



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

ALLAN EWERTON REZENDE EUFLOSINO

**ANÁLISE QUÍMICA DA MADEIRA TRATADA COM CCA - C, DO CARVÃO
VEGETAL E DO LICOR PIROLENHOSO**

JERÔNIMO MONTEIRO – ES

2015

ALLAN EWERTON REZENDE EUFLOSINO

**ANÁLISE QUÍMICA DA MADEIRA TRATADA COM CCA - C, DO CARVÃO
VEGETAL E DO LICOR PIROLENHOSO**

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

Orientador: Prof. D. Sc. Juarez Benigno Paes

Coorientadora: Prof.^a D.Sc. Marina Donária Chaves Arantes.

JERÔNIMO MONTEIRO – ES

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)

(Biblioteca Setorial de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Euflosino, Allan Ewerton Rezende, 1990-

E86a Análise química da madeira tratada com CCA – C, do carvão vegetal e do licor pirolenhoso. / Allan Ewerton Rezende Euflosino. – 2015.

50 f. : il.

Orientador: Juarez Benigno Paes.

Coorientadores: Marina Donária Chaves Arantes.

Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias.

1. Eucalipto. 2. Solução extratora. 3. Carvão. 4. Resíduos.
I. Paes, Juarez Benigno. II. Arantes, Marina Donária Chaves.
III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Agrárias. IV. Título.

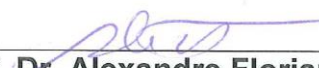
CDU: 630

**ANÁLISE QUÍMICA DA MADEIRA TRATADA COM CCA-C, DO CARVÃO
VEGETAL E DO LICOR PIROLENHOSO**

Allan Ewerton Rezende Euflosino

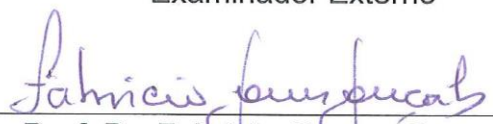
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Florestais na Área de Concentração Ciências Florestais.

Aprovada em 31 de julho de 2015.



Prof. Dr. Alexandre Florian da Costa

UnB
Examinador Externo



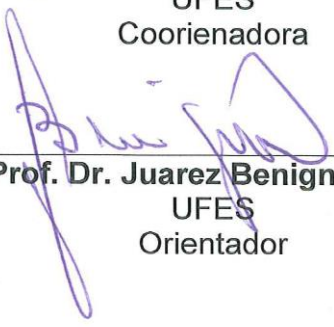
Prof. Dr. Fabricio Gomes Gonçalves

UFES
Examinador Interno



Profª. Dra. Marina Donaria Chaves Arantes

UFES
Coordenadora



Prof. Dr. Juarez Benigno Paes

UFES
Orientador

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que se alinhar com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida.

A minha família, pela paciência nas horas difíceis, e por sempre acreditarem em mim.

A Universidade Federal do Espírito Santo, em especial, ao Programa de Ciências Florestais, pela oportunidade de realização do mestrado, bem como as agências de fomento (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo - FAPES e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES), pela concessão da bolsa, professores e funcionários do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, pelos valiosos conselhos e conhecimento transmitido nestes anos.

Ao Laboratório de Análises de Fertilizantes, Águas, Minérios, Resíduos, Solos e Plantas (LAFARSOL) da Universidade Federal do Espírito Santo, pela realização das leituras de cobre e cromo.

Ao Professor Juarez Benigno Paes, pela orientação, apoio e confiança e à Professora Marina Donária Chaves Arantes, pela confiança, ensinamentos e auxílio na realização desta pesquisa.

Ao Professor Azarias Machado de Andrade por disponibilizar o Laboratório de Papel e Celulose, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) e pela atenção e orientação.

Aos meus amigos de república; Luan, Tiago, Flávio, Mateus pelo agradável convívio. À Larissa Dudeck por toda colaboração no desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus amigos de graduação e pós-graduação: Lairó Feuchard, Jairo Barbieri, Dercílio Júnior, Ana Paula Camâra, Gabrielly Bobadilha, Thaís Pereira, Lucas Amaral, Bruno Coimbra, Leandro Minette, Pedro Nicó, Brunella Rodrigues, Rafael de Oliveira.

Aos meus amigos de Alegre: Ana Carolina Machando, Yara Martins, Milla Santos, Lilian Machado, Rosemberg Candido, Rafaella Ledro, Rosana Sobreira, Henrique Siqueira, Paula Valli, Micaele Salvato e Thaís Pim.

A todos que contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito Obrigado!

RESUMO

EUFLOSINO, Allan Ewerton Rezende. Análise química da madeira tratada com CCA - C, do carvão vegetal e do licor pirolenhoso. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Orientador: Prof. D. Sc. Juarez Benigno Paes. Coorientadora: Prof.^a D. Sc. Marina Donária Chaves Arantes.

A madeira tratada, após o termino de sua vida útil em serviço é descartada, na maioria das vezes, de forma incorreta, pois os resíduos são tóxicos. Medidas para reutilizar ou reciclar este material vem sendo alvo de pesquisas em vários países. Os objetivos da pesquisa foram avaliar a quantidade de arseniato de cobre cromatado - CCA - C em resíduos de madeira tratada e a eficiência da metodologia empregada, a fim de reutilizar a madeira descontaminada. Os resíduos de madeira tratada foram transformados em cavacos com dimensões de 0,50 x 3,0 x 3,0 cm (tangencial x radial x longitudinal), e uma parte destes foi triturada em moinho tipo Willey e a outra carbonizada. O carvão, os subprodutos da carbonização e a madeira na forma de serragem foram avaliados para verificar a quantidade de CCA presente nos mesmos. A serragem e o carvão triturado foram extraídos com soluções de 0,1 mol L⁻¹ dos ácidos sulfúrico e acético e dos hidróxidos de sódio e de potássio, durante duas, quatro e seis horas. O material das extrações foi lavado e a quantidade de CCA - C presente avaliada. Os resultados mostraram que a solução extratora mais eficiente na remoção do CCA da madeira e do carvão foi a de ácido sulfúrico. O tempo de extração de seis horas foi o que obteve melhores resultados. Foi também possível observar que o processo de extração do produto preservativo é mais eficiente quando se utiliza a madeira, do que o carvão e que, durante a carbonização da madeira tratada parte dos óxidos é lançada na atmosfera, uma vez que o líquido pirolenhoso obteve CCA em sua composição. Os resultados obtidos, tanto para madeira, quanto para o carvão não foram suficientes para que os resíduos fossem considerados não perigosos. As madeiras e carvões depois de extraídos e os efluentes resultantes do processo de extração da madeira e do carvão, em sua maioria, foram considerados perigosos, demandando uma maior atenção no seu descarte.

Palavras-chave: Eucalipto, Resíduo, Solução extratora.

ABSTRACT

EUFLOSINO, Allan Ewerton Rezende. Chemical analysis of wood treated with CCA - C, charcoal and pyrolignous. 2015. Dissertation (Master of Forest Science) - Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Advisor: Juarez Benigno Paes. Coadvisor: Marina Donaria Chaves Arantes.

Wood treated, after the end of their service life is ruled out, most often, incorrectly, as waste is toxic. Measures to reuse or recycle this material are research being targeted in several countries. The research objectives were to evaluate the amount of chromated copper arsenate - CCA - C on waste wood treated and the effectiveness of the methodology used in order to reuse the decontaminated wood. The treated wood waste were processed into chips with dimensions of 0.50 x 3.0 x 3.0 cm (tangential x radial x longitudinal), and a part there of was ground in a Wiley mill and other carbonized. Charcoal, by-products of the carbonization and wood in the form of sawdust were assessed to determine the amount of CCA present in them. The sawdust and crushed coal solutions were extracted with 0.1 mol L⁻¹ and the sulfuric acid and the sodium and potassium hydroxides acids, for two, four and six hours. The material of the extractions was washed and the amount of CCA - C present was assessed. The results showed that the most efficient extraction solution to remove the CCA wood and coal was sulfuric acid. The six-hour extraction time was what better results. It was also observed that the process of extraction of the product condom is more efficient when using wood, coal and which, during carbonization of wood treated portion of the oxides is released into the atmosphere, since the pyroligneous liquid obtained CCA in its composition. The results, both for wood as for coal were not enough for that waste is considered non-hazardous. The wood and coals after extracted and waste from the process of extraction of wood and coal, for the most part were considered dangerous, demanding greater attention to your disposal.

Keywords: Eucalypts, Waste, Extraction solution.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo geral.....	2
1.1.2 Objetivos específicos	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Técnicas de preservação de madeiras	3
2.2 Métodos industriais de tratamento da madeira	3
2.2.1 Métodos de célula vazia	4
2.2.2 Método de célula cheia.....	4
2.3 Produtos hidrossolúveis para tratamento de madeiras	5
2.3.1 Arseniato de cobre cromatado - CCA	6
2.3.2 Borato de cobre cromatado - CCB.....	6
2.4 Classificação de resíduos de madeira tratada com CCA	7
2.5 Descarte de resíduos de madeira tratada	8
2.6 Problemas à saúde humana causada pela exposição ao CCA	8
2.7 Processo de pirólise da madeira.....	9
3 METODOLOGIA.....	10
3.1 Coleta e caracterização do material.....	10
3.2 Preparo do resíduo e obtenção das amostras	10
3.3 Determinação da retenção de CCA nas amostras	12
3.4 Extração do produto preservativo das amostras	13
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	15
4.1 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na madeira	15
4.1.1 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na solução extratora	17
4.1.2 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na terceira lavagem	20
4.2 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio no carvão	23
4.2.1 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na solução extratora do carvão.....	25
4.2.2 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na terceira lavagem do carvão	27
4.2.3 Análise química do líquido pirolenhoso.....	30
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	32

REFERÊNCIAS.....	33
APÊNDICES.....	37

1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material utilizado em todo mundo, porém possui algumas desvantagens, como deterioração por radiação, produtos químicos e agentes biológicos. Portanto, alguns métodos foram desenvolvidos com objetivo de impedir o avanço da deterioração da mesma, sendo um deles o tratamento com produtos químicos preservativos, que são substâncias químicas tóxicas para os fungos e organismos xilófagos.

Vários produtos são utilizados para aumentar a durabilidade da madeira, entre eles o mais empregado é o arseniato de cobre cromatado (CCA) (TWBRAZIL, 2008). Entretanto, o uso do CCA foi proibido ou restrito em muitos países, uma vez que proporciona risco de contaminação ambiental e à saúde humana (CHOI, 2012).

Nos Estados Unidos da América, o uso de madeira tratada com CCA para fins residenciais foi proibido desde 2004, por causa da preocupação quanto aos riscos associados à presença de componentes cancerígenos na madeira tratada (TOWNSEND, 2005; ZAGURY, 2008). Porém no Brasil não se encontram restrições na utilização de CCA para proteger a madeira, semelhantes às encontradas naquele país e em alguns países da Europa.

Na literatura são citadas algumas metodologias e tecnologias de disposição de resíduos de madeira tratada, porém grande parte está em fase experimental e suas aplicações dependem de características específicas da madeira e do produto utilizado. Segundo Helsén e Van Den Bulck (2005) na América do Norte quase todos esses resíduos de madeira tratada são enviados para aterros sanitários, enquanto na Europa os resíduos são incinerados. Porém, os metais componentes dos produtos hidrossolúveis fazem parte das cinzas e podem contaminar o solo, o lençol freático e os mananciais.

Segundo a Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ (2014) estima-se que a produção brasileira de madeira tratada alcançou 1,8 milhão de m³ em 2013, tendo como principais produtos os moirões de cerca, postes, cruzetas, dormentes e estruturas para a construção civil. Portanto, realizar a descontaminação química da madeira tratada, ao final de sua vida útil, é um fator importante para reduzir o impacto ambiental. Desta forma, realizar a remoção dos metais pesados empregados na formulação dos produtos hidrossolúveis e a reutilização da madeira

são necessários em termos de segurança ambiental e da saúde humana (CHANG et al., 2013).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Investigar a viabilidade da extração dos ingredientes ativos (i.a.) presentes na formulação do produto químico arseniato de cobre cromatado (CCA - C) para a reutilização da madeira tratada.

1.1.2 Objetivos específicos

- Quantificar a presença dos metais pesados componentes da formulação química do CCA - C no interior da madeira tratada, carvão e dos subprodutos da carbonização proveniente da mesma;
- Avaliar a eficiência do uso dos ácidos sulfúrico e acético, hidróxido de sódio e de potássio, para extração dos i.a. do CCA - C presentes na madeira e carvão;
- Determinar a quantidade dos i.a. existentes na solução extratora e águas de lavagem; e
- Verificar a eficácia da metodologia empregada para detoxificar a madeira tratada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Técnicas de preservação de madeiras

Segundo Cavalcante (1983), preservação de madeiras é o conjunto de produtos, métodos, técnicas e pesquisas destinadas a prolongar a vida útil do material, podendo ser dividida em preservação natural, indireta, biológica e química.

Preservação natural é a utilização da madeira de forma a evitar a ação dos agentes deterioradores, protegendo-a do contato com o solo e das fontes de umidade. A preservação indireta refere-se a cuidados a serem tomados no local onde a madeira será utilizada, como por exemplo, tratamento químico do solo; enquanto o controle biológico é o uso de organismos vivos ou agentes naturais na prevenção e controle do ataque de organismos xilófagos (AMARAL, 2012).

Já a preservação química consiste na introdução de produtos químicos dentro da estrutura da madeira, visando torná-la tóxica aos organismos que a utilizam como fonte de alimento (MORAES, 1996). Outro método é a modificação térmica da madeira, a qual tem por objetivo torná-la menos higroscópica e, assim reduzir sua suscetibilidade a organismos xilófagos (BATISTA, 2012).

O tratamento preservativo pode ser realizado de forma industrial e não industrial, sendo o primeiro o mais eficiente em razão da melhor distribuição e penetração do preservativo no interior madeira tratada. Os tratamentos industriais são classificados em processos de célula cheia e de célula vazia, em função da maneira pela qual é realizada a impregnação do preservativo no interior da madeira (HUNT; GARRAT, 1967). Já os processos não industriais abrangem diversas técnicas como o pincelamento, aspersão ou pulverização, imersão rápida ou prolongada, banho quente-frio e capilaridade ou substituição de seiva (AMARAL, 2012).

2.2 Métodos industriais de tratamento da madeira

Segundo Santini (1988) os métodos industriais de preservação da madeira compreendem os de célula vazia e célula cheia. A diferença entre eles é que no primeiro não é aplicado um vácuo inicial, portanto o preservativo é injetado na madeira sem a retirada do ar do interior das células, o que implica em uma

compressão do ar dentro da madeira durante o período de pressão e uma menor retenção do produto químico ao término do processo de tratamento da madeira.

2.2.1 Métodos de célula vazia

Os métodos de célula vazia compreendem os de Lowry e Rüeping. No processo Lowry, injeta-se o preservativo junto com o ar já existente na madeira e no Rüeping, consiste na compressão inicial do ar existente na madeira até uma pressão de 4,5 a 5,0 kgf cm⁻², sendo o preservativo introduzido na autoclave, sem que haja queda da pressão. Posteriormente o produto é pressionado para o interior da madeira (LEPAGE et al, 1986).

Segundo os mesmos autores, em ambos os processos, ao fim do ciclo, o ar inicialmente pressurizado no interior da madeira chega a expulsar até dois terços do volume do preservativo absorvido.

2.2.2 Método de célula cheia

De acordo Lepage et al. (1986), existem vários processos conhecidos como célula cheia, como o processo Bethell, que foi desenvolvido por John Bethell em 1838, Burnett patenteado também em 1838 e o Boulton.

O processo de Bethell inicia pelo carregamento da autoclave, em seguida é aplicado um vácuo inicial visando extrair parte do ar das camadas superficiais da madeira, com o objetivo de facilitar a entrada do preservativo, após esse período, aproveita-se o vácuo existente no interior da autoclave para admissão do produto químico. Logo que o nível de solução na autoclave é completado inicia-se o tempo de pressão até que toda a madeira tenha absorvido quantidade suficiente do preservativo. Após esse tempo de pressão a solução preservativa é retirada e a madeira passa por um vácuo final de curta duração para a retirada do excesso de preservativo sobre a superfície da madeira (LEPAGE, 1986).

O método de Burnett segue os mesmos passos do processo Bethell, a única diferença entre eles é que neste é utilizado preservativo hidrossolúvel à temperatura ambiente. No processo Boulton se aplica o vácuo inicial com a madeira imersa na solução preservativa mantida entre 80 e 100°C para evaporação da água e posterior

impregnação da madeira. As demais etapas do processo são semelhantes ao método de Bethell (SANTINI, 1988).

Atualmente o processo de preservação mais utilizado pelas empresas é o Burnett. Segundo Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente - ABIMCI (2004), no tratamento da madeira por este processo, aplica-se um vácuo inicial de pelo menos 560 mmHg, por um período mínimo de 30 minutos; preenchimento total da autoclave com a solução preservativa sem aliviar o vácuo; aplicação da pressão de preservação, de 12 kgf cm⁻², com duração de aproximadamente duas horas; retirada da pressão e retorno da solução para o tanque de armazenamento; e aplicação de um vácuo final, durante o tempo necessário para que seja retirado excesso do produto da superfície da madeira, (10 a 15 minutos).

2.3 Produtos hidrossolúveis para tratamento de madeiras

Segundo Wilkinson (1979) para que um produto químico possa ser considerado um preservativo de madeira ele deve possuir algumas características essenciais como, baixa toxicidade às pessoas, animais e plantas e eficiência na proteção da madeira contra o ataque de organismos xilófagos.

Os diferentes produtos preservativos são classificados de acordo com sua solubilização, que pode ser em solvente orgânico ou em água, sendo assim chamados de oleossolúveis ou hidrossolúveis, respectivamente (MENDES; ALVES, 1988).

De acordo com Santini (1988), preservativos hidrossolúveis são aqueles que utilizam água como diluente, sendo constituídos, principalmente, de sais de íons metálicos e não-metálicos e incluem na sua formulação substâncias químicas, como arsênio, cromo, boro, cobre, zinco e flúor. Os preservativos hidrossolúveis são empregados na forma de mistura, ou seja, mais de uma substância química, visando melhorar sua fixação, proteger a madeira contra um maior número de agentes xilófagos e reduzir os efeitos corrosivos a metais.

Os produtos hidrossolúveis são os mais utilizados em decorrência da facilidade de transporte, custos e de operação nas indústrias de preservação de madeira (AMARAL, 2012), uma vez que, os produtos oleossolúveis necessitam de temperaturas mais elevadas ou de diluentes químicos para sua aplicação na

madeira. Dentre os produtos hidrossolúveis, o CCA e borato de cobre cromatado - CCB são os mais utilizados no Brasil e em vários outros países.

2.3.1 Arseniato de cobre cromatado - CCA

O CCA foi desenvolvido no início da década de 1930 e rapidamente se tornou um dos preservativos de madeira mais utilizados no mundo. No Brasil, trata-se de um produto usado exclusivamente sob pressão pelas usinas de preservação de madeiras (AMARAL, 2012).

Os ingredientes ativos do CCA são o CrO_3 (trióxido ou óxido de cromo), o CuO (óxido de cobre) e o As_2O_5 (pentóxido de diarsênio). Ao longo dos anos, as porcentagens desses ingredientes foram alteradas, resultando em três formulações básicas normatizadas e disponíveis no mercado, como o tipo A, o tipo B e o tipo C. Porém, apenas o CCA tipo C é registrado e liberado para comercialização na maioria dos países, incluindo o Brasil por possuir maior resistência à lixiviação e melhor desempenho no campo (LEPAGE, 1986).

Na formulação do CCA-C, cromo, cobre e arsênio estão presentes nas proporções de 47,5%, 18,5% e 34%, respectivamente, expressos como óxidos. Na prática, o cobre protege contra fungos, o arsênio oferece proteção suplementar contra fungos tolerantes e a insetos. Já o cromo tem a função de fixar o cobre e o arsênio na madeira, reduzindo o poder corrosivo do cobre e diminuindo a lixiviação do produto na madeira tratada (FREEMAN; MCINTYRE, 2008).

O emprego do arseniato de cobre cromatado (CCA) vem sendo criticado por representar perigo à saúde, por causa dos possíveis perigos pela exposição ao arsênio, e por não tratar com eficiência madeiras que possuam baixa permeabilidade, por ser rapidamente absorvido (LEPAGE, 1986). Por causa de sua rápida fixação na madeira e toxidez, o CCA não é recomendado para o método de substituição de seiva (WEHR, 1985).

2.3.2 Borato de cobre cromatado - CCB

Com objetivo de tentar resolver o problema da toxidez do arsênio presente no CCA, foi comercializado na Alemanha, no início dos anos 1960, o preservativo CCB, obtido pela substituição do arsênio pelo boro (B) em sua composição. No entanto,

este produto possui como desvantagens maior lixiviação e menor eficiência à proteção contra insetos (MORESCHI,1985).

No Brasil o CCB é utilizado no tratamento de moirões, sendo especialmente empregado para tratamentos caseiros, embora também seja utilizado em autoclaves. Porém é levantada uma dúvida quanto sua lixiviação e sua eficiência contra insetos, principalmente a longos prazos (LEPAGE, 1986).

2.4 Classificação de resíduos de madeira tratada com CCA

Quanto à classificação de resíduos de madeira tratada, são diversas as divergências encontradas. Em alguns países esses resíduos recebem a classificação de perigosos, portanto a sua disposição final segue legislação rigorosa (HELSEN; Van Den BULCK, 2005). Porém outros países, entre eles o Brasil, estes tipos de resíduos não despertam a atenção adequada por parte das autoridades fitossanitárias e são tratados da mesma forma que os demais resíduos sólidos.

A norma que regulamenta este tipo de resíduo no Brasil é a Norma Brasileira Regulamentadora - NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnica – ABNT (2004) e segundo a mesma, apenas os efluentes líquidos e resíduos originados do processo de preservação da madeira provenientes de usinas que utilizam preservativos inorgânicos contendo Arsênio (As) ou Cromo (Cr) são classificados como resíduos perigosos (FERRARINI, 2012).

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

Para ser classificado como resíduo perigoso classe I, o mesmo deve apresentar características comprovadas de periculosidade, inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade, ou ainda, constar em anexos específicos da norma citada.

Para ser considerado resíduo classe II A - não inerte, ele 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 (NBR 10004, ABNT, 2004).

2.5 Descarte de resíduos de madeira tratada

Apesar da madeira ser um material proveniente de fonte renovável, a mesma pode também ser um tipo de resíduo prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, pois mesmo sendo um material biodegradável, resíduos de madeira podem conter produtos voláteis com fenóis e preservativos químicos como os fungicidas, pesticidas e inseticidas (MCMAHON et al., 2009).

Na maioria dos países, o resíduo de madeira tratada quando descartado é triturado e utilizado como fonte de energia, matéria-prima para confecção de painéis e principalmente depositados em aterros sanitários.

No entanto, é necessário ter muito cuidado com a poluição ambiental, na reutilização e tratamento de resíduos de madeira tratada, em decorrência das substâncias químicas que o resíduo pode conter; e também com a contaminação dos solos e das águas subterrâneas, causada pela infiltração de substâncias perigosas presentes no resíduo, pois a maioria dos aterros sanitários não possui impermeabilização. Dessa forma, os agentes reguladores e a indústria de resíduos sólidos continuam pesquisando as melhores práticas de gestão para os resíduos de madeira tratada (TOWNSEND et al., 2003, MCMAHON et al., 2009).

Assim a descontaminação química da madeira tratada com CCA e CCB ao término de sua vida útil, torna-se uma alternativa necessária para reduzir o impacto ambiental. Desse modo, a recuperação completa ou tratamento desses metais pesados a partir dos resíduos de madeira torna-se necessária em termos de segurança ambiental e da saúde humana (CHANG et al., 2013).

2.6 Problemas à saúde humana causada pela exposição ao CCA

Diversos países têm restringido o uso do CCA, em razão da preocupação de que este possa causar efeitos adversos à saúde das pessoas e ao ambiente. A

principal preocupação é quanto à lixiviação e consequente exposição ao arsênio (AMARAL, 2012).

De acordo com Vidor (2003), alguns problemas ocasionados pela manipulação inadequada do CCA são:

- Danos à pele, olhos e mucosas, em decorrência da 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 tóxica, causando gastroenterite, dor no esôfago e estômago além de oligúria ou anúria; e
- A inalação, por ser irritante, e a exposição aguda poderão resultar em pneumonite química.

2.7 Processo de pirólise da madeira

A pirólise (carbonização) da madeira é um processo que ocorre em temperaturas acima de 270°C, na ausência ou na presença de quantidades controladas de oxigênio atmosférico, tendo como produto final o carvão vegetal, que é considerado uma fonte secundária de energia produzida no processo (TRUGILHO; SILVA, 2004).

A carbonização é descrita em termos de “reações primárias e secundárias”. As reações primárias são conversões dos componentes principais da madeira em produtos incluindo gases, líquido (alcatrão) e carvão (sólido) (SYRED et al., 2006). O alcatrão pode ser separado por decantação para originar uma fração líquida (ácido pirolenhoso) e uma fração pesada (óleo insolúvel) que correspondem, respectivamente, a 35 e 7% da massa inicial da madeira (ANTAL; GRØNLI, 2003). Por meio de reações secundárias, os fenóis (gases) são condensados e recuperados dando origem ao creosoto vegetal ou bio-óleo, que pode ser empregado para o tratamento da madeira, ficando como resíduo na retorta o piche (PAES, 1997).

3 METODOLOGIA

3.1 Coleta e caracterização do material

Os resíduos de madeira tratada utilizados foram oriundos da espécie *Eucalyptus torelliana*, provenientes da Empresa Ambiental Madeiras, localizada no município de Pinheiros, norte do Espírito Santo.

Para o tratamento da madeira foi utilizada uma solução de 2% de i.a. de arseniato de cobre cromatado - CCA tipo C, que contém uma proporção equivalente a 47,5% de CrO_3 , 18,5% de CuO e 34% de As_2O_5 , conforme a Norma Brasileira Regulamentadora - NBR 8456 da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (1984).

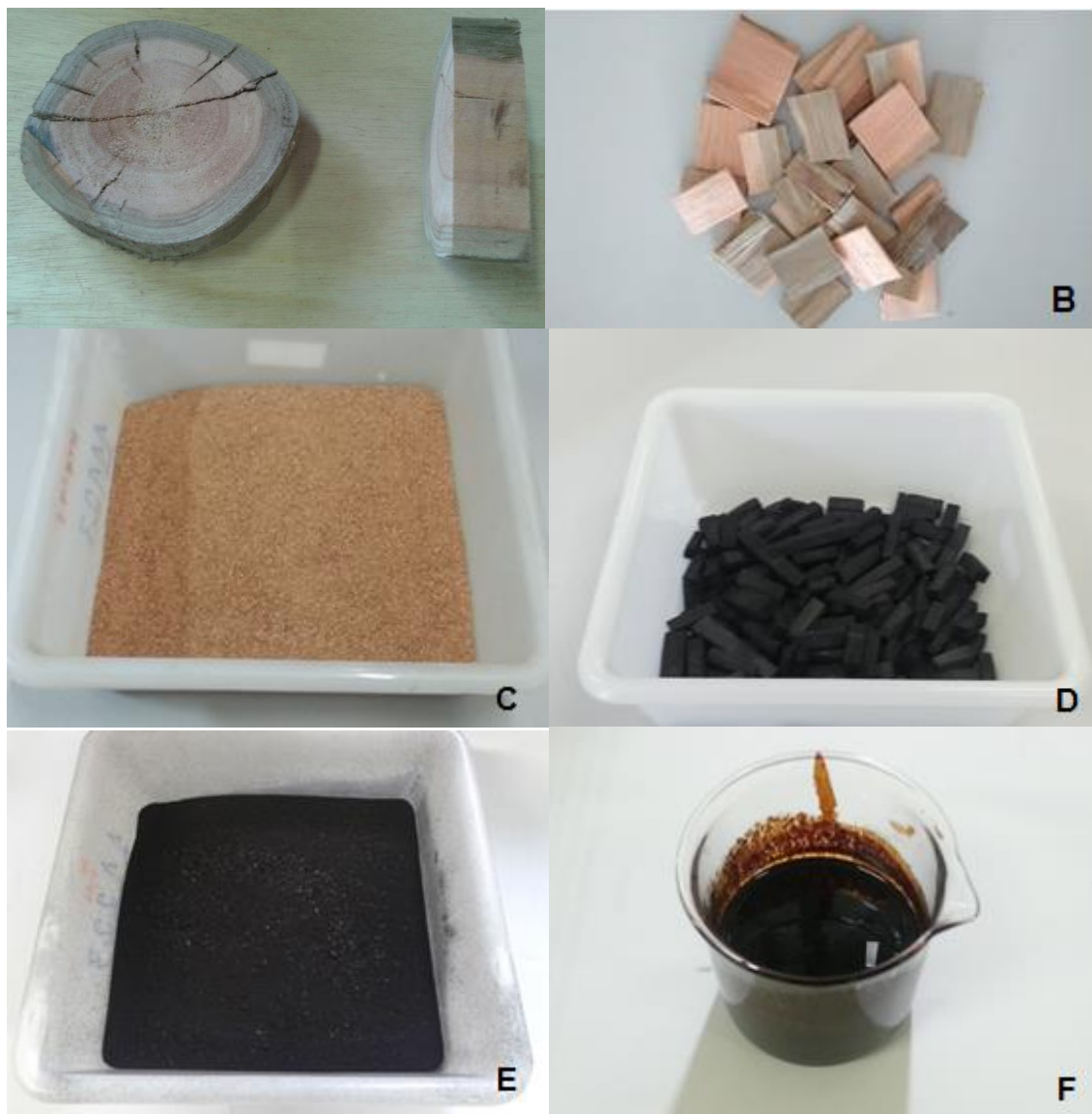
3.2 Preparo do resíduo e obtenção das amostras

O material proveniente das partes descartadas dos moirões (resíduos) foi seccionado em discos de 3,0 cm de espessura (Figura 1A) e posteriormente em cavacos 0,50 x 3,0 x 3,0 cm (Figura 1B), tangencial x radial x longitudinal. Os cavacos obtidos foram homogeneizados e divididos em duas porções. Uma delas foi carbonizada, em um cadinho metálico com diâmetro de 14 cm e comprimento de 20 cm, aquecido em forno elétrico (mufla). O cadinho foi inserido em uma mufla com temperatura em torno de 100 °C e o processo foi concluído quando a temperatura da mesma atingiu 300 °C. Tal procedimento foi realizado no Laboratório de Papel e Celulose do Instituto de Florestas da UFRRJ e teve duração aproximada de 33 min com um ritmo de aquecimento de 6 °C min⁻¹.

Foram carbonizados em média 100g de cavacos em cada carbonização, com um rendimento gravimétrico de 25% aproximadamente, em um tempo total de 1h e 3 minutos, uma vez que o cadinho demorou aproximadamente 30 min para resfriar. Os carvões produzidos foram triturados utilizando um gral e pistilo de porcelana, originando em partículas finas de carvão, as quais foram homogeneizadas e coletadas amostras para a extração do CCA.

Durante a carbonização, os subprodutos obtidos foram recuperados, conforme descrito por Paes et al. (2012), e o líquido pirolenhoso foi analisado para avaliar a presença de óxido de cobre, cromo e arsênio no mesmo.

Figura 1. Discos obtidos dos moirões tratados (A), cavacos provenientes dos discos (B), serragem (C) e carvão (D) dos cavacos, carvão triturado (E) e licor pirolenhoso (F).



A análise do líquido pirolenhoso foi realizada de duas formas. No primeiro caso, o mesmo foi homogeneizado e retiradas seis alíquotas de 5 mL para análise (posição 1). Após a retirada destas alíquotas o restante do líquido foi deixado em repouso para decantação das partículas sólidas, das quais foram retiradas três alíquotas da parte superior (posição 2) e três na parte inferior (posição 3). Após isto foram seguidos os procedimentos descritos no item 3.3.

A outra porção de cavacos foi reduzida a dimensões menores, em moinho tipo Willey. Posteriormente, para a obtenção de serragem de menor granulometria, com emprego da malha existente no moinho utilizado.

3.3 Determinação da retenção de CCA nas amostras

Para a determinação do CCA - C nas amostras foram utilizadas três repetições de cada produto (madeira na forma de serragem e carvão) e para o líquido pirolenhoso, as repetições já citadas anteriormente. As amostras de madeira e carvão foram digeridas, seguindo a metodologia descrita por Wischer (1976), citada por Paes (1991). Esta metodologia consiste na determinação do volume ou densidade das amostras e incineração para obtenção das cinzas e sais metálicos, a 500 - 550 °C, para tanto foram utilizadas 2,5 g de serragem, 0,5 g de carvão e 5 mL de líquido pirolenhoso.

Para a determinação dos constituintes químicos do CCA - C, as cinzas obtidas na incineração foram digeridas pela adição de 3 mL da mistura dos ácidos sulfúrico, perclórico e nítrico, todos concentrados, nas proporções de 7:2:1, respectivamente.

A digestão foi obtida por meio do aquecimento da mistura dos ácidos e cinzas, em chapas aquecidas, até a mistura ficar límpida. As soluções ácidas obtidas foram diluídas com água destilada a volumes fixos de 50 mL e armazenadas em frascos plásticos, e os sais presentes nas amostras foram quantificados por meio de espectrofotometria de absorção atômica.

A leitura das amostras diluídas foi constituída de duas etapas. A primeira foi a realização da leitura dos elementos cobre e cromo no Laboratório de Análises de Fertilizantes, Águas, Minérios, Resíduos, Solos e Plantas (LAFARSOL) da Universidade Federal do Espírito Santo e a segunda no Laboratório de Espectrometria Atômica, do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, para o arsênio.

Com os valores obtidos pela espectrofotometria e com o volume das amostras, a retenção foi determinada de acordo com a Equação 1, Paes (1991).

$$R = \frac{F \times L \times Fd \times 10^{-3}}{V} \quad (1)$$

em que:

R = Retenção do elemento na amostra (kg i.a.m⁻³);

F = Fator estequiométrico empregado para transformação dos elementos químicos para óxidos (cobre $\times 1,2518 = \text{CuO}$; cromo $\times 1,9230 = \text{CrO}_3$; arsênio $\times 1,534 = \text{As}_2\text{O}_5$);

L = Leitura obtida no espectrofotômetro (mg L^{-1});

Fd = Fator de diluição necessário par as leituras no espectrofotômetro; e

V = Volume das amostras utilizadas nas análises (cm^3).

3.4 Extração do produto preservativo das amostras

Para extração do produto preservativo das amostras de serragem foram utilizadas 50 g de material e 500 mL de extrator. Os extratores foram soluções dos ácidos sulfúrico ou acético e hidróxidos de sódio ou potássio, todas a 0,1 molar, as quais foram dispostas em balão de fundo chato de 2.000 mL. O mesmo procedimento foi realizado para o carvão, porém para este caso, foram utilizados 20 g de material e 200 mL de extrator.

Para evitar perdas dos elementos por volatilização e a formação de pressão, a cada frasco, foi acoplado um condensador tipo bola de 60 cm de comprimento. O sistema foi aquecido à temperatura de 70 - 80 °C, em chapa de aquecimento com agitação magnética por um período de 2, 4 e 6 horas. Ao final deste período as misturas resultantes foram filtradas em tecido *silk screen*, disposto em funil de Büchner com dimensões internas de 12,0 cm de diâmetro e 4,0 cm de altura.

Após a filtragem, a serragem extraída foi submetida a três lavagens, ao serem empregados 500 mL de água destilada a temperatura de ebulição em cada uma delas. Para a lavagem do carvão foram empregadas 200 mL de água destilada. As soluções obtidas foram analisadas quanto aos teores de cobre, cromo e arsênico, com o intuito da recuperação dos reagentes ou o descarte dos mesmos em níveis aceitáveis conforme legislação pertinente.

Espera-se que após estas operações as quantidades remanescentes dos ingredientes ativos no material, sejam inferiores aos limites estabelecidos pela norma de classificação de resíduos sólidos, NBR 10004, ABNT (2004), para isso, após o processo de extração, o material resultante foi analisado conforme descrito no item 3.3.

3.5 Avaliação estatística dos resultados

Para avaliação dos resultados da extração do CCA-C na madeira e no carvão foi empregado um delineamento inteiramente casualizado com arranjo fatorial (4 x 3) sendo analisados os seguintes fatores: extratores, com quatro níveis (H_2SO_4 ; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$; NaOH e KOH); tempo de extração, com três níveis (2, 4 e 6 h), com 3 repetições para cada situação.

Para a avaliação dos resultados do líquido pirolenhoso foi empregado um delineamento inteiramente causalizado, em que foram analisadas três posições na amostra (homogêneo, parte superior e inferior) com seis e três repetições, respectivamente. Para a comparação das médias dos fatores e posições avaliados como significativos pelo teste F ($p \leq 0,05$) aplicou-se o teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na madeira

Foram observados valores de retenções significativos para tempo de extração e soluções extratoras para o CCA, CrO_3 e CuO e interação significativa entre esses fatores apenas para o As_2O_5 (Apêndice A, Tabela 1A).

Observa-se na Tabela 1 que o melhor resultado para a extração do CCA e dos óxidos de cromo e cobre foi obtido com o ácido sulfúrico, já que a menor média implica no melhor resultado, uma vez que a retenção corresponde à quantidade de ingrediente ativo que permaneceu na madeira após a extração.

Tabela 1. Valores médios da retenção do CCA e dos óxidos de cobre e cromo para as soluções extratoras e tempos utilizados.

Solução extratora	Retenção (kg i.a.m^{-3})		
	CCA - C	Cromo	Cobre
H_2SO_4	0,3163 D	0,2161 C	0,0127 D
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	2,0980 C	1,4918 B	0,3288 C
NaOH	2,5993 B	1,9393 A	0,3754 B
KOH	2,8368 A	2,0527 A	0,4254 A
Tempo (h)	Retenção (kg i.a.m^{-3})		
	CCA - C	Cromo	Cobre
2	2,1073 A	1,5101 A	0,3129 A
4	1,9837 A	1,4587 AB	0,2835 B
6	1,7969 B	1,3062 B	0,2604 B

As médias seguidas por uma mesma letra, em cada seção, não diferem entre si (Tukey; $p > 0,05$).

No caso do CCA - C foi observada diferença significativa entre as quatro soluções utilizadas, tendo o ácido sulfúrico retirado aproximadamente 92% do produto preservativo da madeira, já que a retenção obtida na testemunha (madeira não extraída) foi de $3,64 \text{ kg i.a.m}^{-3}$. As demais soluções não foram eficientes na remoção do CCA - C, ficando nas amostras extraídas uma retenção acima de $2,00 \text{ kg i.a.m}^{-3}$, indicando que a madeira ainda continua sendo um resíduo perigoso, uma vez que a quantidade de produto remanescente na mesma ainda foi grande. Para o CuO houve diferença estatística entre todas as soluções utilizadas e para o CrO_3 as

médias dos hidróxidos foram semelhantes entre si e diferentes em relação aos ácidos.

Ao avaliar as concentrações de cobre e cromo na madeira extraída, os maiores resultados foram de 1,41 e 2,22 mg L⁻¹, respectivamente. Ao comparar esses valores com os limites estabelecidos pela NBR 10004, ABNT (2004) para estes elementos, que é de 2 e 5 mg L⁻¹, respectivamente, nota-se que as serragens obtidas após o processo extração do produto preservativo podem ser consideradas um resíduo não perigoso, quando avaliadas somente as concentrações destes elementos químicos.

Ao considerar a influência do tempo de extração na quantidade de CCA - C retirado da madeira (Tabela 1) é possível notar que o melhor tempo foi o de seis horas, porém sem diferença significativa daquelas obtidas pelo tempo de extração de quatro horas para os óxidos de cromo e cobre. Desta forma, caso a pretensão fosse somente a retirada de cobre e cromo da madeira (CCB) não seria necessária a utilização de seis horas de extração, uma vez que, em quatro horas retirou-se uma quantidade de cobre e cromo semelhante a obtida para o tempo máximo de extração considerado.

Observa-se na Tabela 2 que a solução que retirou uma maior quantidade de As₂O₅ foi a de ácido sulfúrico para todos os tempos testados. Para esta solução não houve diferença estatística entre os tempos de extração. Para as demais soluções extratoras, o tempo de duas horas retirou uma menor quantidade de óxido. Dentre as soluções extratoras testadas, a de hidróxido de potássio obteve as piores médias, sendo estatisticamente diferente das demais.

Tabela 2. Valores médios da retenção do As₂O₅ para solução extratora e tempos utilizados.

Solução extratora	Retenção (kg i.a.m ⁻³) de arsênio / Tempo (h)		
	2	4	6
H ₂ SO ₄	0,0910 Ca	0,0864 Ca	0,0849 Ca
C ₂ H ₄ O ₂	0,3232 Ba	0,2736 Bb	0,2357 Bb
NaOH	0,3336 Ba	0,2605 Bb	0,2597 Bb
KOH	0,3892 Aa	0,3457 Ab	0,3410 Ab

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma coluna, e minúscula dentro de uma linha, não diferem entre si (Tukey; p > 0,05).

Os resultados encontrados por Ferrarini (2012), para o ácido sulfúrico com mesma concentração na solução extratora e metodologia semelhante à utilizada neste trabalho, porém com um tempo de extração de trinta horas, também classificou o resíduo como sendo perigoso. O mesmo autor obteve uma remoção de cobre, cromo e arsênio superiores aos obtidos nesta pesquisa. O que evidencia que o tempo de extração é relevante na quantidade de produto preservativo retirado da madeira. Mesmo assim, a quantidade de arsênio removida ficou abaixo da estipulada pela NBR 10004, ABNT (2004).

Kartal (2003) ao utilizar extração com ácido etileno-diamino-tetracético (EDTA) em diversas concentrações e tempos obteve resultados de extração de cobre, cromo e arsênio equivalentes a 93; 36 e 38% respectivamente, sendo o resíduo também considerado perigoso em decorrência das quantidades remanescentes de cromo e arsênio.

Clausen e Kenealy (2004) ao utilizar extração com ácido oxálico em lascas, flocos e partículas de madeira por um período de dezoito horas, seguida pelo processo de biolixiviação, obtiveram que os melhores resultados da extração foram nos flocos de madeira, retirando 83% do cobre, 86% do cromo e 95% do arsênio, resultados estes superiores aos obtidos nesta pesquisa. Portanto, evidencia que o tamanho da partícula é importante na quantidade de produto preservativo retirado da madeira.

Como a madeira, mesmo após o processo de extração do produto preservativo ainda foi considerada um resíduo perigoso de acordo com os limites estabelecidos pela norma, oferecendo risco de contaminação do ambiente e à saúde humana, a mesma deve ser descartada em aterros industriais com proteção adequada para que não haja contaminação do solo, lençóis freáticos e mananciais ou devem ser incinerados em fornos com equipamentos de recuperação dos subprodutos da carbonização e as cinzas e subprodutos obtidos terem destinação adequada.

4.1.1 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na solução extratora

Para as quantidades do CCA - C, cobre e cromo existentes nas soluções extratoras, tiveram efeitos significativos apenas a solução extratora utilizada na extração. No entanto, para o arsênio a interação entre solução extratora e tempo de

extração foi significativa (Apêndice A, Tabela 2 A). A necessidade em avaliar a concentração de CCA - C presente nas soluções extratoras e na terceira lavagem foi decorrente da necessidade do descarte dessas soluções.

Observa-se na Tabela 3, que os maiores valores de concentração (retenção) do CCA - C e óxidos de cobre e cromo nas soluções extratoras foram obtidos na solução de ácido sulfúrico, sendo este resultado esperado, já que este ácido proporcionou melhores resultados de extração dos componentes do CCA - C da madeira tratada. Porém quanto maior a quantidade de CCA - C presente na solução maior deve ser o cuidado com o seu descarte, devendo a mesma ser evaporada e os óxidos e os reagentes empregados recuperados.

Tabela 3. Valores médios da retenção do CCA - C e dos óxidos de cobre e cromo nas soluções extratoras utilizadas.

Solução extratora	Retenção (kg i.a.m ⁻³)		
	CCA - C	Cobre	Cromo
H ₂ SO ₄	3,9151 A	0,7411 A	2,2310 A
C ₂ H ₄ O ₂	2,2884 B	0,4663 B	1,0200 B
NaOH	2,2219 BC	0,2904 C	1,0864 B
KOH	2,0406 C	0,2475 C	1,0076 B

As médias seguidas por uma mesma letra, em cada seção, não diferem entre si (Tukey; p > 0,05).

O segundo maior valor de concentração de CCA - C foi encontrado na solução de ácido acético, porém não diferiu estatisticamente do resultado obtido para o hidróxido de sódio, que por sua vez não diferiu do hidróxido de potássio. Para o cromo, o hidróxido de sódio obteve o segundo maior valor, porém não diferiu estatisticamente do ácido acético e do hidróxido de potássio.

Assim como no CCA, no óxido de cobre o segundo maior valor foi obtido na solução de ácido acético, que diferiu estatisticamente das demais soluções utilizadas.

De acordo com a NBR 10004, ABNT (2004) a concentração de cromo que pode estar contido em um resíduo para que a mesmo não seja considerado perigoso é de 5,0 mg L⁻¹. Como o maior valor de concentração deste elemento na solução foi de 2,2310 kg i.a.m⁻³, obtido para o ácido sulfúrico, que equivale a uma concentração de cromo de 1,9259 mg L⁻¹, assim pode se afirmar que os resíduos são

considerados não perigosos, já que não ultrapassaram os limites estabelecidos pela norma citada.

Segundo a mesma norma, o limite para o cobre é de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, e como a maior retenção para este elemento foi de $0,7411 \text{ kg i.a.m}^{-3}$, no ácido sulfúrico, que equivale a uma concentração de $0,9828 \text{ mg L}^{-1}$, portanto não ultrapassou o limite estabelecido, sendo assim, as soluções extratoras podem ser consideradas um resíduo não perigoso, e estas podem ser descartadas no meio ambiente sem que haja risco ao mesmo ou à saúde humana.

Na solução de ácido sulfúrico foram encontradas as maiores concentrações (retenções) de arsênio para o tempo de 2 h de extração. Para o tempo de 4 h não houve diferença entre a quantidade encontrada nas soluções de ácido sulfúrico, acético e hidróxido de sódio e para de 6 h, as quantidades retiradas pelas soluções de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio foram semelhantes (Tabela 4).

Tabela 4. Valores médios da retenção do As_2O_5 para solução extratora e tempos utilizados.

Solução extratora	Retenção (kg i.a.m^{-3}) de arsênio / Tempo (h)		
	2	4	6
H_2SO_4	0,9010 Aa	0,9489 Aa	0,9788 Aa
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	0,7295 Bb	0,8225 ABa	0,8541 Ba
NaOH	0,8036 Ba	0,8595 ABa	0,8722 Aba
KOH	0,7297 Bb	0,7945 Bab	0,8356 Ba

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma coluna, e minúscula dentro de uma linha, não diferem entre si (Tukey; $p > 0,05$).

Para a quantidade de arsênio encontrada na solução de ácido acético e de hidróxido de potássio, o tempo de extração proporcionou diferença significativa. Para a solução de ácido acético o tempo de extração de 2 h proporcionou a menor média entre os três tempos avaliados. Já para a de hidróxido de potássio a diferença significativa ocorreu entre os tempos de duas e seis horas. O tempo de extração não teve efeito significativo na quantidade de arsênio extraída pelas demais soluções.

Para o arsênio, segundo a NBR 10004, ABNT (2004) o limite de concentração em resíduo tóxico para que o mesmo não seja considerado perigoso é de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. Ao observar os valores da Tabela 4, nota-se que a menor retenção foi obtida no ácido acético no tempo de duas horas, que obteve um valor de $0,7295 \text{ kg i.a.m}^{-3}$, que equivale a concentração de $78,95 \text{ mg L}^{-1}$ de arsênio na amostra, ultrapassando

portanto o limite estabelecido pela norma. Portanto, todas as soluções extratoras devem ser consideradas resíduos perigosos, não podendo serem descartadas no ambiente, sob o risco de contaminação do solo, lençóis freáticos e mananciais.

4.1.2 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na terceira lavagem

No caso do CCA e do óxido de cromo a interação entre solução extratora e tempo foi significativa. Para o óxido de cobre a interação foi não significativa, mas os efeitos da solução extratora e do tempo foram significativos e para o óxido de arsênio somente o efeito da solução extratora foi significativo (Apêndice A, Tabela 3 A).

Observa-se (Tabela 5) que o tempo de extração proporcionou médias diferentes apenas para a solução extratora de ácido sulfúrico. Neste caso, para o tempo de 2 horas foi observado uma quantidade menor de produto contidos da terceira lavagem quando comparado com o tempo de 6 horas.

Dentre as soluções extratoras utilizadas na remoção do CCA - C, foi observado que para o tempo de 2h, na solução de ácido acético continha uma maior concentração do produto quando comparado com a solução de ácido sulfúrico. Para as demais soluções (NaOH e KOH) observou-se um comportamento intermediário entre as médias das concentrações. Para os tempos de 4 e 6 horas não foram observadas diferença entre as médias para nenhuma das soluções extratoras utilizadas.

Para o óxido de cromo, foi observado que o tempo de extração de 6 h, utilizando o ácido sulfúrico continha a maior concentração desse elemento em relação aos demais tempos de extração. Para a solução de ácido acético, o tempo de 2h proporcionou uma menor concentração de cromo quando comparado ao de 6h. Para as demais soluções, não foi observada diferença na concentração do produto, na água da terceira lavagem, entre os tempos de extração utilizados.

Com relação à concentração de óxido de cromo, a solução da terceira lavagem de hidróxido de sódio, para o tempo de 2h, continha uma maior concentração do elemento cromo quando comparada com a de ácido sulfúrico. Para os demais casos ($C_2H_4O_2$ e KOH), observaram-se valores intermediários entre as concentrações contidas nas soluções citadas. Para o tempo de 6h, as soluções de hidróxidos continham quantidades semelhantes desse elemento, sendo inferior à

detectada para a solução de ácido sulfúrico. No entanto, para o tempo de 4h, não se observou diferenças nas concentrações desse elemento cromo nas soluções de lavagem.

Tabela 5. Valores médios da retenção do CCA - C e do óxido de cromo para as quatro soluções extratoras e para os três tempos utilizados.

Tempo (h)	Solução extratora / Retenção (kg i.a.m ⁻³) do CCA			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	0,0189 Bb	0,0448 Aa	0,0232 Aab	0,0281 Aab
4	0,0342 ABa	0,0471 Aa	0,0319 Aa	0,0363 Aa
6	0,0434 Aa	0,0480 Aa	0,0328 Aa	0,0464 Aa

Tempo (h)	Solução extratora / Retenção (kg i.a.m ⁻³) do Cromo			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	0,0056 Bb	0,0080 Bab	0,0097 Aa	0,0086 Aab
4	0,0082 Ba	0,0095 ABa	0,0103 Aa	0,0085 Aa
6	0,0180 Aa	0,0132 Aab	0,0122 Ab	0,0111 Ab

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma coluna, e minúscula dentro de uma linha, não diferem entre si (Tukey; $p > 0,05$).

Analisando as concentrações de cromo presentes nas soluções provenientes da terceira lavagem (Tabela 5), observa-se que o maior valor obtido foi para o tempo de 6 horas, para a solução extratora de ácido sulfúrico. O valor encontrado (0,0180 kg i.a.m⁻³) equivale a uma concentração de 1,554 mg L⁻¹, portanto nenhuma das soluções das lavagens pode ser considerada um resíduo perigoso, uma vez que o limite estabelecido para o cromo na NBR 10004, ABNT (2004) é de 5 mg L⁻¹, podendo a mesma ser descartada no ambiente.

Nota-se (Tabela 6) que o óxido de arsênio esteve presente em menor concentração na água da lavagem proveniente da solução extratora de hidróxido de sódio, quando comparada com a da proveniente da solução de ácido acético. Para as demais lavagens, as concentrações encontradas foram semelhantes entre as soluções extratoras.

Ao comparar o limite permitido pela NBR 10004, ABNT (2004) com as concentrações de arsênio encontradas nas terceiras lavagens da madeira para cada solução extratora foi possível concluir que as mesmas devem ser classificadas como resíduos perigosos, uma vez que a menor concentração foi de 1,41 mg L⁻¹ referente à concentração contida na solução da terceira lavagem de hidróxido de sódio, e o

limite permitido pela norma é de 1 mg L^{-1} , portanto as terceiras lavagens não podem ser descartadas no ambiente e demandam um maior cuidado em seu descarte.

Tabela 6. Valores médios da retenção do óxido de arsênio para as soluções extratoras empregadas.

Solução extratora	Retenção (kg i.a.m^{-3}) do arsênio
H_2SO_4	0,0192 AB
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	0,0261 A
NaOH	0,0130 B
KOH	0,0214 AB

As médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si (Tukey; $p > 0,05$).

Na Tabela 7, observa-se que o tempo de 2h proporcionou a menor concentração de cobre, na solução da terceira lavagem, diferindo dos demais tempos de extração. Para o efeito da solução extratora, observa-se que os ácidos sulfúrico e acético proporcionaram resultados semelhantes e superiores aos obtidos na água da terceira lavagem das soluções de hidróxidos de sódio e potássio.

Para a concentração de cobre na água da terceira lavagem o maior valor encontrado foi de $0,849 \text{ mg L}^{-1}$, logo caso fosse avaliada somente o elemento cobre para classificação do nível de periculosidade dos resíduos contidos na água da lavagem a mesma não seria considerada perigosa, uma vez que o limite estabelecido para este elemento é de 2 mg L^{-1} .

Tabela 7. Valores médios da retenção do óxido de cobre para os tempos de extração e soluções extratoras empregadas.

Solução extratora	Retenção (kg i.a.m^{-3})
	Cobre
H_2SO_4	0,0064 A
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	0,0055 A
NaOH	0,0036 B
KOH	0,0024 B
Tempo (h)	Retenção (kg i.a.m^{-3})
	Cobre
2	0,0033 B
4	0,0046 A
6	0,0053 A

As médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si (Tukey; $p > 0,05$).

Assim, nota-se que apesar das concentrações de cobre e cromo não terem ultrapassado os limites estabelecidos pela NBR 10004, a concentração de arsênio ficou acima do permitido, portanto todas as águas das lavagens foram consideradas como resíduos perigosos, sendo assim o descarte das mesmas deve ser em local adequado.

4.2 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio no carvão

Para o CCA - C e óxido de cromo a interação entre solução extratora e tempo foi significativa. No caso do óxido de cobre e arsênio a interação foi não significativa, porém o efeito da solução extratora foi significativo (Apêndice B, Tabela 1 B).

Observou-se que para a concentração de CCA - C remanescente no carvão, o tempo de extração proporcionou médias diferentes apenas para a solução extratora de ácido sulfúrico. Sendo observada para o tempo de 2 e 4h uma maior concentração do produto no carvão (Tabela 8).

Dentre as soluções extratoras utilizadas, a de ácido sulfúrico foi a que proporcionou os menores resultados para os três tempos avaliados. Portanto, o H_2SO_4 pode ser considerado a solução mais eficiente na extração do CCA - C do carvão, já que a menor média implica no melhor resultado, uma vez que o valor da retenção corresponde à quantidade de ingrediente ativo que permaneceu no carvão após a extração.

Tabela 8. Valores médios da retenção do CCA e do óxido de cromo para as soluções extratoras e tempos utilizados.

Tempo (h)	Solução extratora / Retenção (kg i.a.m ⁻³) do CCA			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	6,1587 Ab	6,9307 Aa	7,2567 Aa	7,2070 Aa
4	5,7244 Ab	6,8814 Aa	7,2392 Aa	7,0120 Aa
6	4,9447 Bb	6,7199 Aa	7,1792 Aa	6,9481 Aa
Tempo (h)	Retenção (kg i.a.m ⁻³) do cromo			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	4,5143 Aa	4,4734 Aa	4,4564 Aa	4,4581 Aa
4	4,2519 Aa	4,4463 Aa	4,4484 Aa	4,4017 Aa
6	3,4899 Bb	4,3276 Aa	4,4259 Aa	4,3964 Aa

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma coluna, e minúscula dentro de uma linha, não diferem entre si (Tukey; p > 0,05).

Comparando a quantidade de CCA - C inicial presente no carvão com uma retenção de $7,5224 \text{ kg i.a.m}^{-3}$, com as quantidades remanescentes no mesmo após o processo de extração, pode-se afirmar que as soluções extratoras dos hidróxidos de sódio e potássio removeram pouco CCA - C do carvão, uma vez que as retenções obtidas foram próximas à retenção do carvão antes do processo de extração. Porém as soluções extratoras dos ácidos sulfúricos e acético foram mais eficientes, principalmente a solução do ácido sulfúrico no tempo de 6h que retirou aproximadamente 34,27% de produto preservativo.

Para o óxido de cromo, nota-se um comportamento semelhante ao observado para a retenção do CCA - C, uma vez que o tempo de extração proporcionou médias diferentes apenas para a solução extratora de ácido sulfúrico.

Ao avaliar as soluções extratoras utilizadas na remoção do óxido de cromo, observa-se que não houve diferença entre as mesmas nos tempos de 2 e 4h. Porém no tempo de 6h o carvão submetido à solução extratora de ácido sulfúrico obteve a menor concentração quando comparada com as demais soluções.

A maior concentração de cromo remanescente no carvão foi encontrada na solução de ácido sulfúrico no tempo de 2h, ($4,5143 \text{ kg i.a.m}^{-3}$) equivalente a uma concentração de $2,031 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, considerando somente a concentração desse elemento no carvão, pode-se afirmar que esse carvão pode ser utilizado para fins industriais, uma vez que a concentração de cromo no mesmo está abaixo da permitida pela NBR 10004, ABNT (2004).

Na Tabela 9 podem ser observadas as quantidades dos óxidos de cobre e arsênio remanescentes no carvão para as soluções extratoras utilizadas. Para o óxido de cobre a maior concentração (retenção) foi obtida para a solução extratora de hidróxido de sódio, a qual equivale a uma concentração de cobre igual a $1,022 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto o carvão pode ser utilizado sem preocupação para fins industriais quanto sua toxicidade, uma vez que para este elemento o limite estabelecido é de 2 mg L^{-1} .

Para o arsênio a menor concentração encontrada foi de $23,67 \text{ mg L}^{-1}$ para a solução extratora do ácido sulfúrico, portanto o carvão deve ser considerado um resíduo perigoso, pois a concentração foi superior ao limite estabelecido pela NBR 10004, nesse sentido a metodologia aplicada e as soluções extratoras não foram eficientes na remoção do CCA - C do carvão, portanto o mesmo deve ser considerado um resíduo perigoso, não podendo ser utilizado para fins energéticos.

Tabela 9. Valores médios da retenção do óxido de arsênio e cobre para as soluções extratoras empregadas.

Solução extratora	Retenção (kg i.a.m ⁻³)	
	Arsênio	Cobre
H ₂ SO ₄	1,0472 B	0,4767 D
C ₂ H ₄ O ₂	1,2316 A	1,1966 C
NaOH	1,3026 A	1,4789 A
KOH	1,2847 A	1,3523 B

As médias seguidas por uma mesma letra, em cada seção, não diferem entre si (Tukey; $p > 0,05$).

4.2.1 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na solução extratora do carvão

Para o CCA - C e seus componentes a interação entre solução extratora e tempo foi significativa (Apêndice B, Tabela 2 B). Na Tabela 10, observa-se que o tempo de extração proporcionou médias diferentes apenas para a solução extratora de ácido sulfúrico. Nas concentrações de CCA - C e óxidos de cromo e cobre houve diferença estatística entre os três tempos utilizados apenas para a solução de ácido sulfúrico, já no óxido de arsênio esta diferença ocorreu para o tempo de 6 h em relação aos tempos de 2 e 4 h.

Para todos os elementos avaliados foi possível observar um comportamento semelhante ao comparar as soluções extratoras utilizadas para os três tempos de extração. Nota-se que a solução de ácido sulfúrico proporcionou os maiores resultados, diferindo das demais, porém somente na concentração do elemento cromo a solução de ácido acético obteve os menores valores. Para os demais elementos, as menores concentrações foram obtidas para os hidróxidos de sódio e potássio, com comportamento semelhante nos três tempos de extração utilizados para todos os elementos analisados.

Ao analisar os limites de concentração de cobre, cromo e arsênio permitidos pela NBR 10004, ABNT (2004) para que um resíduo não seja considerado perigoso, observa-se que para estes elementos, as concentrações devem ser inferiores a 2; 5 e 1 mg L⁻¹, respectivamente, assim posteriormente são comparadas as quantidades contidas nas soluções extratoras utilizadas para extração do produto preservativo do carvão com os limites supracitados.

Tabela 10. Valores médios da retenção do CCA - C e dos óxidos de cromo, cobre e arsênio para as soluções extratoras nos tempos utilizados.

Tempo (h)	Solução extratora / Retenção (kg i.a.m ⁻³)			
	CCA - C			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	1,3357 Ca	0,5694 Ab	0,2386 Ac	0,2335 Ac
4	1,7152 Ba	0,5803 Ab	0,2695 Ac	0,2560 Ac
6	1,8674 Aa	0,5996 Ab	0,2860 Ac	0,2620 Ac
Tempo (h)	Solução extratora / Retenção (kg i.a.m ⁻³)			
	Cromo			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	0,0117 Ca	0,0006 Ac	0,0040 Ab	0,0036 Ab
4	0,0179 Ba	0,0007 Ac	0,0041 Ab	0,0039 Ab
6	0,0215 Aa	0,0007 Ac	0,0052 Ab	0,0040 Ab
Tempo (h)	Solução extratora / Retenção (kg i.a.m ⁻³)			
	Cobre			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	0,9230 Ca	0,2440 Ab	0,0015 Ac	0,0015 Ac
4	1,1915 Ba	0,2691 Ab	0,0016 Ac	0,0017 Ac
6	1,2960 Aa	0,2701 Ab	0,0017 Ac	0,0018 Ac
Tempo (h)	Solução extratora / Retenção (kg i.a.m ⁻³)			
	Arsênio			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	0,4010 Ba	0,2997 Ab	0,2328 Ac	0,2278 Ac
4	0,5058 Aa	0,3288 Ab	0,2627 Abc	0,2503 Ac
6	0,5499 Aa	0,3356 Ab	0,2804 Abc	0,2538 Ac

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma coluna, e minúscula dentro de uma linha, não diferem entre si (Tukey; $p > 0,05$).

Para o cromo observou-se que a maior concentração encontrada foi para a solução extratora de ácido sulfúrico no tempo de 6h de extração, com uma concentração de 1,94 mg L⁻¹. Nesse sentido, pode-se afirmar que nenhuma das soluções extratoras obtidas após o processo de extração do produto preservativo, pode ser considerada um resíduo perigoso, caso seja avaliada somente a concentração de cromo na mesma.

Para o cobre, observou-se (Tabela 10) que as maiores concentração foram obtidas na solução de ácido sulfúrico para os três tempos de extração utilizados. As concentrações para os tempos de 2; 4 e 6h foram de 1,7; 2,2 e 2,4 mg L⁻¹, respectivamente, portanto as soluções de ácido sulfúrico para os tempos de 4 e 6h

foram as únicas consideradas perigosas, pois as demais soluções extratoras e o tempo de 2h na solução não ultrapassaram o limite estabelecido pela NBR 10004.

No caso da concentração de arsênio nas soluções extratoras, observou-se que a menor concentração foi obtida para a solução de hidróxido de potássio no tempo de 4h. Este valor equivale a uma concentração de $56,6 \text{ mg L}^{-1}$, portanto como a menor concentração (retenção) foi superior ao limite de 1 mg L^{-1} estabelecido pela NBR 10004, ABNT (2004), logo os valores ultrapassam o limite, e todas as soluções extratoras devem ser consideradas resíduos perigosos, demandando assim uma maior preocupação com seu descarte. Assim como o recomendado para a madeira, a solução extratora deveria ser evaporada e os elementos químicos constituintes do CCA - C recuperados.

4.2.2 Análise química do CCA - C, cobre, cromo e arsênio na terceira lavagem do carvão

Para as retenções do CCA - C e óxidos de cobre e arsênio a interação entre solução extratora e tempo de extração foi significativa. Porém para o cromo a interação foi não significativa, mas os efeitos isolados (solução extratora e tempo de extração) foram significativos (Apêndice B, Tabela 3 B).

Ao observar a Tabela 11 foi possível afirmar que para a concentração de CCA - C encontrada nas terceiras lavagens dos ácidos sulfúricos e acético houve diferença entre o tempo de 2h e os demais tempos utilizados. No hidróxido de potássio a diferença foi observada para o tempo de 6h em relação aos demais, já no hidróxido de não houve diferença entre os tempos.

Dentre as lavagens das soluções extratoras, foi possível observar que nos tempos de 4 e 6h os resultados foram semelhantes, sendo as concentrações de CCA - C obtidas nas lavagens dos ácidos sulfúricos e acéticos semelhantes, porém estas diferiram das médias obtidas para os hidróxidos de sódio e potássio as quais não diferiram entre si. Já para o tempo de 2h notou-se que houve diferença na concentração de CCA - C nas lavagens das soluções extratoras de ácidos sulfúrico e acético e hidróxido de potássio, porém a do hidróxido de sódio obteve comportamento intermediário.

Para o óxido de cobre as terceiras lavagens das soluções extratoras dos ácidos sulfúrico e acético obteve diferença estatística somente para os tempos de 2

e 6h, já para as lavagens das soluções de hidróxido de sódio e potássio o efeito do tempo de extração não foi significativo. Ao comparar as concentrações deste elemento para cada tempo de extração, foi possível observar que os tempos de 4 e 6h os resultados obtidos para as lavagens das soluções de ácidos sulfúrico e acético foram semelhantes, assim como as médias obtidas para os hidróxidos de sódio e potássio.

Tabela 11. Valores médios da retenção do CCA - C e dos óxidos de cobre e arsênio para a água da terceira lavagem e tempos utilizados.

Tempo (h)	Retenção (kg i.a.m ⁻³)			
	CCA			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	0,0178 Ba	0,0118 Bb	0,0063 Abc	0,0044 Bc
4	0,0276 Aa	0,0281 Aa	0,0073 Ab	0,0050 Bb
6	0,0287 Aa	0,0313 Aa	0,0080 Ab	0,0105 Ab

Tempo (h)	Retenção (kg i.a.m ⁻³)			
	Cobre			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	0,0083 Ba	0,0050 Bab	0,0005 Ab	0,0005 Ab
4	0,0128 ABa	0,0179 Aa	0,0007 Ab	0,0005 Ab
6	0,0176 Aa	0,0218 Aa	0,0011 Ab	0,0006 Ab

Tempo (h)	Retenção (kg i.a.m ⁻³)			
	Arsênio			
	H ₂ SO ₄	C ₂ H ₄ O ₂	NaOH	KOH
2	0,0081 Ba	0,0057 Bab	0,0034 Abc	0,0017 Bc
4	0,0098 Ba	0,0085 Aa	0,0044 Ab	0,0023 Bb
6	0,0135 Aa	0,0093 Aab	0,0056 Ab	0,0079 Ab

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula, dentro de uma coluna, e minúscula dentro de uma linha, não diferem entre si (Tukey; p > 0,05).

Já para o tempo de 2h as concentrações de cobre obtidas nas lavagens das soluções extratoras de ácido sulfúrico e acético foram semelhantes, porém somente o ácido acético obteve resultado semelhante aos obtidos para os hidróxidos de sódio e potássio.

No caso do óxido de arsênio, as águas provenientes da terceira lavagem das soluções extratoras de ácido sulfúrico e hidróxido de potássio obtiveram resultados semelhantes. A diferença estatística para estes dois casos foi entre os tempos de extração de 2 e 6h. Para a terceira lavagem da solução extratora de ácido acético o

tempo de 2h foi o que obteve a menor concentração do elemento, diferindo dos demais. Já para o hidróxido de sódio o efeito do tempo foi não significativo.

Dentre as concentrações de arsênio encontradas nas águas das terceiras lavagens avaliadas para as soluções extratoras utilizadas, observou-se que para o tempo de extração de 6h, o maior valor foi obtido para a solução de ácido sulfúrico, porém esta não foi diferente da obtida para o ácido acético, que por sua vez, foi semelhante às médias das soluções de hidróxido de sódio e de potássio. Para o tempo de 2h, a menor concentração foi detectada na água da solução extratora de hidróxido de potássio. Já para o caso do tempo de extração de 4h, houve semelhança estatística entre as concentrações existentes nas lavagens das soluções de ácido acético e sulfúrico, assim como para as águas das soluções extratoras de hidróxido de sódio e potássio.

Ao comparar o maior resultado da concentração de cobre que foi de 0,99 mg L⁻¹ com o limite de 2 mg L⁻¹ estabelecido pela NBR 10004, ABNT (2004) pode-se afirmar que nenhuma das lavagens pode ser considerada um resíduo perigoso. Sendo assim caso fosse avaliada a toxidez das terceiras lavagens do carvão somente pela concentração de cobre, nenhuma das lavagens deve ser considerada perigosa, portanto não haveria risco do descarte das mesmas no ambiente.

Para a concentração de arsênio, observa-se que para a terceira lavagem da solução extratora de hidróxido de sódio, no tempo de 4h foi obtida uma retenção igual a 0,0044 kg i. a. m⁻³, sendo esta retenção equivalente a uma concentração de 1 mg L⁻¹, que para arsênio é o limite máximo aceitável para que um resíduo não seja considerado perigoso, portanto as terceiras lavagens cujo os valores foram superiores ao mencionado devem ser consideradas como resíduo perigoso.

Na Tabela 12, observa-se que a terceira lavagem proveniente da solução extratora de ácidos sulfúrico e acético foram obtidas as maiores concentrações de cromo, sendo estas diferentes das médias de concentrações obtidas para os hidróxidos de sódio e potássio. Já o tempo de extração não proporcionou um efeito significativo para as concentrações de cromo presentes nas terceiras lavagens.

No caso do cromo para um resíduo ser considerado perigoso, o mesmo deve ter uma concentração acima de 5 mg L⁻¹. Na Tabela 12 é possível notar que a maior retenção foi obtida na terceira lavagem da solução extratora de ácido sulfúrico, que equivale a uma concentração de 0,397 mg L⁻¹, portanto as águas das lavagens não

seriam consideradas perigosas se avaliada somente a concentração de cromo nas mesmas.

Tabela 12. Valores médios da retenção do óxido de cromo para as terceiras lavagens e tempos utilizados.

Solução extratora	Retenção (kg i.a.m ⁻³)
	Cromo
H ₂ SO ₄	0,0022 A
C ₂ H ₄ O ₂	0,0020 A
NaOH	0,0013 B
KOH	0,0011 B
Tempo (h)	Retenção (kg i.a.m ⁻³)
	Cromo
2	0,0015 A
4	0,0016 A
6	0,0018 A

As médias seguidas por uma mesma letra não diferem entre si (Tukey; p > 0,05).

Foi possível concluir que todas as terceiras lavagens dos carvões submetidos à extração com utilização de soluções de ácido sulfúrico e acético foram consideradas resíduos perigosos por conterem altas concentrações de arsênio, assim como, as lavagens dos carvões cujas soluções extratoras foram os hidróxidos de sódio e potássio com um tempo de extração de 6h.

4.2.3 Análise química do líquido pirolenhoso

Observou-se a presença de CCA - C e de seus constituintes, principalmente do arsênio no líquido pirolenhoso. Entre as três posições analisadas no líquido (Tabela 13) aquela com a uma maior quantidade do produto foi a três, obtendo, também, as maiores médias para todos os óxidos avaliados. Logo a prática da carbonização ou incineração dos resíduos de madeira tratada com CCA após seu tempo de vida útil não é adequada, pois durante a carbonização ou queima é lançada para a atmosfera uma quantidade expressiva principalmente de arsênio.

Caso se pretenda carbonizar a madeira tratada com CCA para fins industriais, durante o processo, os gases emanados devem ser condensados e reutilizados. Uma alternativa seria o emprego do bio-óleo (creosoto vegetal), obtido pela

destilação do licor pirolenhoso, para o tratamento da madeira (JANKOWSKY, 1986; PAES, 1997). Desta forma, segundo pesquisa realizada pelo *Department of Environmental Engineering Sciences*, da Universidade da Florida e pelo *Department of Civil, Architectural, and Environmental Engineering*, da Universidade de Miami (2002), nenhuma madeira tratada deve ser incinerada em fogueiras abertas ou em fornos desprovidos de equipamento de recuperação dos subprodutos da carbonização.

Tabela 13. Valores médios da retenção do CCA - C e dos óxidos de cobre, cromo e arsênio no líquido pirolenhoso para as posições avaliadas.

Posições	Retenção (kg i.a.m ⁻³)			
	CCA	Cobre	Cromo	Arsênio
1	0,3072 B	0,0010 B	0,0038 B	0,3024 B
2	0,2237 C	0,0011 B	0,0029 B	0,2197 B
3	0,5049 A	0,0032 A	0,0128 A	0,4888 A

As médias seguidas por uma mesma letra, em cada seção, não diferem entre si (Tukey; $p > 0,05$).

Nesta pesquisa não se avaliou a concentração de resíduos de CCA na porção não condensável dos gases, os quais foram queimados durante a recuperação do líquido pirolenhoso. Em pesquisas futuras, recomenda-se analisar a quantidade de constituintes inorgânicos presentes em tais gases, a fim de avaliar o risco do mesmo para o ambiente e saúde humana.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A solução de ácido sulfúrico foi a mais eficiente na extração do CCA - C da madeira e do carvão. As bases (hidróxidos de sódio e potássio) foram menos eficientes que os ácidos.

O ácido sulfúrico foi o mais eficiente na retirada dos três óxidos componentes do CCA.

Não é viável a combinação de soluções extratoras com o intuito de potencializar a retirada da quantidade de um dos elementos em particular da madeira tratada.

Apesar da eficiência da solução de ácido sulfúrico na extração do CCA - C, principalmente na madeira, não foi o suficiente para que a mesma fosse considerada um resíduo não perigoso, em decorrência da concentração de arsênio presente no material extraído.

No geral, os melhores resultados na extração do CCA - C, tanto na madeira quanto no carvão, foram obtidos para o tempo de seis horas.

Os efluentes do processo de extração devem ter uma atenção especial quando for realizado seu descarte, principalmente as soluções extratoras utilizadas, uma vez que as concentrações dos óxidos componentes do CCA - C foram elevadas.

A utilização do alcatrão como aglutinante no processo de briquetagem de fino de carvão, não é recomendada, uma vez que o mesmo obteve concentrações de óxido de arsênico acima do permitido pela legislação vigente.

Uma alternativa seria o emprego do bio-óleo (creosoto vegetal), obtido pela destilação do licor pirolenhoso, para o tratamento da madeira e os químicos existentes nas cinzas serem recuperados e reutilizados.

REFERÊNCIAS

ALVES JÚNIOR, F.T.; SANTOS, G.A. Potencial de geração de biomassa para briquetagem e o perfil do mercado consumidor deste insumo na região do Cariri-CE. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE PRODUTOS FLORESTAIS, 2.; SEMINÁRIO EM TECNOLOGIA DA MADEIRAS E PRODUTOS FLORESTAIS NÃO MADEIRÁVEIS, 1., 2002, Curitiba. **Anais...** Curitiba: FUPEF, 2002. CD-ROM.

AMARAL, L. S. **Penetração e retenção do preservante em *Eucalyptus* com diferentes diâmetros**. 2012. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras 2012.

ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 42, p. 1619-1640, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE - ABIMCI. Preservação de madeira. **Artigo Técnico**, n. 17, 2004. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 8456**: postes de eucalipto preservado para redes de distribuição de energia elétrica. Rio de Janeiro, 1984. 31p.

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

BATISTA, D. C. **Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme®**. 2012. 338f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

CAVALCANTE, M. S. **Implantação e desenvolvimento da preservação de madeiras no Brasil**. São Paulo: IPT, 1983. 57p. (Pesquisa & Desenvolvimento, 14).

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

CHOI, Y. S.; AHN, B. J.; KIM G. H. Extraction of chromium, copper, and arsenic from CCA-treated wood by using wood vinegar. **Bioresource Technology**, Austin, v. 200, p. 328–331. 2012.

CLAUSEN, C. A.; KENEALY, W. R. Scaled-up remediation of CCA-treated wood. In: ENVIRONMENTAL IMPACTS OF PRESERVATIVE-TREATED WOOD, 2004, Orlando. **Proceedings...** Gainesville: Florida Center for Environmental Solutions, 2004. p. 71-80.

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING SCIENCES AND
DEPARTMENT OF CIVIL, ARCHITECTURAL AND ENVIRONMENTAL
ENGINEERING. **Management of discarded treated wood products:** a resource
guide for generators. Final draft. 2002, Disponível em <
http://www.ccaresearch.org/SBF_00_07_10.pdf >. Acesso em: 1 jul., 2015.

FERRARINI, S. F. **Estabelecimento de metodologia para remoção de cobre, cromo e arsênio de resíduos de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado - CCA.** 2012. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FILIPPETTO, D. **Briquetagem de resíduos vegetais:** viabilidade técnico-econômica e potencial de mercado. 2008. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

FREEMAN, M. H.; MCINTYRE, C. R. A Comprehensive review of copper-based wood preservatives: with a focus on new micronized or dispersed copper systems. **Forest Products Journal**, Madison, v. 58, n. 11, p. 6-27, 2008.

HELSEN, L.; Van Den BULCK, L. Review of disposal technologies for chromated copper arsenat (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermo chemical conversion processes. **Environmental Pollution**, London, v.134, p. 301-314, 2005.

HUNT, G. M.; GARRAT, G. A. **Wood preservation.** 3 ed. New York: MacGraw Hill, 1967, 433p.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Anuário estatístico da IBÁ 2014:** ano base 2013. Brasília, 2013. 100 p.

JANKOWSKY, I. P. **Potencialidade do creosote de *Eucalyptus* spp. como preservativo para madeiras.** 1986. 159f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

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

LEPAGE, E. S. Preservativos e sistemas preservativos. In: LEPAGE, E.S. (Coord.) **Manual de preservação de madeiras.** São Paulo: IPT, 1986. v.1, p 279-330, 1986.

MCMAHON, V.; et al. Evaluation of the potential of applying composting/bioremediation techniques to wastes generated within the construction industry. **Waste Management**, New York, v. 29, p.186-196, 2009.

MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. **A degradação da madeira e sua preservação.** Brasília: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1988, 57p.

MORAES, F. A. D. **A indústria da madeira preservada no Brasil:** um estudo de sua organização industrial. 1996. 173 f. Dissertação (Mestrado em Economia

Aplicada) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1996.

MORESCHI, J. C. **Ensaio biológico**: uma nova alternativa para a determinação dos ingredientes ativos do preservativo CCA e estudos de interações. 1985. 128f. Tese (Professor Titular) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1985.

PAES, J. B. **Efeitos da purificação e do enriquecimento do creosoto vegetal em suas propriedades preservativas**. 1997. 143 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, 1997.

PAES, J. B., et al. Rendimento e caracterização do carvão vegetal de três espécies de ocorrência no semiárido brasileiro. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 3, n. 1, p. 1-10, 2012.

PAES, J.B. **Viabilidade do tratamento preservativo de moirões de bracatinga (*Mimosa scabrella* Benth.), por meio de métodos simples e comparações de sua tratabilidade com a do *Eucalyptus viminalis* Lab.** 1991. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1991.

QUIRINO, W. F. **Briquetagem de resíduos ligno-celulósicos**. Brasília: IBAMA, Laboratório de Produtos Florestais, 2004, 10p.

QUIRINO, W. F. **Características de briquetes de carvão vegetal a seu comportamento na combustão**. 1991. 80f. (Dissertação de Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.

SANTINI, E. J. **Biodeterioração e preservação da madeira**. Santa Maria: UFSM/CEPEF/FATEC, 1988. 125 p.

SYRED, C.; et al. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, London, v. 85, p. 1566-1578, 2006.

TOWNSEND, G. T.; et al. Impact of chromated copper arsenate (CCA) in wood mulch. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 309, p. 173–185, 2003.

TOWNSEND, T.; et al. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. **Journal of Environmental Management**, Amsterdam, v. 75, n. 2, p.105 -113, 2005.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Piracicaba, v. 2, n. 27, 2004.

TW BRAZIL. **Características e recomendações de CCA para impregnação de madeira em autoclave**. Paraná, 2008. Disponível em: <www.twbrazil.com.br/artigos.php>. Acesso em: 10 jun. 2015.

VIDOR, F. L. R. **Avaliação de processos de inspeção e retratamento de postes de madeira**. 2003. 124p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Faculdade de Engenharia, Física e Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

WEHR, J. P. P. **Métodos práticos de tratamento preservativo de moirões roliços de *Pinus caribaea* Morelet var. *hondurensis* Bar et Golf**. 1985. 209 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1985.

WILKINSON, J. G. **Industrial timber preservation**. London: Associates Business, 1979. 531p.

ZAGURY, G. J.; et al. Inorganic arsenic speciation in soil and groundwater near in-service chromated copper arsenate - treated wood poles. **Environmental Toxicology Chemistry**, Toronto, v. 27, n.4, p. 799-807, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Análises estatísticas para a madeira extraída, solução de tratamento e terceira lavagem.

Tabela 1 A – Resumo da análise de variância para retenção de CCA e dos óxidos na madeira.

FV	GL	Quadrados médios			
		CCA	Cromo	Cobre	Arsênio
Tempo	2	0,29305*	0,13500*	0,00831*	0,00972*
Reagente	3	11,69438*	6,37312*	0,31178*	0,12046*
Tempo * Reagente	6	0,03341 ^{ns}	0,01830 ^{ns}	0,00165 ^{ns}	0,00120*
Resíduo	24	0,03164	0,02661	0,00075	0,00041

* Significativo ($0,01 > p \leq 0,05$). ^{ns} Não significativo ($p > 0,05$).

Tabela 2 A – Resumo da análise de variância para retenção de CCA e dos óxidos na solução extratora.

FV	GL	Quadrados médios			
		CCA	Cromo	Cobre	Arsênio
Tempo	2	0,1452 ^{ns}	0,0728 ^{ns}	0,0077 ^{ns}	0,0110*
Reagente	3	6,8439*	3,2132*	0,4523*	0,0448*
Tempo * Reagente	6	0,2439*	0,1206*	0,0106 ^{ns}	0,0062*
Resíduo	24	0,2779	0,1535	0,0101	0,0024

* Significativo ($0,01 > p \leq 0,05$). ^{ns} Não significativo ($p > 0,05$).

Tabela 3 A – Resumo da análise de variância para retenção de CCA e dos óxidos na terceira lavagem.

FV	GL	Quadrados médios			
		CCA	Cromo	Cobre	Arsênio
Tempo	2	0,00036*	0,0000537*	0,0000124*	0,0000679 ^{ns}
Reagente	3	0,00020 ^{ns}	0,0000031 ^{ns}	0,0000265*	0,0002661*
Tempo * Reagente	6	0,00025*	0,0000356*	0,0000016 ^{ns}	0,0001726 ^{ns}
Resíduo	24	0,00010	0,0000039	0,0000015	0,0000764

* Significativo ($0,01 > p \leq 0,05$). ^{ns} Não significativo ($p > 0,05$).

APÊNDICE B – Análises estatísticas para o carvão extraído, solução de tratamento e terceira lavagem.

Tabela 1 B – Resumo da análise de variância para retenção de CCA e dos óxidos no carvão.

FV	GL	Quadrados médios			
		CCA	Cromo	Cobre	Arsênio
Tempo	2	0,5901*	0,3180*	0,0228 ^{ns}	0,0055 ^{ns}
Reagente	3	4,8346*	0,2624*	1,8070*	0,1228*
Tempo * Reagente	6	0,2136*	0,1845*	0,0047 ^{ns}	0,0005 ^{ns}
Resíduo	24	0,0814	0,0505	0,0083	0,004

* Significativo ($0,01 > p \leq 0,05$). ^{ns} Não significativo ($p > 0,05$).

Tabela 2 B – Resumo da análise de variância para retenção de CCA e dos óxidos na solução extratora.

FV	GL	Quadrados médios			
		CCA	Cromo	Cobre	Arsênio
Tempo	2	0,0776*	0,0000187*	0,0249*	0,0135*
Reagente	3	3,8605*	0,0004701*	2,6093*	0,1097*
Tempo * Reagente	6	0,0501*	0,0000185*	0,2893*	0,0025*
Resíduo	24	0,0038	0,0000016	0,0024	0,0008

* Significativo ($0,01 > p \leq 0,05$). ^{ns} Não significativo ($p > 0,05$).

Tabela 3 B – Resumo da análise de variância para retenção de CCA e dos óxidos na terceira lavagem.

FV	GL	Quadrados médios			
		CCA	Cromo	Cobre	Arsênio
Tempo	2	0,000287*	0,00000016*	0,000131*	0,0000352*
Reagente	3	0,000893*	0,00000269*	0,000531*	0,0000841*
Tempo * Reagente	6	0,000061*	0,00000001 ^{ns}	0,000055*	0,0000123*
Resíduo	24	0,000006	0,00000002	0,000006	0,0000016

* Significativo ($0,01 > p \leq 0,05$). ^{ns} Não significativo ($p > 0,05$).

APÊNDICE C – Análises estatísticas para o líquido pirolenhoso.

Tabela 1 C – Resumo da análise de variância para retenção de CCA e dos óxidos no líquido pirolenhoso.

FV	GL	QM			
		CCA	Cromo	Cobre	Arsênio
Tratamento	2	0,06410*	0,0000986*	0,00000521*	0,058374*
Resíduo	9	0,0033	0,0000023	0,00000056	0,003283

* Significativo ($0,01 > p \leq 0,05$). ^{ns} Não significativo ($p > 0,05$).