

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

PIRÓLISE DE MADEIRA TRATADA COM CCA EM REATOR DE
LEITO FIXO

Janaína Junges

Caxias do Sul, 2015.

Janaína Junges

**PIRÓLISE DE MADEIRA TRATADA COM CCA EM REATOR DE
LEITO FIXO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos, orientada pelo Prof. Dr. Marcelo Godinho e co-orientada pela Prof.^a Dr.^a Aline Dettmer.

Caxias do Sul, 2015.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

J95p Junges, Janaína, 1981-
Pirólise de madeira tratada com CCA em reator de leito fixo / Janaína Junges. – 2015.
130 f. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2015.
Orientação: Prof. Dr. Marcelo Godinho. Coorientação: Profa. Dra. Aline Dettmer.

1. Madeira. 2. Pirólise. 3. Cal. I. Título.

CDU 2.ed.: 674

Índice para o catálogo sistemático:

1. Madeira	674
2. Pirólise	66.092-977
3. Cal	691.51

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Paula Fernanda Fedatto Leal – CRB 10/2291

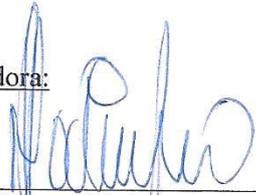
“PIRÓLISE DE MADEIRA TRATADA COM CCA EM REATOR DE LEITO
FIXO.”

Janaína Junges

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

Caxias do Sul, 27 de julho de 2015.

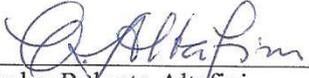
Banca Examinadora:



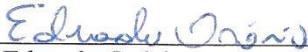
Dr. Marcelo Godinho – (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul



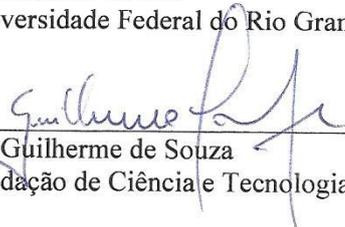
Dra. Aline Dettmer – (Coorientadora)
Universidade de Caxias do Sul



Dr. Carlos Roberto Altafini
Universidade de Caxias do Sul



Dr. Eduardo Osório
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Dr. Guilherme de Souza
Fundação de Ciência e Tecnologia



Dra. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

EPÍGRAFE

AINDA UMA VEZ – ADEUS!

XVIII

*“Lerás porém algum dia
Meus versos, d’alma arrancados,
D’amargo pranto banhados,
Com sangue escritos; – e então
Confio que te comovas,
Que a minha dor te apiade,
Que chores, não de saudade,
Nem de amor, – de compaixão”.*

Gonçalves Dias

(DIAS, G. **Poesias completas**. 2 ed. São Paulo: Saraiva, 1957).

DEDICATÓRIAS

À Lauren Ruaro, por ser uma grande luz na minha vida. Obrigada por ser minha companheira de todas as horas. Obrigada pelas inúmeras garrafas de café, pelas inúmeras vezes que você cuidou de mim. Obrigada pelo carinho, apoio e compreensão diante da minha ausência. Obrigada pelo incentivo e pelo colo nas horas difíceis ao longo da vida acadêmica. Dedico todo esforço para conclusão deste trabalho a ela.

À minha mãe, Sônia Maria Junges, por ser uma lutadora incansável na superação de problemas. Pelos seus anos de sacrifício e trabalho para criar a filha sozinha. Obrigada pela compreensão diante de minha ausência nos últimos meses. Obrigada por resistir aos desafios que lhe foram impostos pela saúde. Parabéns minha mãe! Agora tua filha além de Engenheira será Mestre em Engenharia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Godinho, pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho. Obrigada pelas palavras de incentivo nos momentos mais difíceis dos últimos meses de curso.

À Prof.^a Dr.^a Aline Dettmer, pela co-orientação e contribuições feitas ao trabalho. Obrigada pela calma e otimismo em momentos difíceis.

À Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL) pela concessão da bolsa de estudos.

À todos os colegas de mestrado, Bianca Scopel, Daniela De Conto, Karina Berwig, Glaiton Tuzzin, Jayna Pessuto e Michele Botomé, obrigada pelos momentos de descontração.

À Prof.^a Dr.^a Gabriela Collazzo por partilhar seus conhecimentos.

À Doutoranda Daniele Perondi, obrigada pelas conversas verdadeiras, pelos conselhos e pelo incentivo.

À bolsista Patrícia Deitos Adler pela dedicação e empenho.

Aos funcionários da UCS Julcimára Santos Rossi, Damiani Paludo Budcke, Israel Krindges e Jorge Gomes.

À Danilo Gobbi pelo pronto atendimento na fabricação de vidrarias.

À empresa Terrano, representada por Juliano Toss, situada na cidade de Caxias do Sul, pelo corte dos discos de madeira.

TRABALHOS REALIZADOS

ORIENTAÇÕES E SUPERVISÕES CONCLUÍDAS

Patrícia Marcolin. Desenvolvimento de Adsorventes para a remoção de metais presentes no gás combustível gerado no processo de pirólise. 2013/2014. Bolsista de Iniciação Científica (PROBIC/FAPERGS) (Graduanda em Engenharia Química) - Universidade de Caxias do Sul, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul. Co-orientadora: Janaína Junges.

Fernanda Borghetti Kerwald. Ativação física de char proveniente da pirólise do couro. 2013/2014. Bolsista de Iniciação Tecnológica e Inovação (PROBITI/FAPERGS) (Graduanda em Engenharia Química) - Universidade de Caxias do Sul, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul. Co-orientadora: Janaína Junges.

Patrícia Deitos Adler. Desenvolvimento de Adsorventes para a remoção de metais presentes no gás combustível gerado no processo de pirólise. 2014/2015. Bolsista de Iniciação Científica (PROBIC/FAPERGS) (Graduanda em Engenharia Química) - Universidade de Caxias do Sul, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul. Co-orientadora: Janaína Junges.

TRABALHOS EM CONGRESSO

Fernanda Borghetti Kerwald, Vinícius M. Bacca, Janaína Junges, Aline Dettmer e Marcelo Godinho. Ativação física de char proveniente da pirólise do couro. **IN:** Encontro de Jovens Pesquisadores, 22, 2014, Caxias do Sul.

Patrícia Marcolin, Janaína Junges, Daniele Perondi, Aline Dettmer e Marcelo Godinho. Desenvolvimento de Adsorventes para a remoção de metais presentes no gás combustível gerado no processo de pirólise de madeira tratada com CCA. **IN:** Encontro de Jovens Pesquisadores, 22, 2014, Caxias do Sul.

Janaína Junges, Aline Dettmer e Marcelo Godinho. Caracterização da madeira tratada com CCA presente nos postes de distribuição da rede elétrica: Constituintes e Infravermelho. **IN:** Congresso Brasileiro de Polímeros, 13, 2015, Natal.

Janaína Junges, Aline Dettmer e Marcelo Godinho. Caracterização da madeira tratada com CCA presente nos postes de distribuição da rede elétrica: Análise Termogravimétrica. **IN:** Congresso Brasileiro de Polímeros, 13, 2015, Natal.

ARTIGO SUBMETIDO À PUBLICAÇÃO

Janaína Junges, Aline Dettmer e Marcelo Godinho. Characterization of CCA treated wood from electric network: constituents, infrared spectroscopy and thermal analysis. **Materials Research**, 2015.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	XI
LISTA DE QUADROS	XIII
LISTA DE FIGURAS	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 MADEIRA	4
3.1.1 Classificação da madeira.....	5
3.1.2 Composição química da madeira	6
3.2 TRATAMENTO E PRESERVAÇÃO DA MADEIRA	14
3.2.1 Arseniato de cobre cromatado (CCA)	18
3.2.2 Resíduos de madeira tratada com CCA	19
3.3 PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO DE RESÍDUOS COM CCA.....	19
3.3.1 Processos termoquímicos	21
3.4 PIRÓLISE.....	21
3.4.1 Char.....	22
3.4.2 Óleo pirolítico.....	23
3.4.3 Gás combustível	24
3.4.4 Pirólise de madeira tratada com CCA.....	25
3.5 REATORES QUÍMICOS.....	29
3.5.1 Reator de leito fixo.....	29
3.6 CALCÁRIO E CAL	30
3.6.1 Calcário	30
3.6.2 Cal	31
3.6.3 Interação do óxido de cálcio (CaO) com metais voláteis.....	32
3.7 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS POR MEIO DE ANÁLISE	
TÉRMICA.....	36

3.7.1 Considerações teóricas	36
3.7.2 Método de Kissinger	39
3.7.3 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	40
3.7.4 Método de Criado	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 AMOSTRAGEM DA MADEIRA	43
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA	45
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA	46
4.3.1 Componentes da Madeira	46
4.3.1.1 <i>Extrativos</i>	46
4.3.1.2 <i>Lignina</i>	48
4.3.1.3 <i>Cinzas</i>	50
4.3.1.4 <i>Holocelulose</i>	51
4.3.2 Análise Imediata	51
4.3.2.1 <i>Teor de umidade</i>	52
4.3.2.2 <i>Teor de matéria volátil</i>	53
4.3.2.3 <i>Teor de cinzas</i>	54
4.3.2.4 <i>Teor de carbono fixo</i>	55
4.3.3 Análise elementar	56
4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	56
4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	56
4.3.6 Poder Calorífico	56
4.3.7 Concentração de metais	57
4.4 SÍNTESE DE CaO	57
4.4.1 Isoterma de adsorção pelo método de BET	59
4.5 ENSAIOS DE PIRÓLISE	60
4.5.1 Procedimento operacional de pirólise	60
4.5.2 Coleta de <i>char</i>	61
4.5.3 Coleta de óleo	61
4.5.4 Coleta de gás	63
4.5.5 Ensaio de pirólise da madeira tratada com CCA	64
4.5.6 Cromatografia Gasosa (CG)	67
4.5.7 Poder Calorífico Superior (PCS) do gás combustível	68

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 ENSAIOS RELACIONADOS À MADEIRA.....	70
5.1.1 Componentes da madeira	70
5.1.2 Análise imediata.....	72
5.1.3 Análise elementar	74
5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	74
5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	78
5.1.5.1 Tamanho de partícula.....	78
5.1.5.2 Degradação térmica.....	79
5.1.6 Concentração de metais	83
5.1.7 Avaliação da cinética de degradação térmica da madeira tratada com CCA	84
5.1.7.1 Método de Kissinger.....	86
5.1.7.2 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	87
5.1.7.3 Método de Criado.....	91
5.1.8 Poder Calorífico (PC).....	94
5.2 BALANÇO DE MASSA.....	95
5.3 SÍNTESE DE CaO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	97
5.4 ENSAIOS DE PIRÓLISE	98
5.4.1 Primeira série de experimentos	98
5.4.2 Segunda série de experimentos.....	101
5.4.3 Cromatografia gasosa e poder calorífico superior do gás combustível	107
6 CONCLUSÕES	113
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição do CCA (KARTAL, 2003; KO <i>et al.</i> , 2010).	18
Tabela 2. Comparativo entre os processos termoquímicos (adaptado de BRIDGWATER, 2012).	21
Tabela 3. Tamanhos de partícula utilizados na pirólise de madeira tratada com CCA (CUYPERS & HELSEN, 2011).	28
Tabela 4. Primeira série de ensaios de pirólise de madeira tratada com CCA.	65
Tabela 5. Segundo conjunto de ensaios de pirólise de madeira tratada com CCA.	66
Tabela 6. Parâmetros de operação para análise dos gases de pirólise da madeira tratada com CCA.	67
Tabela 7. Padrões utilizados para o desenvolvimento de curvas de calibração na cromatografia gasosa.	68
Tabela 8. Valores de PCS para compostos presentes no gás proveniente da pirólise de madeira (PERRY, 1997).	69
Tabela 9. Constituintes da madeira disponíveis na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo.	70
Tabela 10. Análise imediata da madeira em comparação a dados extraídos da literatura.	73
Tabela 11. Análise elementar da madeira disponível na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo.	74
Tabela 12. Degradação térmica para cinco diferentes tamanhos de partícula na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	78
Tabela 13. Ensaios de TGA da madeira disponível na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo. Taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	80
Tabela 14. Concentração de metais da madeira disponível na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo.	84
Tabela 15. Dados termogravimétricos referentes à massa das amostras das três frações de madeira na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	85
Tabela 16. Energias de ativação da madeira disponíveis na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo, calculadas pelo método de Kissinger.	86
Tabela 17. Energias de ativação calculadas pelo método de FWO das amostras de madeira tratada com CCA.	89

Tabela 18. Poder calorífico da madeira disponível na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo.	94
Tabela 19. Considerações realizadas no cálculo do balanço de massa.....	95
Tabela 20. Correntes calculadas para o balanço de massa do processo de pirólise da fração C1.	96
Tabela 21. Análise de área superficial específica por adsorção em N ₂ . Comparação com a literatura e resultados preliminares dos processos de calcinação (L).....	97
Tabela 22. Resultados obtidos na repetição do processo de calcinação a 850 °C e 5 min.	98
Tabela 23. Ensaios preliminares de pirólise de madeira tratada com CCA com adição de CaO calcinado.	99
Tabela 24. Rendimentos obtidos nos ensaios iniciais de pirólise.....	100
Tabela 25. Retenção de metais no <i>char</i> com adição de CaO.....	100
Tabela 26. Condições dos ensaios de pirólise e resultados obtidos.....	102
Tabela 27. Análises cromatográficas para o primeiro lote de experimentos de pirólise.	109
Tabela 28. Análises cromatográficas para o segundo lote de experimentos de pirólise.....	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Principais diferenças entre as espécies Coníferas e Folhosas (adaptado de Rodolfo Júnior, 2005).	5
Quadro 2. Graxas, ceras e seus componentes em madeiras folhosas (adaptado de IPT, 1988).	13
Quadro 3. Exemplos de compostos fenólicos presentes em madeiras coníferas (adaptado de MORAIS <i>et al.</i> , 2005).	13
Quadro 4. Processos de retenção do CCA.....	20
Quadro 5. Condições de operação dos diferentes tipos de pirólise (Bridgwater, 2007).	22
Quadro 6. Propriedades e características de compostos com CaCO ₃ (adaptado de Sampaio & Almeida, 2005).....	30
Quadro 7. Expressões algébricas de $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$ para os mecanismos de reação no estado sólido (adaptado de Tiptipakorn <i>et al.</i> , 2007; Bianchi <i>et al.</i> , 2011).	41
Quadro 8. Siglas adotadas para abreviar a nomenclatura das amostras de madeira.	44
Quadro 9. Descrição das bandas de absorção nos espectros de madeira tratada com CCA, onde ν estiramentos de maior energia e δ deformações de menor intensidade.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Anatomia simplificada de uma árvore (adaptado de Costa, 2001).	4
Figura 2. Aspecto genérico de: (A) Conífera e de (B) Folhosa. Microscopia ótica com aumento de 300 μm do corte transversal de: (C) Conífera, com os canais de resina dispostos entre os espaços mais claros; e (D) Folhosa, apresentando poros ou vasos (Rowell, 2005).....	6
Figura 3. Fórmula estrutural da D-glucose (IPT, 1988).	7
Figura 4. Modos de representação da β -D-glucose, onde: (A) e (B) são os modos normalmente utilizados; e, (C) fornece a melhor visualização da configuração da molécula (IPT, 1988).	8
Figura 5. Formação da molécula de celulose por meio da ligação entre monômeros de glucose (adaptado de Morais <i>et al.</i> , 2005).	8
Figura 6. Açúcares que compõe as hemiceluloses (adaptado de IPT, 1988).	10
Figura 7. Precursores primários da lignina (IPT, 1988; Gomes, 2008).....	10
Figura 8. Estrutura hipotética da lignina (Gandini, 2008).....	11
Figura 9. Principais monoterpênicos de folhosas (adaptado de Morais <i>et al.</i> , 2005).....	12
Figura 10. Exemplos de aplicação para madeiras tratadas, onde (a) construção civil; (b) segmento ferroviário; e, (c) meio rural (ABPM, 2014).	15
Figura 11. Exemplos de aplicações de madeiras tratadas com preservantes no segmento elétrico, onde (a) iluminação decorativa; (b) iluminação pública; e, (c) e (d) pátio de usina de preservação destinada à iluminação pública (ABPM, 2014).....	16
Figura 12. Possíveis processos de descontaminação de resíduos impregnados com CCA (adaptado de Janin <i>et al.</i> , 2011 e Bridgwater, 2012).	20
Figura 13. Processo <i>Chartherm</i> (adaptado de Helsen, 2009).....	27
Figura 14. Fluxograma de obtenção, divisão e separação das amostras de madeira do poste.	43
Figura 15. Nomenclatura da divisão do poste em 11 frações.....	44
Figura 16. Fluxograma do processo de preparação das amostras de madeira.....	45
Figura 17. Fluxograma do processo de remoção dos extrativos.	47
Figura 18. Fluxograma do processo de determinação do teor de lignina insolúvel em ácido sulfúrico.....	49
Figura 19. Fluxograma da determinação do teor de cinzas em madeira.	50

Figura 20. Fluxograma dos procedimentos para determinação do teor de umidade.	52
Figura 21. Fluxograma dos procedimentos para determinação do teor de matéria volátil.	53
Figura 22. Fluxograma dos procedimentos para determinação do teor de cinzas.	55
Figura 23. Forno para produção de CaO e ensaios de pirólise, onde, (a) vista frontal do forno e (b) detalhe superior do reator tubular.	58
Figura 24. Reator para produção de CaO calcinado e pirólise da madeira tratada com CCA. Onde: (a) vista frontal dos componentes internos do reator; e (b) esquema simplificado com a identificação dos componentes.	58
Figura 25. Fluxograma dos procedimentos para determinação da área superficial específica.	60
Figura 26. Borbulhadores utilizados nos ensaios de pirólise, onde: (a) borbulhador confeccionado em aço inox e (b) desenho esquemático de um borbulhador.	62
Figura 27. Fluxograma do aparato experimental utilizado nos ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA.	64
Figura 28. Espectros FTIR das três frações de madeira tratada com CCA.	75
Figura 29. Espectros FTIR das três frações de madeira tratada com CCA, (a) região de 3800-2700 cm^{-1} e (b) região de 2000-800 cm^{-1}	75
Figura 30. Perda de massa para as três frações de madeira tratada com CCA na taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	80
Figura 31. Derivada primeira para as três frações de madeira.	82
Figura 32. Conversão das amostras de madeira na taxa de 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	85
Figura 33. Linearização do $\ln(\beta/T_{max}^2)$ versus $1/T_{max}$ das amostras de madeira pelo método de Kissinger.	86
Figura 34. Gráficos do $\log \beta$ versus $1/T$ de acordo com o método de Flynn-Wall-Ozawa.	88
Figura 35. Dependência entre a energia de ativação e o grau de conversão das amostras.	90
Figura 36. Curvas-mestre teóricas e curva experimental, obtidas pela aplicação do método de Criado <i>et al.</i> (2003) para as frações de madeira em estudo.	92
Figura 37. Curvas-mestre teóricas e curva experimental, obtidas pela aplicação do método de Criado para a amostra C1.	93

Figura 38. Ilustração das correntes de entrada e saída no processo de pirólise da fração C1.....	96
Figura 39. Distribuição dos produtos de pirólise em cada uma das cinco etapas de experimentos. A abscissa identifica o número do ensaio e entre parênteses a variável testada.....	103
Figura 40. Retenções dos metais As/Cu/Cr no <i>char</i> (P11) e no <i>char</i> com CaO (demais ensaios), quando utilizada madeira com granulometria grossa (3-8 mm). A abscissa identifica o número do ensaio e entre parênteses a variável testada.....	105
Figura 41. Comparativo da retenção dos metais nos diferentes tamanho de partícula.....	107
Figura 42. Cromatograma dos experimentos P11, P12, e P13 utilizando a configuração do método 1 (coluna: Supelco, detector: TCD, <i>split</i> : 1:20).	108
Figura 43. Cromatograma dos experimentos P11, P12, e P13 utilizando a configuração do método 2 (coluna: Supelco, detector: TCD, <i>split</i> : 1:5).	108
Figura 44. PCS do gás combustível gerado no ensaio P7.	110
Figura 45. PCS do gás combustível gerado no segundo conjunto de experimentos de pirólise. A abscissa identifica o número do ensaio e entre parênteses a variável testada.....	111

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A	constante pré exponencial ou fator de frequência (min^{-1})
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
ACA	arseniato de cobre amoniacal (<i>Ammonical Copper Arsenate</i>)
ACQ	amônia cobre quaternário (<i>Ammonical Copper Quaternary</i>)
As	arsênio
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (norma técnica)
CaCO_3	carbonato de cálcio
CaO	óxido de cálcio
CCA	arseniato de cobre cromatado (<i>Chromated Copper Arsenate</i>)
CCB	borato de cobre cromatado (<i>Chromated Copper Borate</i>)
CG	Cromatografia Gasosa
CH_4	metano
cm	centímetro
CMS	peneira molecular de carbono (<i>Carbon Molecular Sieve</i>)
CO	monóxido de carbono
CO_2	dióxido de carbono
Cr	cromo
Cu	cobre
$d\alpha/dt$	derivada da taxa de conversão em função do tempo
DTG	derivada primeira da curva de perda de massa
E_a	energia de ativação
<i>exp</i>	exponencial
$f(\alpha)$	função diferencial
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
g	grama
$g(\alpha)$	função integral
GP	grau de polimerização (<i>degree of polymerization</i>)
h	hora
Hp	<i>horse power</i>

	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (<i>Optical Emission Spectroscopy with Inducted Coupled Plasma</i>)
ICP-OES	
J	Joule
$k(T)$	constante da taxa em função da temperatura
K	Kelvin
L	litro
L/D	razão entre comprimento e diâmetro
LAPAM	Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais – UCS
LEBio	Laboratório de Energia e Bioprocessos – UCS
ln	logaritmo neperiano
log	logaritmo de base 10
LPol	Laboratório de Polímeros – UCS
m	metro
m ²	metro quadrado
m ³	metro cúbico
mg	miligrama
min	minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
mol	quantidade de substância (átomos, moléculas ou íons)
N ₂	nitrogênio
°C	graus Celsius
<i>onset</i>	temperatura inicial do evento térmico
P. A.	pró-análise
PC	poder calorífico
PCS	poder calorífico superior
PLOT	tubular aberta de camada porosa (<i>Porous Layer Open Tubular</i>)
$Q(x)$	quarta expressão rotacional
R	constante universal dos gases (8,314 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
R ²	coeficiente de correlação de ajuste linear
rpm	rotações por minuto
s	segundo

t	tempo
T	temperatura
TCD	detetor por condutividade térmica (<i>Thermal Conductivity Detector</i>)
TGA	Análise Termogravimétrica
tx	taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
u. a.	unidade arbitrária
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (norma técnica)
v	volume
W	Watt
$Z(\alpha)$	função mestre-teórica ou função experimental
α	conversão
β	taxa de aquecimento

RESUMO

Os postes de madeira da rede de distribuição de energia elétrica são tratados com preservantes para aumentar sua vida útil. Dentre os diversos tipos de preservantes de madeira disponíveis no mercado, o mais utilizado é o arseniato de cobre cromatado (CCA), tendo em vista a sua elevada eficiência para preservar a madeira. A presença de metais nestes preservantes exige uma destinação adequada ao fim da vida útil do poste. O presente estudo propõe a utilização do processo de pirólise como uma alternativa para a destinação final dos postes de madeira removidos da rede de distribuição de energia elétrica. A pirólise da madeira tratada com CCA promove a liberação de compostos voláteis perigosos devido à presença dos metais (Cr/Cu/As) em sua composição. Com o intuito de minimizar estas emissões, reagentes de baixo custo (a base de cálcio) podem ser utilizados durante o processo pirolítico. Neste trabalho, foram avaliados os efeitos de diferentes parâmetros de operação (temperatura, tempo de isoterma, taxa de aquecimento, razão madeira/CaO e velocidade superficial) sobre a retenção dos metais no *char* da madeira tratada com CCA, bem como a influência dos compostos de cálcio sobre o poder calorífico do gás combustível gerado no processo de pirólise. A caracterização da madeira tratada com CCA indicou diferenças na composição química das frações testadas (C1-alburno externo, C2-alburno interno e C3-cerne), especialmente no teor de metais. As análises para a determinação da distribuição de metais indicaram que a concentração de compostos metálicos tende à zero na linha central do poste, de forma que a elevada concentração de metais está localizada na fração externa do poste. Na análise imediata, foi observado um teor mais elevado de cinzas na fração externa da madeira. Na Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) a madeira com CCA apresentou bandas similares a de uma biomassa convencional. Na Análise Termogravimétrica (TGA), observaram-se picos próximos a 276 e 354 °C, referentes à degradação térmica das hemiceluloses e da celulose, respectivamente. A energia de ativação determinada pelo método de Kissinger foi próxima a 156 kJ·mol⁻¹. A E_a média calculada no método de Flynn-Wall-Ozama foi de aproximadamente 153 kJ·mol⁻¹ para C1, 182 kJ·mol⁻¹ para C2 e 170 kJ·mol⁻¹ para C3. Os mecanismos de reação no estado sólido verificados no método de Criado foram comandados, em sua maioria, por processos de difusão. Sob condições controladas de operação, (temperatura, tempo de residência e vazão de ar) o carbonato de cálcio (CaCO₃) foi calcinado visando a obtenção de óxido de cálcio (CaO) com elevada área superficial. Os ensaios preliminares de calcinação indicaram que o CaO com maior área superficial foi obtido a 850 °C com um tempo de residência de 5 min. Na primeira série de ensaios de pirólise verificou-se que à medida que CaO foi adicionado ao sistema, a emissão de metais e a produção de óleo foram inferiores. No segundo lote dos ensaios de pirólise, os efeitos preponderantes para a retenção dos metais no *char* foram a granulometria elevada das partículas, a adição de CaO e a taxa de aquecimento. Devido à adição de CaO, obteve-se menor concentração de CO₂ e foi produzido um gás combustível com poder calorífico próximo a 25 MJ·Nm⁻³.

Palavras-chave: madeira, CCA, pirólise, óxido de cálcio.

ABSTRACT

Wooden poles of the electricity distribution network are treated with preservatives to increase their shelf life. Among the various types of wood preservatives available on the market, the most used is the chromated copper arsenate (CCA), due to its high efficiency for preserving wood. The presence of metals in these preservatives requires proper disposal at the end of pole life. This study proposes the use of pyrolysis process (under controlled conditions) as an alternative to wooden poles disposal after removed from the electricity distribution network. The pyrolysis of CCA treated wood promotes the release of dangerous volatile compounds due to the presence of metals (Cr/Cu/As) in its composition. In order to minimize these emissions, low cost reagents (based on calcium) can be used during the pyrolytic process. In this work, the effect of different operating parameters (temperature, residence time, heating rate, wood/CaO ratio and superficial velocity) on the retention of metals in the char was evaluated, as well as the influence of calcium compounds on the calorific value of the fuel gas generated in the pyrolysis process. The characterization of CCA treated wood indicated differences in the chemical composition of the tested fractions (C1-sapwood, C2-outer core and C3-cord), especially in the metal content. The metals distribution analysis indicated that the concentration of metallic compounds tend to zero at the center of the pole, so the high concentration of metal is located on the outer portion. In the proximate analysis, a higher ash content on the outer portion was observed. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) showed bands very similar to a conventional biomass. In Thermogravimetric Analysis (TGA) peaks centered at 276 and 354 °C were observed, relating to thermal degradation of hemicellulose and cellulose respectively. The activation energy determined by the Kissinger method was approximately 156 kJ·mol⁻¹. The mean activation energy by the Flynn-Wall-Ozama method was 153 kJ·mol⁻¹ for C1, 182 kJ·mol⁻¹ for C2 and 170 kJ·mol⁻¹ for C3. The degradation reaction mechanism determined by using the Criado is mostly controlled by diffusion processes. Under controlled operating conditions (temperature, residence time and air flow) calcium carbonate (CaCO₃) was heated in order to obtain calcium oxide (CaO) with a higher surface area. Preliminary tests indicated that the calcination of CaO with greater surface area was obtained at 850 °C with a residence time of 5 min. In the first series of pyrolysis tests, as CaO was added to the system, lesser metals emission and oil yield were observed. In the second set of pyrolysis tests, the relevant effects identified on the retention of metals was the high particle size of the wood, the addition of CaO and the heating rate. Due to the addition of CaO, the CO₂ concentration was reduced and it was produced a combustible gas with a calorific value close to 25 MJ·Nm⁻³.

Keywords: wood, CCA, pyrolysis, calcium oxide.

1 INTRODUÇÃO

A dependência mundial de combustíveis fósseis gera preocupações relacionadas ao aquecimento global. Devido à crescente conscientização ambiental e à substituição de produtos de fontes não-renováveis por produtos naturais provenientes de fontes renováveis, busca-se um maior aproveitamento dos recursos renováveis (ÅKERHOLM *et al.*, 2004). Uma forma de mitigar a dependência de combustíveis fósseis é promover o uso de combustíveis alternativos como a biomassa. Desde os primórdios da civilização, a madeira vem sendo utilizada para inúmeros fins, tais como geração de calor e energia, construção civil, mobiliário, cercas, dormentes, como matéria-prima para fabricação de papel, tendo sido muito utilizada para a confecção de postes de distribuição de energia elétrica e telefonia, dentre uma infinidade de outras aplicações (HELSEN *et al.*, 1998; KERCHER & NAGLE, 2001; SONG *et al.*, 2006; KO *et al.*, 2010).

As empresas de distribuição de energia elétrica, com o intuito de manter e expandir suas redes de distribuição geram diversos tipos de resíduos, tais como ferragens, cabos, postes de madeira e de concreto, isoladores de porcelana, lâmpadas, entre outros (CPFL, 2012). Em geral, os referidos resíduos são destinados a depósitos e uma pequena parcela é reciclada ou utilizada em outras atividades.

A madeira possui uma estrutura química bastante complexa, formada basicamente por polissacarídeos (celulose e hemicelulose), lignina e, em menores quantidades, compostos extrativos e inorgânicos. Devido à sua origem orgânica, a madeira é suscetível ao ataque de fungos, bactérias, insetos xilófagos (cupins), moluscos e crustáceos (MENDES, 1988). Com o intuito de aumentar a vida útil da madeira, devido às suas limitações de processamento como baixa estabilidade térmica e alta absorção de umidade, tem-se utilizado diferentes substâncias preservantes (SHEBANI *et al.*, 2008).

Dentre os diversos tipos de preservantes de madeira disponíveis no mercado, o mais utilizado é o arseniato de cobre cromatado (CCA), tendo em vista a sua elevada eficiência para preservar a madeira (HELSEN & BULCK, 2005). Após a impregnação, os componentes metálicos são fixados à parede celular da madeira permanecendo na matriz por um longo período de tempo (KINATA *et al.*, 2012). O CCA é amplamente utilizado para a impregnação de postes de madeira utilizados na rede de distribuição de energia. Os postes de madeira removidos da rede de distribuição de energia elétrica devem ter uma destinação adequada devido à presença dos metais provenientes do seu tratamento de preservação. Os metais

1 INTRODUÇÃO

presentes na madeira tratada com CCA são suscetíveis à lixiviação e uma possível contaminação do meio ambiente deve ser considerada (KARTAL *et al.*, 2007).

Existe uma grande dificuldade no reaproveitamento de resíduos de madeira tratados com CCA, de forma que a disposição final destes resíduos é um problema crescente em diversos países. Uma alternativa de destinação dos resíduos de madeira tratada com CCA é a utilização de processos termoquímicos (pirólise/gaseificação) (KAKITANI *et al.*, 2004). Dentre estes processos, a pirólise se destaca devido aos produtos gerados. A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico no qual ocorre a degradação térmica de uma matéria-prima, na ausência parcial ou total de oxigênio (BRIDGWATER, 2007). A descontaminação da madeira tratada com CCA gera produtos no processo de pirólise (*char*/bio-óleo/gás combustível) que possuem propriedades comercialmente atrativas. O *char* possui características adsorventes, minimizando a presença dos metais na fase gás. O óleo gerado em processos de pirólise pode ser utilizado como substituto de fontes não-renováveis para a produção de combustíveis, enquanto o gás combustível pode ser utilizado como fonte de calor para as reações endotérmicas envolvidas no processo de pirólise, ou ainda como um precursor para a produção de gás de síntese (CO/H₂).

Reagentes de baixo custo (a base de óxido de cálcio) podem ser utilizados durante o processo de pirólise com o objetivo de aumentar a retenção dos metais no *char* e incrementar o poder calorífico do gás combustível (WANG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2014). Entretanto, são escassas as informações na literatura sobre o desempenho destes reagentes no processo de pirólise da madeira tratada com CCA. Desta forma, a principal contribuição deste trabalho é avaliar o efeito de diferentes parâmetros de operação (temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, quantidade de óxido de cálcio e velocidade de escoamento de N₂) sobre a retenção dos metais no *char* produzido durante o processo de pirólise da madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo, bem como a influência da presença dos compostos de cálcio sobre o poder calorífico do gás combustível.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o desempenho térmico, cinético e fluidodinâmico dos diferentes parâmetros de operação (temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, quantidade de óxido de cálcio e velocidade superficial) sobre a retenção dos metais no *char* e no poder calorífico do gás produzido durante o processo de pirólise da madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este estudo tem como objetivos específicos:

- a) quantificar os componentes da madeira (holocelulose, lignina e extrativos) presentes em diferentes frações do poste de madeira tratada com CCA;
- b) determinar a concentração dos metais Cu/Cr/As presentes em diferentes frações do poste de madeira tratada com CCA;
- c) realizar o estudo cinético da reação de pirólise nas diferentes frações do poste de madeira, verificando a influência da presença de metais sobre os parâmetros cinéticos (energia de ativação/mecanismo controlador da reação);
- d) desenvolver o processo de produção de óxido de cálcio (CaO) calcinado a partir do carbonato de cálcio (CaCO₃), com propriedades adequadas para a fixação dos metais (Cu/Cr/As) no *char* produzido no processo de pirólise de madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo;
- e) avaliar o efeito de diferentes parâmetros de operação (temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, razão madeira/CaO e velocidade superficial) sobre a retenção dos metais no *char* produzido durante o processo de pirólise da madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo; e,
- f) avaliar a influência da presença dos compostos de cálcio (CaO) sobre o poder calorífico do gás combustível produzido durante o processo de pirólise da madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos e alguns dos principais trabalhos publicados na literatura relacionados a este estudo. Inicialmente são introduzidos conceitos relacionados à madeira, seus aspectos básicos, importância e aplicações. Na sequência são relatados os meios de preservação da madeira, seguido dos processos termoquímicos de tratamento de resíduos. Finalmente, são abordados os aspectos referentes à pirólise, ao tipo de reator e as possíveis interações do óxido de cálcio com os metais presentes na madeira tratada com CCA.

3.1 MADEIRA

Disponíveis em quase todos os territórios do planeta, as árvores representam uma das matérias-primas mais antigas já utilizadas pelo homem – a madeira. A sua utilização de forma eficiente requer um conhecimento não somente sobre as quantidades das diversas substâncias que a compõe, mas também sobre como estas substâncias encontram-se distribuídas nas paredes da célula vegetal. A anatomia da madeira é formada pela casca, alburno e pelo cerne, conforme Figura 1. O alburno é constituído por células funcionais responsáveis pela condução da água e solutos dissolvidos. Quando essas células se tornam inativas para o transporte de nutrientes, elas passam a constituir o cerne. O cerne é composto por células mortas e tem a função de dar sustentação à árvore. O cerne contém óleos, resinas, gomas e compostos fenólicos, caracterizando sua maior durabilidade e menor permeabilidade (SIAU, 1995).

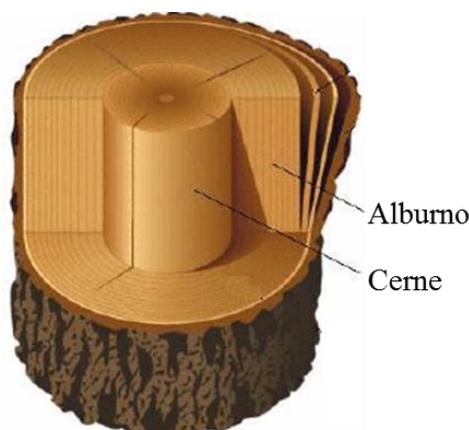


Figura 1. Anatomia simplificada de uma árvore (adaptado de Costa, 2001).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A madeira possui uma estrutura química bastante complexa, formada basicamente por lignina e polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) (GOMES, 2008). Estas estruturas químicas são compostas, em sua maioria, por átomos de carbono, hidrogênio e de oxigênio. As árvores podem ser diferenciadas botanicamente em duas classes principais, as do grupo *Angiospermae* (folhosas, ex. *Eucalyptus*) e as *Gymnospermae* (coníferas, ex. *Pinus*) (OLIVEIRA, 2009).

3.1.1 Classificação da madeira

As árvores Coníferas, ou *Gymnospermae*, são denominadas em inglês pelo termo *softwood* (madeira mole) (GOMES, 2008). Tem, por características, plantas de sementes descobertas, madeiras resinosas e não-porosas (IPT, 1988; ROWELL, 2005). No Brasil destacam-se as espécies *Pinus elliottii* e *Pinus taeda* (POLETTO, 2009). Nas árvores do grupo das *Angiospermae*, destacam-se as conhecidas como Dicotiledôneas arbóreas, também denominadas em inglês pelo termo *hardwood*, ou madeira dura (IPT, 1988; ROWELL, 2005). São plantas de sementes cobertas ou protegidas pelas flores, folhosas e porosas (GOMES, 2008). As espécies *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus citriodora* são predominantes no Brasil (POLETTO, 2009).

As Coníferas e as Folhosas são muito diferentes entre si. O Quadro 1 resume as características principais das Coníferas e Folhosas. A Figura 2 apresenta algumas diferenças típicas entre os tecidos celulares destas duas espécies.

Espécies Coníferas	Espécies Folhosas
Não possuem vasos lenhosos	Possuem vasos lenhosos
Poucos tipos de células	Muitos tipos de células
Células arranjadas de forma radial	Células arranjadas de forma aleatória
Sementes descobertas ou desprotegidas	Sementes protegidas pelas flores

Quadro 1. Principais diferenças entre as espécies Coníferas e Folhosas (adaptado de Rodolfo Júnior, 2005).

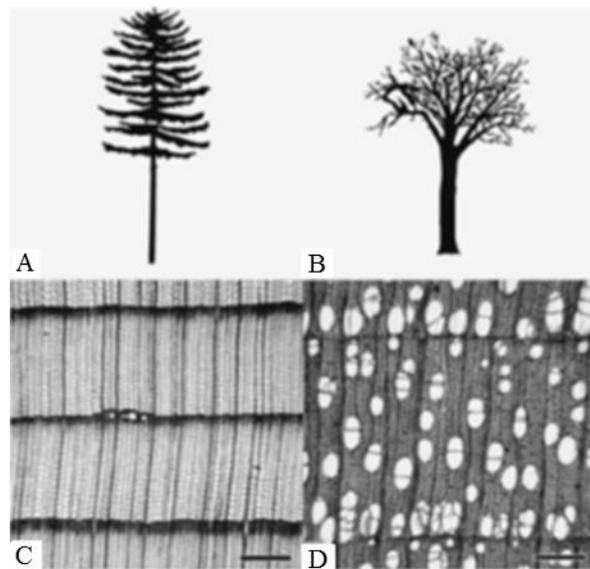


Figura 2. Aspecto genérico de: (A) Conífera e de (B) Folhosa. Microscopia ótica com aumento de 300 μm do corte transversal de: (C) Conífera, com os canais de resina dispostos entre os espaços mais claros; e (D) Folhosa, apresentando poros ou vasos (Rowell, 2005).

3.1.2 Composição química da madeira

A estrutura química da madeira afeta profundamente as propriedades de resistência mecânica, aparência, resistência à umidade e penetração de agentes químicos, degradabilidade e durabilidade, qualidade das fibras e reatividade química (RODOLFO JÚNIOR, 2005). A madeira é um compósito natural de matéria lignocelulósica, tridimensional, composta por uma rede interconectada por celulose, hemicelulose, lignina, e em menores quantidades, extrativos e material inorgânico (ROWELL, 2005; ISHIDA *et al.*, 2007). A composição média de madeira seca, desconsiderando-se minerais e elementos como nitrogênio e enxofre (presentes em quantidades inferiores a 0,2%), é formada por 50% de carbono, 44% de oxigênio e 6% de hidrogênio (GOMES, 2008).

A celulose, principal componente de todas as fibras naturais, é o polímero orgânico mais abundante na Terra dentre as substâncias orgânicas renováveis, e representa aproximadamente $1,5 \cdot 10^{12}$ toneladas da produção anual total de biomassa (KLEMM *et al.*, 2005; GURGEL, 2010). Na madeira seca, a celulose é responsável por 40-45% da composição celular, sendo avaliada como o elemento estrutural central da madeira (TELMO & LOUSADA, 2011). A celulose potencialmente fornece energia sustentável, proveniente da biomassa de plantas, com a perspectiva de reduzir a poluição e a produção de energia de origem fóssil (HULT *et al.*, 2001; CAPART *et al.*, 2004; MANLIEEV *et al.*, 2007; CRÉPY *et*

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

al., 2011). O primeiro polímero termoplástico de base celulósica foi processado em 1870 pela *Hyatt Manufacturing Company*, demonstrando que esta nova classe de materiais poderia ser produzida em escala industrial (KLEMM *et al.*, 2005). A maior área de aplicação deste recurso natural são as indústrias de papel e têxteis, mas os produtos derivados da celulose são aplicados em laminados, filmes óticos, materiais de construção e nas indústrias farmacêutica e de cosméticos (KLEMM *et al.*, 2005; FREIRE *et al.*, 2006).

A estrutura química da celulose foi deduzida em 1920, no estudo pioneiro de Hermann Staudinger (GUNAY *et al.*, 2013). Ele determinou que a molécula de celulose é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar e pertencente a classe dos glicídios. O polissacarídeo é formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose e cada unidade possui grupos hidroxilas livres, conforme representado na Figura 3.

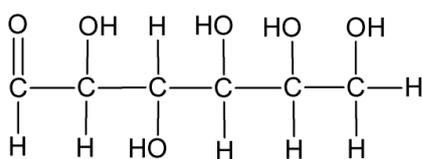


Figura 3. Fórmula estrutural da D-glucose (IPT, 1988).

No caso de monossacarídeos (como a glucose), o grupo aldeídico do carbono 1 pode reagir com o grupo alcoólico do carbono 5, formando um semi-acetal interno, ou seja, um anel estável de seis átomos. A Figura 4 mostra três modos de representação da β -D-glucose, onde os modos (A) e (B) são normalmente os mais utilizados, porém o modo (C) é o que fornece a melhor visualização de sua estrutura.

A molécula linear de glucose é ligada lateralmente por átomos de hidrogênio, e sua repetição proporciona uma estrutura ordenada e cristalina, responsável pela estabilidade térmica e baixa reatividade da madeira quando comparada a outros tipos de plantas (IPT, 1988; KLEMM *et al.*, 2005; OLIVEIRA, 2009). Por este motivo, a celulose é mais compatível com compostos polares, como ácidos e bases, do que com compostos apolares como poliolefinas, o que a torna insolúvel na maioria dos solventes comerciais (RODOLFO JÚNIOR, 2005; TELMO & LOUSADA, 2011). A Figura 5 representa a ligação dos monômeros de glucose.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

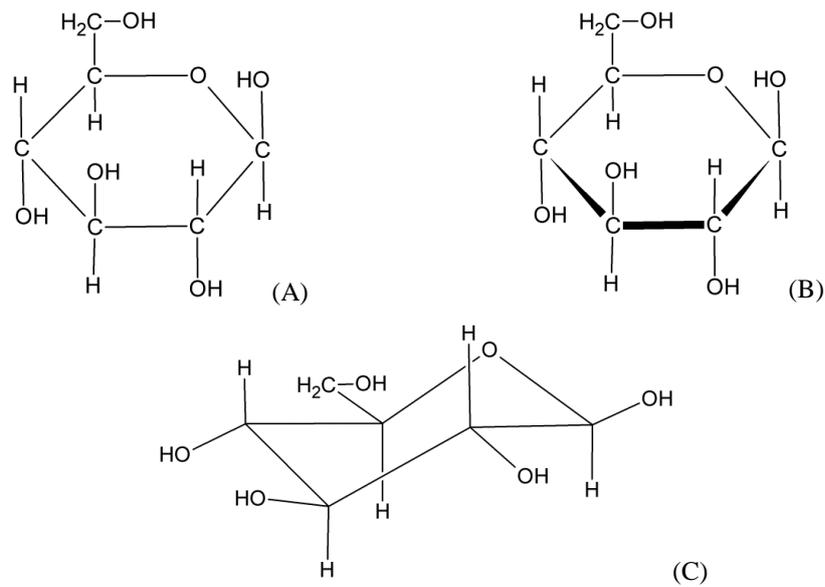


Figura 4. Modos de representação da β -D-glucose, onde: (A) e (B) são os modos normalmente utilizados; e, (C) fornece a melhor visualização da configuração da molécula (IPT, 1988).

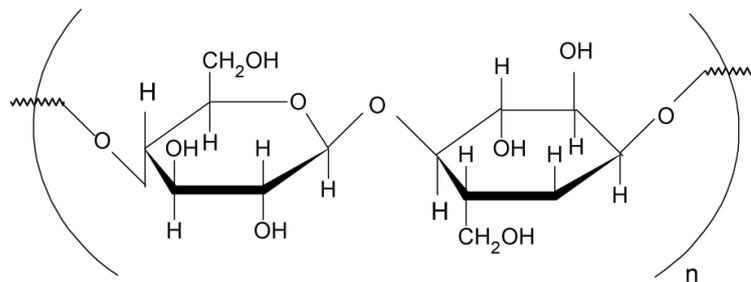


Figura 5. Formação da molécula de celulose por meio da ligação entre monômeros de glucose (adaptado de Moraes *et al.*, 2005).

Seis diferentes formas polimórficas de celulose já foram bem documentadas (I, II, III1, III11, IV1 e IV11), sendo a celulose tipo I, ou celulose nativa, a forma encontrada na natureza (O'SULLIVAN, 1997). Estudos recentes afirmam que a celulose do tipo I é composta por dois tipos distintos de cristais (I α e I β) que dependem da origem da amostra, e coexistem na fibra em diferentes proporções (ÅKERHOLM *et al.*, 2004). O tipo I α está associado a bactérias e algas, enquanto o tipo I β é dominante em grandes plantas, sendo encontrado no algodão e na madeira (HULT *et al.*, 2003; POLETTO *et al.*, 2011). A presença ou predominância de um dos tipos de cristais pode explicar a diferença entre as propriedades físicas das fibras vegetais (ÅKERHOLM *et al.*, 2004). Segundo Jandura *et al.* (2000) a celulose pode ser considerada um material parcialmente cristalino, com regiões organizadas cercadas por regiões não-organizadas. Aproximadamente 65% da celulose presente na

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

madeira é formada por celulose cristalina, entretanto, existem outras plantas que chegam a contar com 80% de cristalinidade (RODOLFO JÚNIOR, 2005).

O grau de polimerização (GP) é uma das características mais importantes da estrutura cristalina, pois fornece a razão entre as regiões cristalina e amorfa da fibra (POLETTO *et al.*, 2011). A celulose nativa não apresenta nenhum comportamento termoplástico evidente, devido à forte ligação de hidrogênio inter e intramoleculares (CRÉPY *et al.*, 2011). As ligações de hidrogênio intramoleculares (entre as unidades de glucose da mesma molécula) são responsáveis pela rigidez nas cadeias unitárias, enquanto as ligações intermoleculares (entre unidades de glucose de molécula adjacentes) caracterizam a formação da fibra vegetal (IPT, 1988). O GP da celulose proveniente de madeira apresenta valores típicos entre 300 e 1700, contudo, no algodão, pode alcançar valores de até 12000 (KLEMM *et al.*, 2005; GURGEL, 2010). Com exceção da celulose e da lignina, outros constituintes da madeira (extrativos e hemiceluloses) não são estáveis termicamente e sofrem degradação em estágios iniciais de aquecimento (OUAJAI & SHANKS, 2005).

As hemiceluloses são polissacarídeos como a celulose, mas são constituídas de vários tipos de unidades de açúcar de baixa massa molecular (MORAIS *et al.*, 2005; TELMO & LOUSADA, 2011). A Figura 6 apresenta os açúcares mais comuns na composição da classe de hemiceluloses. As hemiceluloses são polímeros ramificados e de cadeia mais curta, onde predominam pentoses e hexoses que, quando isoladas da madeira, se apresentam na forma de uma mistura complexa de polissacarídeos. Ao contrário da celulose, as hemiceluloses são amorfas, o que as torna mais suscetíveis às reações químicas e à degradação térmica (IPT, 1988; OLIVEIRA, 2009). As pentosanas são as moléculas formadas pela condensação de pentoses, enquanto que as hexosanas são as moléculas formadas pela condensação de hexoses (MORAIS *et al.*, 2005). Possuem um GP muito inferior ao da celulose, variando entre 200 e 300. Nas madeiras provenientes de árvores folhosas, a proporção de hemicelulose geralmente é maior do que aquela encontrada nas coníferas (IPT, 1988; OLIVEIRA, 2009). É importante frisar que o termo hemicelulose não designa um composto químico, mas sim uma classe de componentes poliméricos, onde cada componente possui propriedades peculiares (MORAIS *et al.*, 2005).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

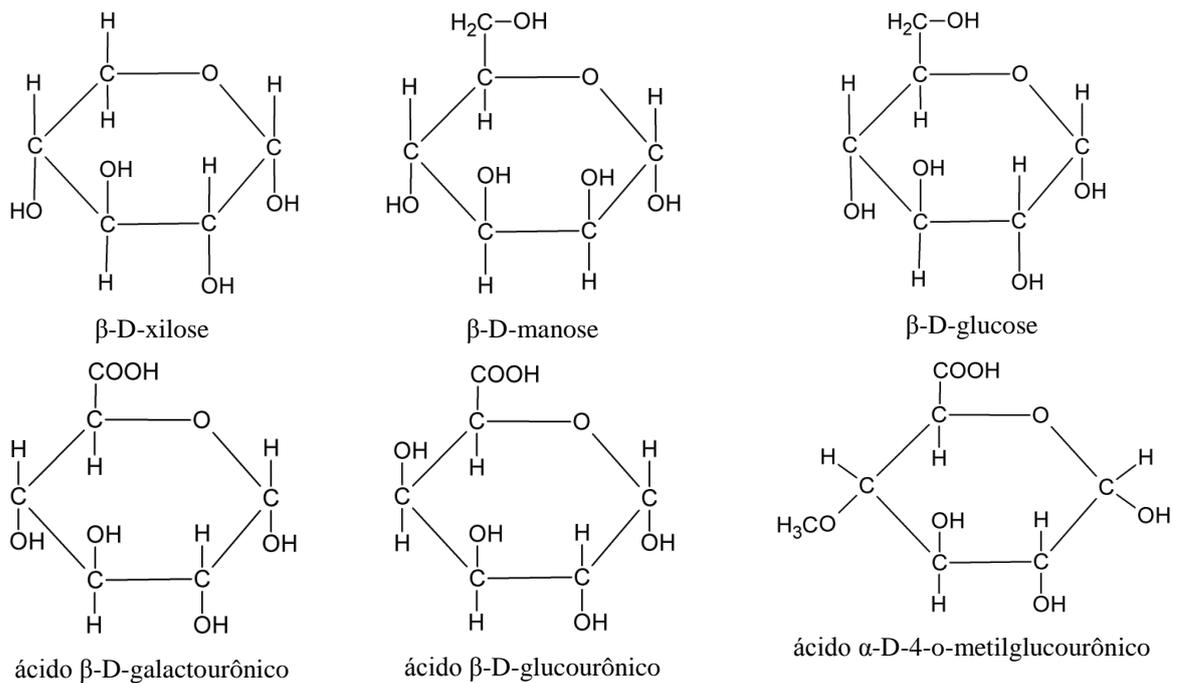


Figura 6. Açúcares que compõe as hemiceluloses (adaptado de IPT, 1988).

A lignina é um polímero amorfo com alta concentração de estruturas fenólicas de variadas massas molares e contém, como elementos químicos, carbono, hidrogênio e oxigênio (OLIVEIRA, 2009). A lignina é o terceiro polímero natural mais abundante na natureza, apenas atrás da celulose e das hemiceluloses, sendo uma importante matéria-prima mundial na produção de bioprodutos e biocombustíveis (TELMO & LOUSADA, 2011). Sua estrutura principal provém da polimerização dehidrogenativa (iniciada por enzimas), tendo como precursores primários as substâncias apresentadas na Figura 7.

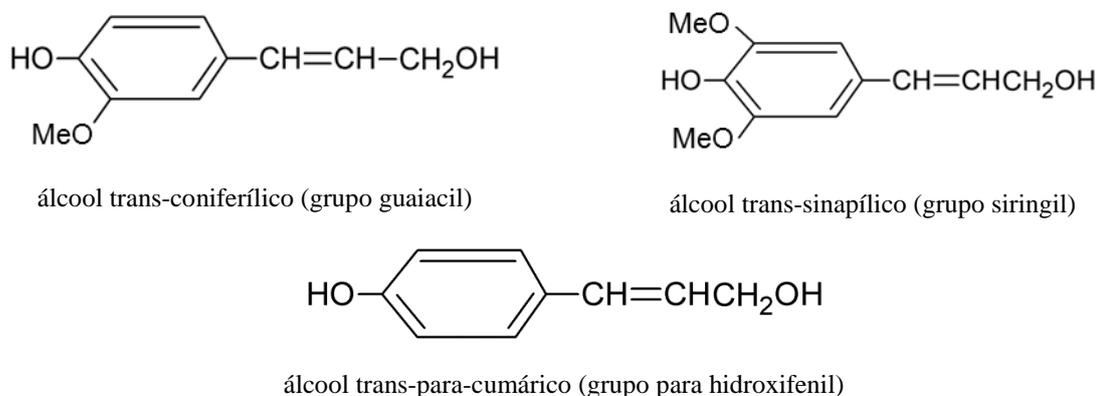


Figura 7. Precursores primários da lignina (IPT, 1988; Gomes, 2008).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A lignina promove rigidez às fibras de celulose fornecendo coesão à microestrutura, sendo encontrada em diversas plantas do reino vegetal (GOMES, 2008). Na madeira, a lignina é o agente de ligação entre as células e seu conteúdo varia entre 20 a 40% (TELMO & LOUSADA, 2011). A lignina está sempre associada à hemicelulose, não apenas por meio da interação física como também por ligações covalentes (IPT, 1988; GURGEL, 2010). Na Figura 8 é possível observar a complexa estrutura da lignina apresentada por Gandini (2008).

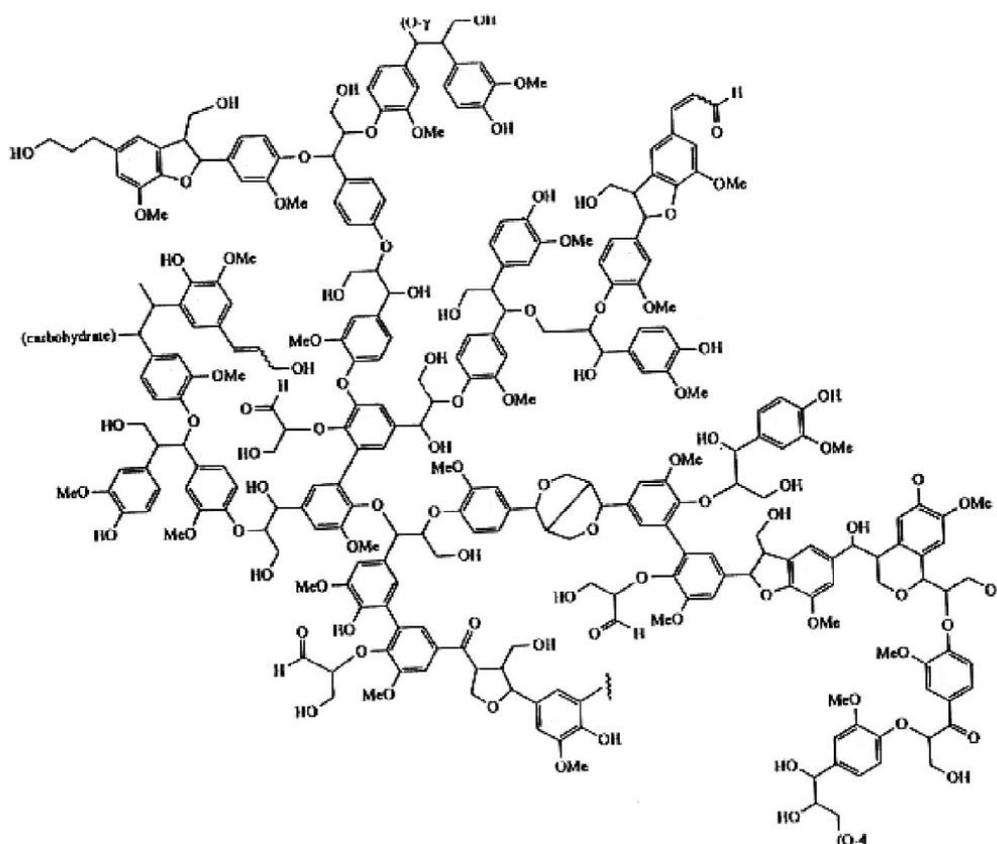


Figura 8. Estrutura hipotética da lignina (Gandini, 2008).

Apesar de serem classificados como constituintes menores ou secundários da madeira, os extrativos são usados para caracterizar cada espécie de madeira. A classe de materiais extrativos é frequentemente responsável por determinadas características da planta, como, por exemplo, cor, odor, resistência natural ao apodrecimento e propriedades abrasivas. Além disto, os extrativos influenciam diretamente nos processos de secagem, de adesão, higroscopicidade, propriedades térmicas e acústicas das madeiras (OLIVEIRA, 2009).

Os extrativos podem ser classificados em diversos grupos, de acordo com sua estrutura química. Alguns exemplos destes compostos são terpenos, flavonóides, ceras, ácidos graxos,

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

esteróides e hidrocarbonetos (GOMES, 2008; TELMO & LOUSADA, 2011). Em regiões de clima temperado, a presença de extrativos na madeira pode variar de 0,5% a 10%, enquanto que, em regiões de clima tropical, este valor pode ser superior a 20% (OLIVEIRA, 2009).

Os terpenos e seus derivados são substâncias odoríferas, sendo amplamente encontrados no reino vegetal. Podem ser considerados múltiplos de unidades de isopreno (2-metil butadieno), sendo classificados pelo número de unidades ligadas entre si. Os extrativos de folhosas, como é o caso do gênero *Eucalyptus*, contém todas as classes de terpenos, porém os mais importantes são os monoterpênos α -pineno, β -pineno e limoneno, apresentados na Figura 9 (MORAIS *et al.*, 2005).

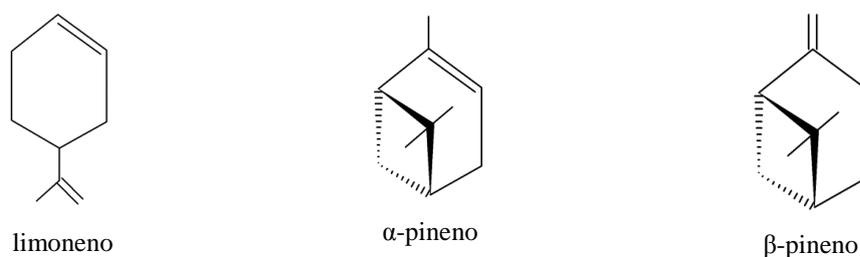
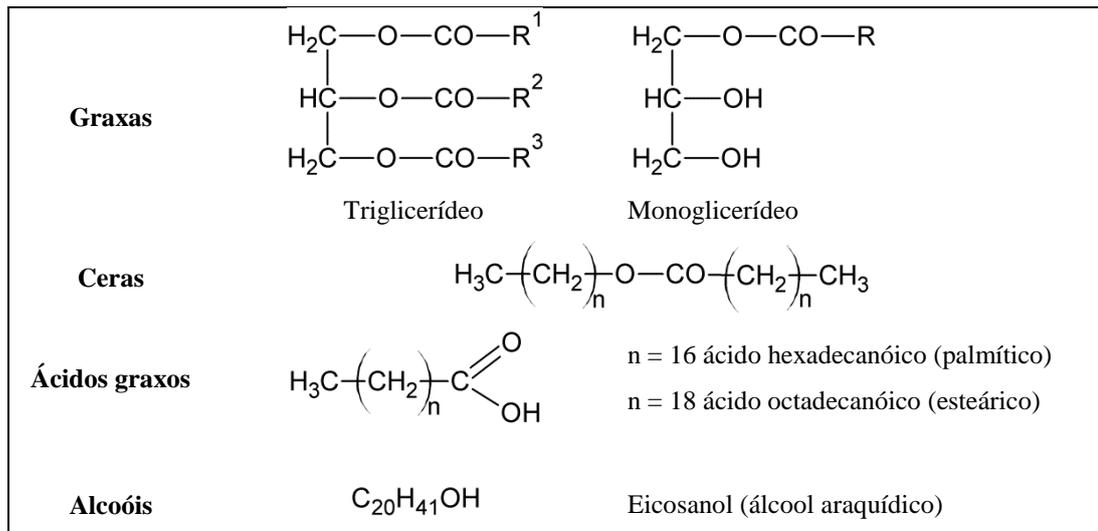


Figura 9. Principais monoterpênos de folhosas (adaptado de Morais *et al.*, 2005).

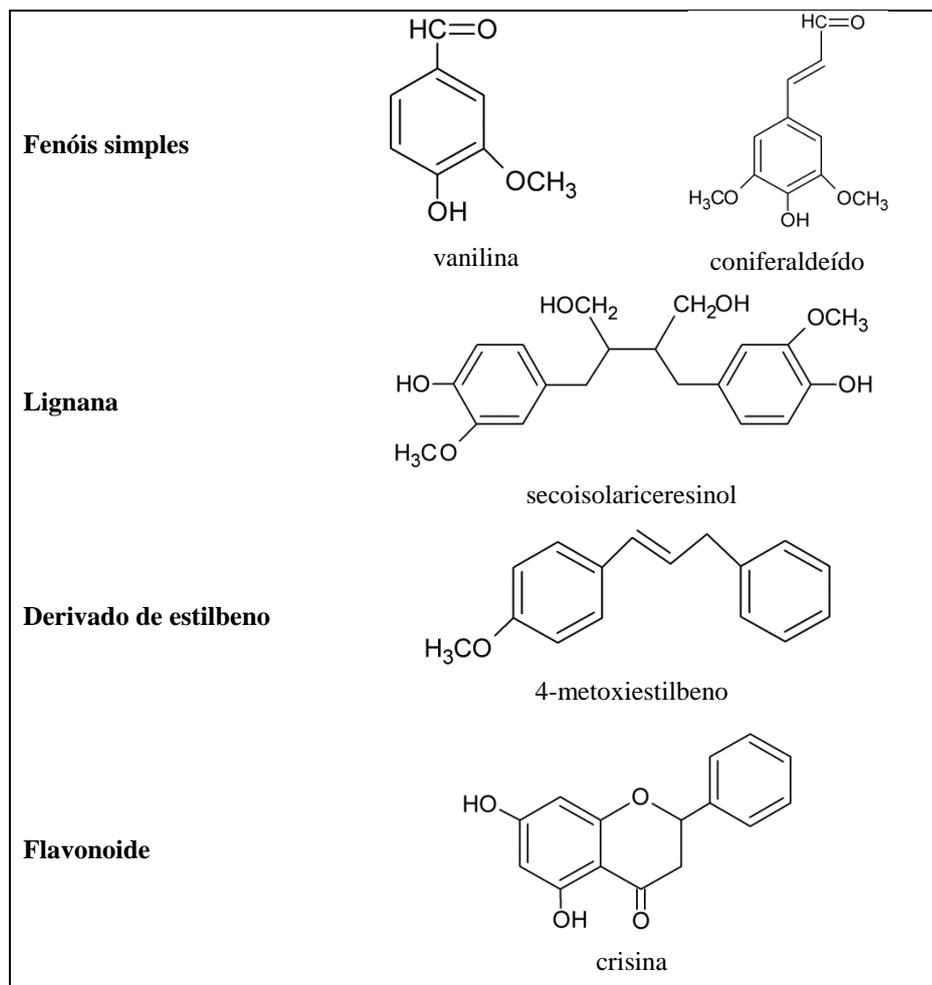
Outros compostos que fazem parte da categoria de extrativos da madeira são as graxas e as ceras. As graxas são definidas como ésteres de ácidos carboxílicos de cadeias longas (ácidos graxos) com glicerol, enquanto que as ceras são ésteres de ácidos graxos com alcoóis de alta massa molecular (IPT, 1988; MORAIS *et al.*, 2005). O Quadro 2 mostra graxas, ceras e seus componentes isolados de madeiras de folhosas.

Nos extrativos de folhosas também se encontram vários compostos fenólicos, dos quais alguns são resíduos e subprodutos da biossíntese da lignina (MORAIS *et al.*, 2005). Os referidos compostos são comumente divididos em fenóis, lignanas, derivados de estilbeno e flavonóides (IPT, 1988). Exemplos típicos de compostos fenólicos encontrados em madeiras provenientes de folhosas estão dispostos no Quadro 3.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



Quadro 2. Graxas, ceras e seus componentes em madeiras folhosas (adaptado de IPT, 1988).



Quadro 3. Exemplos de compostos fenólicos presentes em madeiras coníferas (adaptado de MORAIS *et al.*, 2005).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os extrativos são solúveis em água, em solventes orgânicos, como o benzeno, ou ainda em ambos. Portanto, podem ser removidos das fibras de madeira por meio do usual método de extração por solvente (ISHIDA *et al.*, 2007; TELMO & LOUSADA, 2011). Os extrativos solúveis em água são principalmente alguns sais (ou minerais inorgânicos), açúcares e polissacarídeos, enquanto a classe dos ácidos e ésteres graxos, alcoóis de cadeia longa e compostos fenólicos são solúveis em solventes orgânicos (SILVÉRIO *et al.*, 2006). No entanto, o procedimento de extração por solventes pode causar um pequeno dano à estrutura da fibra, expondo a superfície celulósica. Na indústria de celulose e de papel, a permanência da menor quantidade possível de extrativos na etapa de polpação é altamente desejável para minimizar problemas de incrustações destes compostos nas etapas posteriores de branqueamento e processamento. Portanto, o teor de extrativos é industrialmente considerado um importante parâmetro de qualidade na seleção da madeira (SILVÉRIO *et al.*, 2006).

3.2 TRATAMENTO E PRESERVAÇÃO DA MADEIRA

A preservação da madeira consiste de diferentes técnicas para protegê-la dos agentes deterioradores, que podem ser de natureza química, física ou biológica. As referidas técnicas vão desde a adoção de detalhes construtivos e de utilização, que impedem a ação desses agentes deterioradores, até a aplicação de preservativos de madeira. A durabilidade da madeira pode ser melhorada por meio de tratamentos químicos que proporcionam maior durabilidade, protegendo, assim, os recursos florestais (SANTINI, 1988; MENDES & ALVES, 1988; BHATTACHARYA *et al.*, 2002; ALVAREZ, 2009).

A preservação da madeira pode ocorrer por meio de processos não industriais, tais como imersão simples, pincelamento e pulverização, ou de processos industriais, realizados por vácuo-pressão em autoclave nas usinas de preservação de madeira. A escolha do preservante e do processo de preservação depende do tipo de madeira e das condições de sua utilização (ABPM, 2014). Os preservantes de madeira dividem-se em óleosolúveis e hidrossolúveis. Os mais conhecidos são: o creosoto, o alcatrão, naftalenos, pentaclorofenol, borato de cobre cromatado (CCB), Amônia Cobre Quaternário (ACQ), arseniato de cobre amoniacal (ACA) e o arseniato de cobre cromatado (CCA) (MENDES & ALVES, 1988; MAGALHÃES & PEREIRA, 2003; GALVÃO *et al.*, 2004).

A madeira tratada é principalmente aplicada nos seguintes segmentos:

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- a) construção civil. A madeira tratada é uma excelente alternativa para o uso em sistemas construtivos, pois permite qualquer tipo de acabamento tradicional, além de proporcionar redução do desperdício de madeira, rapidez na montagem, versatilidade e economia;
- b) ferroviário. A madeira tratada possui um alto índice de aproveitamento em dormentes para o setor metro-ferroviário. Sua utilização propicia ainda economia, alto desempenho, durabilidade e versatilidade;
- c) rural. Mourões, esticadores e outras peças feitas com madeira de eucalipto tratada representam uma alternativa à utilização de espécies de madeira nativa. As principais vantagens da utilização desse material são disponibilidade, economia, durabilidade e segurança;
- d) elétrico. Postes representam de 20% a 25% dos custos de implantação de redes de distribuição de energia.

A Figura 10 exemplifica algumas das possíveis aplicações de madeiras tratadas discutidas nas alíneas a-c.

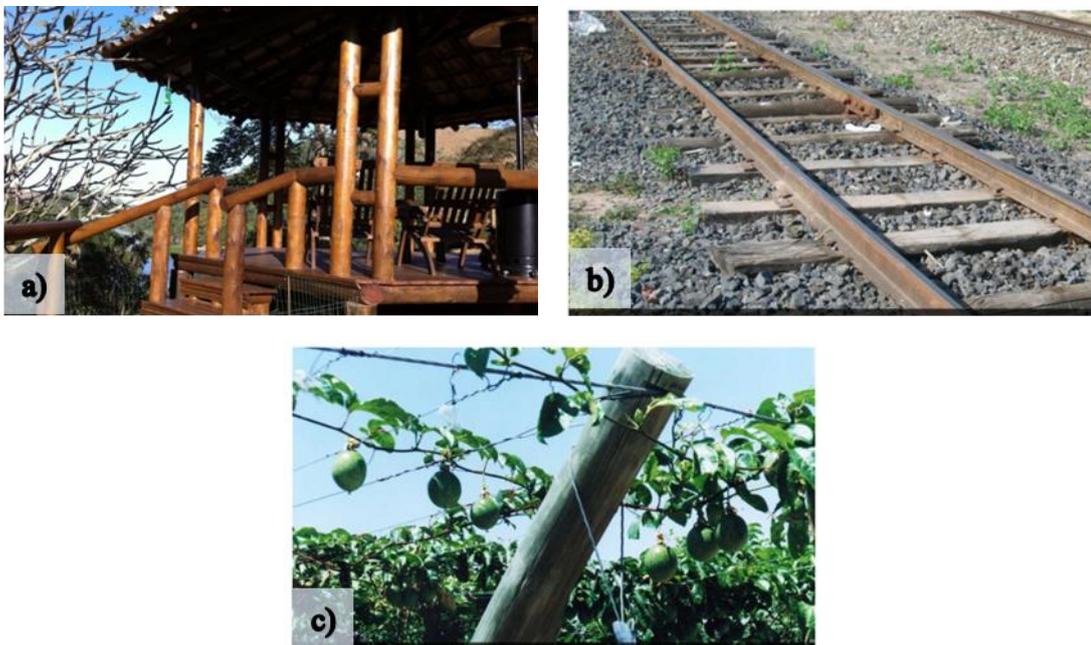


Figura 10. Exemplos de aplicação para madeiras tratadas, onde (a) construção civil; (b) segmento ferroviário; e, (c) meio rural (ABPM, 2014).

Quando comparados a outros materiais disponíveis no mercado, a utilização de postes de madeira tratada com preservantes para a distribuição de energia elétrica proporciona:

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- i. melhor nível básico de isolamento (NBI) elétrico;
- ii. fácil manuseio e transporte;
- iii. fácil manutenção;
- iv. disponibilidade de matéria-prima;
- v. maiores espaçamentos, e;
- vi. economia.

A Figura 11 exemplifica algumas das possíveis aplicações de madeiras tratadas com preservantes quando destinadas ao setor elétrico.



Figura 11. Exemplos de aplicações de madeiras tratadas com preservantes no segmento elétrico, onde (a) iluminação decorativa; (b) iluminação pública; e, (c) e (d) pátio de usina de preservação destinada à iluminação pública (ABPM, 2014).

Em geral, os processos de pincelamento, imersão, banho quente-frio e Boucherie modificado são indicados tanto para os preservantes óleos solúveis, quanto para os preservantes hidrossolúveis e para madeiras secas. Os processos de difusão e substituição de seiva são indicados para preservantes hidrossolúveis e para madeiras recém-cortadas (verde) (MILTON, 1995; HELSEN *et al.*, 2003; GALVÃO *et al.*, 2004; VIDAURRE *et al.*, 2007).

Os processos sob pressão são mais eficientes em relação aos processos realizados à pressão atmosférica, permitindo o controle da retenção e penetração do preservante à madeira

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

(KAKITANI *et al.*, 2009). Os processos sob pressão podem ser divididos em: célula cheia (Bethell) e célula vazia (Rueping e Lowry) (MENDES & ALVES, 1988; COOPER *et al.*, 1994; MILTON, 1995; GALVÃO *et al.*, 2004). No processo célula cheia, a madeira é submetida a um vácuo inicial de cerca de 560 a 630 mmHg por aproximadamente 1 hora, em autoclave. Em seguida, a solução preservante é introduzida na autoclave até toda a madeira ficar submersa. Na sequência, a autoclave é pressurizada (normalmente em torno de 14 bar), por um período médio de 2 a 4 horas. Finalmente, a solução preservante é drenada da autoclave, e o excesso de preservante impregnado a madeira é removido (sob vácuo).

O processo célula vazia (Rueping) consiste na aplicação inicial de uma pressão média de 4 bar na autoclave. Em seguida a solução preservante é alimentada (à pressão atmosférica) na autoclave. Posteriormente, há uma elevação da pressão interna da autoclave (aproximadamente 14 bar). Os passos seguintes do processo são semelhantes ao processo da célula cheia. O processo Lowry é semelhante ao processo Rueping, diferindo apenas no modo de aplicação do preservante. No processo Lowry o preservante é alimentado diretamente na autoclave, sem que a madeira seja previamente submetida à pressão (MENDES & ALVES, 1988; GALVÃO *et al.*, 2004; COOPER *et al.*, 1994; MILTON, 1995; HELSEN *et al.*, 2003; KAKITANI *et al.*, 2009; KINATA *et al.*, 2012).

Dentre os critérios para avaliação da eficiência do tratamento preservativo, a quantidade de preservante retida pela madeira e a profundidade da penetração são relevantes. A capacidade de penetração da solução de tratamento e a taxa de fixação dependem de vários fatores, tais como: temperatura, umidade relativa da madeira, espécie de madeira, tipo e a formulação do preservante (SLEET *et al.*, 1997). De uma forma geral, a penetração média deve ser superior a 1 cm de profundidade e a retenção deve ser de no mínimo 6,5 kg de ingredientes ativos por m³ de madeira, para peças a serem utilizadas em contato com o solo (PAES *et al.*, 2005). Segundo o Padrão Técnico nº 1513 (2009), utilizado pela Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL), a penetração do preservante deve atingir todo o alburno, em qualquer posição ao longo do poste. Em relação à retenção do preservante, o valor médio de um lote de postes não pode ser inferior a 11,1 kg·m⁻³, e o valor mínimo para cada poste individual deve ser de 9,6 kg·m⁻³.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.2.1 Arseniato de cobre cromatado (CCA)

A fixação do arseniato de cobre cromatado à madeira ocorre através de mecanismos complexos, ainda não havendo um consenso a respeito de todas as etapas envolvidas no processo de fixação. O cromo promove a fixação do cobre e do arsênio à madeira a partir da formação de complexos metálicos pouco solúveis junto aos componentes poliméricos da parede celular da madeira (PIZZI, 1982; SANTINI, 1988; BULL *et al.*, 2000; KARTAL, 2003; KAZI & COOPER, 2006;).

O CCA mantém características como condutividade elétrica e combustibilidade inalteradas, além de não deixar resíduos na superfície da madeira e não exalar vapores ou odores (KARTAL, 2003; HELSEN & BULCK, 2005; PEDERSEN *et al.*, 2005; JANIN *et al.*, 2009; KO *et al.*, 2010). O CCA é composto por óxido de cobre (CuO), trióxido de cromo (CrO₃) e pentóxido de arsênio (As₂O₅), e pode ser encontrado comercialmente em três formulações, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição do CCA (KARTAL, 2003; KO *et al.*, 2010).

Compostos	Tipo A	Tipo B	Tipo C
CuO (% m/m)	18,1	19,6	18,5
CrO ₃ (% m/m)	65,5	35,3	47,5
As ₂ O ₅ (% m/m)	16,4	45,1	34,0

%, m/m: porcentagem, massa/massa.

Dentre as formulações comerciais apresentadas, o Tipo C é o mais utilizado, sendo o mais eficiente na preservação de madeira, em comparação aos demais tipos (SOLO-GABRIELE *et al.*, 2002; JANIN *et al.*, 2009). A fixação do CCA na madeira ocorre pela redução do cromo hexavalente (Cr⁶⁺) a cromo trivalente (Cr³⁺), e a subsequente precipitação e adsorção do arsênio (As⁵⁺) e do cobre (Cu²⁺) formando complexos na estrutura da madeira (KARTAL, 2003; SONG *et al.*, 2006; RADIVOJEVIC & COOPER, 2010). O mecanismo de fixação dos metais dispersos na madeira ocorre devido à forte interação dos componentes da madeira, em especial a lignina, promovendo a fixação dos metais por meio da formação de complexos pouco solúveis, como CuCrO₄-lignina, CrAsO₄-lignina e Cu (II)-lignina/celulose (PIZZI, 1982; PIZZI *et al.*, 1984; BULL *et al.*, 2000; PAN *et al.*, 2009).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O arsênio age como inseticida, enquanto o cobre age como fungicida. Segundo o Anuário Estatístico da ABRAF - 2012 (Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas) existem aproximadamente 300 usinas de preservação de madeira, distribuídas predominantemente nas regiões sul e sudeste do Brasil. Tais indústrias possuem uma capacidade instalada de produção anual de 2,0 milhões de m³ de madeira tratada, embora a produção anual do setor corresponda a 1,5 milhões de m³ de madeira tratada.

3.2.2 Resíduos de madeira tratada com CCA

A destinação final dos resíduos de madeira tratada com CCA deve ser distinta da madeira comum (sem preservantes metálicos). Segundo a ABNT NBR 10004 (2004), apenas os efluentes líquidos e resíduos originados no processo de preservação da madeira são classificados como resíduos perigosos. No Brasil ainda não há indicações ou proibições acerca da melhor forma de descarte do resíduo de madeira tratada após o seu uso (SILVA, 2006).

A média de recolhimento de materiais e equipamentos provenientes das redes de distribuição de energia é de 35 toneladas·mês⁻¹ no estado de São Paulo (CPFL, 2012). No estado do Rio Grande do Sul (RS), ao longo do período compreendido entre janeiro de 2011 e maio de 2012, os resíduos de madeira (postes, cruzetas e talas) totalizaram cerca de 16.600 peças (RGE, 2014). Até junho de 2012, aproximadamente 950 postes de eucalipto e 20 postes de madeira de aroeira foram removidos das redes de distribuição no RS (RGE, 2014).

3.3 PROCESSOS DE DESCONTAMINAÇÃO DE RESÍDUOS COM CCA

Existem diversas opções para a gestão de resíduos contaminados por CCA propostos na literatura, podendo-se citar a extração química, a extração biológica, a eletrólise e os processos termoquímicos, tais como a gaseificação e a pirólise (JANIN *et al.*, 2011; BRIDGWATER, 2012). Os possíveis processos de tratamento dos resíduos podem ser observados na Figura 12.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

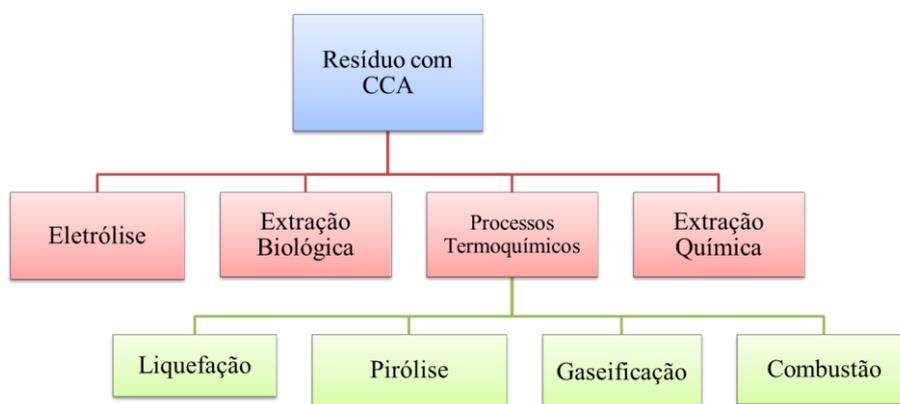


Figura 12. Possíveis processos de descontaminação de resíduos impregnados com CCA (adaptado de Janin *et al.*, 2011 e Bridgwater, 2012).

Dentre os processos desenvolvidos na literatura para a remoção de metais (cobre, cromo, arsênio) presentes na madeira tratada, o teor retido dos referidos metais se apresenta variável, conforme apresentado no Quadro 4.

Autor	Agente de retenção	Retenção (%)		
		Cu	Cr	As
Kartal (2003)	EDTA	93	36	38
Kakitani <i>et al.</i> (2006)	Ácido oxálico	75	77	98
Kartal <i>et al.</i> (2007)	Quitossana	57	43	30
Clausen (2000)	<i>Bacillus licheniformis</i>	78	97	93
Moghaddam & Mulligan (2008)	Ácido nítrico	71	6	52
El-Fatah <i>et al.</i> (2004)	CO ₂	63	29	31

Quadro 4. Processos de retenção do CCA.

As variações apresentadas no Quadro 4 estão relacionadas, principalmente, à fixação do CCA a madeira. Embora ocorra lixiviação dos compostos presentes na madeira tratada com CCA (cobre, cromo e arsênio) durante sua vida útil, ao final dela, elevadas concentrações dos referidos metais ainda estarão presentes em sua estrutura (JANIN *et al.*, 2011; BRIDGWATER, 2012).

Dentre os processos térmicos destacam-se a gaseificação e a pirólise. Os postes de madeira, removidos da rede de distribuição de energia elétrica, são um exemplo de resíduo

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

que pode ser utilizado nestes processos. Neste contexto, a reciclagem e o reaproveitamento energético apresentam-se como alternativas para o gerenciamento destes resíduos sólidos.

3.3.1 Processos termoquímicos

Como apresentado na Figura 12, os processos termoquímicos podem ser subdivididos em liquefação, pirólise, gaseificação e combustão. A Tabela 2 apresenta um comparativo entre os quatro processos, evidenciando os parâmetros de temperatura e pressão.

Tabela 2. Comparativo entre os processos termoquímicos (adaptado de BRIDGWATER, 2012).

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
Liquefação	250-330	5-20
Pirólise	380-530	0,1-0,5
Gaseificação	500-1300	>0,1
Combustão	700-1400	>0,1

A liquefação é o processo de produção de combustíveis líquidos por meio da conversão de matérias orgânicas, sendo indispensável à presença de um catalisador. Durante a pirólise ocorre a decomposição química da matéria orgânica por meio da transferência de calor, na ausência total ou parcial de oxigênio. São produzidos vapores condensáveis (óleo) e não condensáveis (gás), além de uma fração sólida durante o processo (*char*) (BASU, 2010).

Durante a gaseificação, a matéria orgânica é submetida a temperaturas elevadas em condições subestequiométricas (deficiente em oxigênio), sendo a mesma total ou parcialmente transformada em gases. A combustão direta também ocorre a temperaturas elevadas, convertendo a energia química em calor (DEMIRBAS, 2009).

3.4 PIRÓLISE

A pirólise pode ser definida como um processo físico-químico no qual ocorre a degradação térmica de uma matéria-prima, na ausência de oxigênio (BRIDGWATER, 2007). De acordo com Basu (2010), a pirólise ocorre na ausência total ou parcial de oxigênio a temperaturas de operação relativamente baixas. Ainda de acordo com o autor, a pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Sendo um processo de oxidação-redução na qual uma

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

parte da biomassa é reduzida a carbono, sendo a outra parte oxidada e hidrolisada dando origem a fenóis, carboidratos, álcoois, aldeídos, entre outros (BRIDGWATER, 1996).

No processo de pirólise ocorre a formação de três produtos principais: gás combustível, óleo pirolítico e *char*. Entretanto, a proporção de cada produto varia de acordo com as condições de operação do equipamento, o que torna o processo de pirólise extremamente flexível (BRIDGWATER, 2007). Desta forma, o processo de pirólise pode ser dividido como apresentado no Quadro 5. O *char* formado no processo é rico em carbono, enquanto o nitrogênio, oxigênio e o hidrogênio se distribuem no óleo pirolítico e no gás combustível.

À temperaturas mais baixas e longos tempos de residência do vapor há o favorecimento da formação de *char*. À moderadas temperaturas e moderados tempos de residência do vapor há o favorecimento da formação de gás, enquanto às temperaturas moderadas e curtos tempos de residência do vapor, há o favorecimento da formação de líquido (ONAY & KOCKAR, 2003; ZOLEZZI *et al.*, 2004; BRIDGWATER, 2012). Segundo Bridgwater (2007) e Fu *et al.* (2011) a temperatura do processo de pirólise é o fator que causa maior influência nas quantidades de óleo, *char* e gás formados.

Processo	Condições Operacionais	Líquido (%, m/m)	Sólido (%, m/m)	Gás (%, m/m)
Rápida	Temperatura moderada (aprox. 500 °C) e curtos tempos de residência do vapor (< 2 s)	75	12	13
Intermediária	Temperatura moderada (aprox. 500 °C), moderados tempos de residência do vapor (10-20 s)	50	20	30
Lenta	Temperatura baixa (aprox. 400 °C) e longos tempos de residência do vapor (de horas a dias)	30	35	35

%, m/m: porcentagem, massa/massa.

Quadro 5. Condições de operação dos diferentes tipos de pirólise (Bridgwater, 2007).

3.4.1 *Char*

O sólido carbonoso (*char*) produzido no processo de pirólise de biomassa apresenta uma série de aplicações. O *char* pode ser utilizado como fonte de energia e até mesmo como adsorvente, como, por exemplo, para o melhoramento de solos (promove a retenção de nutrientes), redução de contaminantes e em processos de purificação e tratamento de efluentes (MULLEN *et al.*, 2010).

O *char* é constituído de hidrocarbonetos aromáticos polinucleados, apresentando superfície porosa com predominância de mesoporos (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporos

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

(diâmetros superiores a 50 nm) (COULSON & RICHARDSON, 2002). As propriedades do *char* e o seu rendimento variam conforme as condições de operação (temperatura, tempo e taxa de aquecimento). A natureza dos compostos voláteis produzidos durante a pirólise, bem como a sua taxa de liberação, determinam a morfologia macroscópica e microscópica do *char* resultante (ARENILLAS *et al.*, 2002; GUERRERO *et al.*, 2005). Dentre as condições de operação, a temperatura é citada como a variável que promove a maior influência sob o rendimento de *char*. De acordo com Onay *et al.* (2001), com o aumento da temperatura de pirólise observa-se a diminuição da produção de *char*, possivelmente devido à maior decomposição primária da biomassa, ou ainda, pela decomposição secundária do próprio *char*.

3.4.2 Óleo pirolítico

O óleo obtido no processo de pirólise de biomassas também pode ser denominado de bio-óleo. O referido óleo é considerado um biocombustível muito promissor, podendo ser utilizado em substituição a combustíveis fósseis, ou seja, na combustão em caldeiras, em fornos, em motores e em turbinas, para geração de energia elétrica, sendo de fácil transporte e estocagem (ONAY, 2007; BRIDGWATER, 2012).

O bio-óleo pode ser considerado uma microemulsão na qual a fase contínua é uma solução aquosa de produtos da decomposição de celulose e hemicelulose, que estabiliza a fase descontínua, que são as macromoléculas pirolíticas de lignina. A estabilização da microemulsão é alcançada por ligações de hidrogênio (BRIDGWATER, 2007). O bio-óleo é um líquido de coloração marrom escuro, quase negra e odor característico de fumaça, ocasionado por aldeídos de baixo peso molecular. Quimicamente, a composição do bio-óleo assemelha-se à da biomassa, sendo composto por uma complexa mistura de hidrocarbonetos oxigenados e de certa porcentagem de água (aproximadamente 25%). Pequenas partículas de *char* e metais alcalinos dissolvidos oriundos das cinzas podem ainda estar presentes (BRIDGWATER, 1999, 2003, 2007, 2012).

De acordo com Bridgwater (1999, 2012), a composição e a coloração do bio-óleo podem variar consideravelmente de acordo com as características da biomassa, os parâmetros operacionais (temperatura, tempo de residência dos gases, taxa de aquecimento) do processo, o equipamento selecionado e a eficiência durante a etapa de coleta do líquido. Segundo Bridgwater (2007), o bio-óleo é considerado uma mistura orgânica complexa que contém,

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

geralmente, mais de 300 compostos oxigenados, entre os quais, encontram-se hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, furanos, ácidos carboxílicos e fenóis. O oxigênio representa em torno de 45-50% em peso, dos compostos presentes no bio-óleo. O elevado teor de oxigênio é um indicativo da presença de grupos altamente polares, de forma que o bio-óleo possui elevados valores de viscosidade e de ponto de ebulição, baixa estabilidade química, caráter hidrofílico e insolubilidade em hidrocarbonetos (BRIDGWATER, 1999).

A água está presente no bio-óleo em quantidades que variam de um limite inferior de 15% até um limite superior de 30-50% em peso, sendo resultado da umidade presente na biomassa e de reações de desidratação que ocorrem durante o processo de conversão da biomassa (BRIDGWATER, 2012). O bio-óleo pode conter mais de 300 compostos, dentre eles:

- a) ácidos: fórmico, acético, propanóico, hexanóico, benzóico, entre outros;
- b) álcoois: metanol, etanol, 1,2-propanol, isobutanol, entre outros;
- c) ésteres: metil formiato, metil propionato, butirolactona, metil n-butirato, velerolactona, entre outros;
- d) alcenos: 2-metil propeno, dimetilciclopenteno, entre outros;
- e) aromáticos: benzeno, xileno, tolueno, naftaleno, fenantreno, entre outros;
- f) siringol: metil siringol, 4-etil siringol, propil siringol;
- g) açúcares: levoglucosanas, glicose, entre outros; (AMEN-CHEN *et al.*, 2001; MARTINS *et al.*, 2007; MARTINI, 2009).

Esta mistura de compostos é originada da despolimerização e da fragmentação dos compostos principais da madeira (celulose, hemicelulose e lignina), onde os açúcares, alcenos, ácidos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres são produtos da pirólise da celulose e hemicelulose, enquanto que os aromáticos, o fenol, o guaiacol e o siringol são produtos da fragmentação da lignina (HUBER *et al.*, 2006). O bio-óleo é o produto da pirólise com maior interesse econômico, devido a suas inúmeras aplicações (BRIDGWATER, 2007).

3.4.3 Gás combustível

Segundo Basu (2010), o gás combustível é o produto formado pelo vapor d'água e pelos gases não condensáveis obtidos a partir da volatilização dos compostos orgânicos presentes no material pirolisado. O aumento na produção do gás com o aumento da

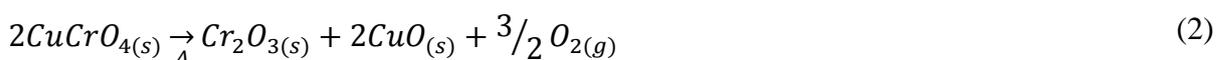
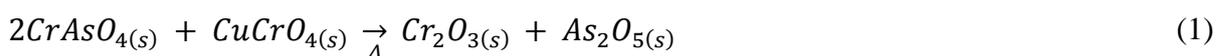
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

temperatura pode ser atribuída à decomposição secundária do *char* ou reações do vapor de pirólise (WEI *et al.*, 2006; FU *et al.*, 2012).

O gás combustível obtido em processos de pirólise é tipicamente composto por gases não-condensáveis: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), hidrogênio (H₂), e de hidrocarbonetos de cadeia mais longa (C_xH_y). Pode ser utilizado no próprio processo de pirólise, como fonte adicional de calor, ou ainda pode ser utilizado em sistemas de conversão, em uma grande variedade de produtos a partir da Síntese Fischer-Tropsch (HELSEN *et al.*, 1998; BRIDGWATER, 2007; BECIDAN *et al.*, 2007; WRIGHT *et al.*, 2010; BRIDGWATER, 2012).

3.4.4 Pirólise de madeira tratada com CCA

A grande dificuldade da utilização de pirólise para madeiras tratadas com CCA reside na volatilização dos metais. Originalmente, o arsênio está presente na madeira tratada com CCA na forma de arseniato de cromo (III) (CrAsO₄) e o cobre, na forma de cromato de cobre (II) (CuCrO₄). Durante a pirólise, o CrAsO₄ é decomposto a trióxido de cromo (Cr₂O₃) e pentóxido de arsênio (As₂O₅), enquanto o CuCrO₄ é decomposto a Cr₂O₃ e óxido de cobre (CuO) de acordo com as Equações 1 e 2. A seguir, conforme Equação 3, o As₂O₅ é reduzido à trióxido de arsênio (As₂O₃) que sublima após dessorção (HELSEN & BULCK, 2005; KAKITANI *et al.*, 2009; CUYPERS & HELSEN, 2011). O As₂O₅ remanescente reage com o óxido de cobre (CuO), como apresentado nas Equações 4 e 5, formando uma mistura de arseniats de cobre 2CuO·As₂O₅ e Cu₃(AsO₄)₂ (HELSEN & BULCK, 2005). Os referidos autores também avaliaram as condições de operação (tempo, vazão e temperatura) de reatores (leito fluidizado, leito fixo), a granulometria das partículas de madeira e a influência do preservante CCA (concentração e tipo de sais) presente na madeira. Os autores utilizaram apenas o próprio *char* produzido ao longo da pirólise para a retenção dos compostos voláteis.



3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



Helsen *et al.* (1999) realizaram um estudo sobre a pirólise (em atmosfera inerte) a baixas temperaturas com amostras de madeira não tratada do tipo *Pinus sylvestris* e tratadas com CCA. Os ensaios foram conduzidos em balança termogravimétrica com massa inicial de amostra de aproximadamente 20 mg e vazão de gás de arraste (N₂) de 50 mL·min⁻¹. Os autores concluíram que a emissão de metais é fortemente dependente da temperatura final e do tempo de isoterma durante o processo de pirólise. Um ponto crítico (isoterma de 10 min e temperatura de 400 °C) foi observado. Abaixo deste ponto, o lançamento de Cr e Cu é negligenciável, e a emissão de As é inferior a 10%. Acima deste ponto há um aumento na volatilização dos metais.

Guo *et al.* (2002), investigaram as emissões de compostos metálicos presentes em três tipos de carvão ao longo do processo termoquímico. Durante o processo foram avaliados os efeitos da temperatura (500-1000 °C), da atmosfera (N₂ ou H₂) e do tipo de metal (entre eles o As e o Cr). Os experimentos foram conduzidos em um reator de leito fixo (quartzo), com taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹. Os autores concluíram que o Cr é um dos metais menos voláteis e que o aumento da temperatura favorece a volatilização dos compostos metálicos. A emissão de 52% de As foi reportada durante pirólise a 1000 °C.

Helsen (2009) propôs o processo *Chartherm* (Figura 13) para o processamento de madeira tratada com CCA. Este processo visa à recuperação máxima de energia a partir do tratamento térmico da madeira tratada com CCA, gerando, como produto, um sólido (*char*) e gases combustíveis e por meio do craqueamento repetido de compostos orgânicos, há a eliminação da formação da fase líquida, típica em processos termoquímicos. Este processo é basicamente composto por três etapas. Inicialmente ocorre a moagem da madeira, seguida pelo *chartherisation* (processo térmico) e por fim ocorre a separação (refinamento). O processo opera de forma semi-contínua, onde inicialmente a madeira é moída de forma grosseira e introduzida pelo topo do reator, sendo aquecida enquanto se desloca para a parte inferior do reator. O reator possui 10 m de altura, o que fornece à madeira um tempo de residência mínimo de 8 h. A temperatura é de 65 °C no topo do reator e de 370 °C na base. Os gases gerados no processo são direcionados a um lavador de gases, e posteriormente queimados fornecendo energia ao sistema. A produção de *char* equivale a aproximadamente 33% da massa inicial de madeira tratada com CCA (29,2% de carvão e 3,8% de metais e minerais), 33% de gases e 33% de água. Neste processo, a madeira é seca e termicamente

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

decomposta, liberando vapores e produzindo carvão residual, que adsorve os metais contidos na madeira tratada. O *char* é removido pela parte inferior do reator, sendo compactado e centrifugado. Após a centrifugação obtêm-se os metais na forma de pó e o carvão livre de metais.

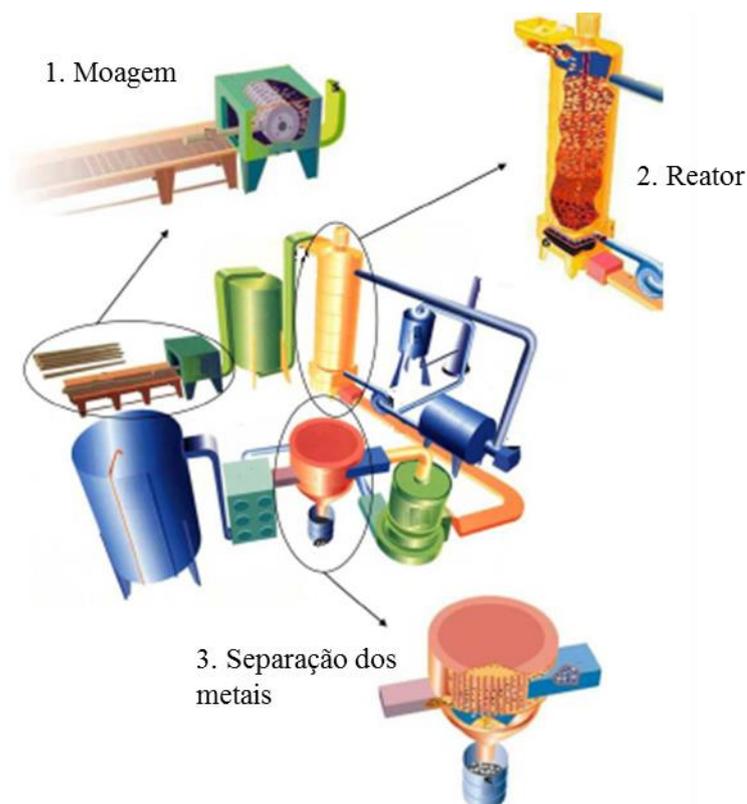


Figura 13. Processo *Chartherm* (adaptado de Helsen, 2009).

Cuypers e Helsen (2011) avaliaram o efeito do tamanho da partícula conforme apresentado na Tabela 3. Os autores avaliaram a influência da taxa de aquecimento (5 a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), da pressão (0 e 5 bar), do tempo de isoterma (10 - 40 min) e da temperatura (330 a $430\text{ }^{\circ}\text{C}$) sobre a volatilização do arsênio e cromo, presentes na madeira tratada com CCA. O reator utilizado consiste de um tubo vertical de aço inoxidável com 7 cm de diâmetro e 30 cm de altura. Uma tela serviu como suporte do leito fixo, sendo disposta a 15 cm de altura (a partir da base do tubo do reator). O fluxo de N_2 foi de $1800\text{ NL}\cdot\text{h}^{-1}$, o que representou uma velocidade do gás de $0,2$ - $0,3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Os referidos autores concluíram que as partículas maiores promovem uma maior retenção de arsênio e cromo durante a pirólise, quando comparadas a partículas menores, devido à maior resistência à transferência de massa. O tempo de isoterma teve um efeito limitado sobre a retenção de arsênio, não apresentando variação significativa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os autores observaram que o aumento da taxa de aquecimento (de 5 para 20 °C·min⁻¹) aumenta a retenção de cromo. A pressão elevada (5 bar) resulta em um aumento (de 5%) na retenção de arsênio, devido a maior resistência à transferência de massa. A retenção de arsênio diminui com o aumento da temperatura (até 390 °C). Os autores concluíram que a resistência à transferência de massa e a formação de As₄O₆ são cruciais para o controle da volatilização do arsênio, enquanto a resistência à transferência de calor e o tempo de isoterma são mais importantes para o controle da volatilização do cromo.

Tabela 3. Tamanhos de partícula utilizados na pirólise de madeira tratada com CCA (CUYPERS & HELSEN, 2011).

Tamanho		Comprimento (cm)	Largura (cm)	Espessura (cm)
Grande	Max.	9,5	2,0	2,0
	Min.	3,6	1,4	0,6
Média	Max.	8,3	1,3	0,7
	Min.	2,6	0,5	0,4
Pequena	Max.	4,3	1,0	0,4
	Min.	1,7	0,5	0,2

Kinata *et al.* (2012) comparou o efeito do preservante CCB (borato de cobre cromatado) da madeira a partir de análise térmica (TGA) e da pirólise em reator de leito fixo. Seus experimentos foram conduzidos em um reator tubular com 9,5 cm de diâmetro interno e 10 cm de altura. Os autores adicionaram cerca de 10 g de amostra em cada batelada, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ até atingir a temperatura final de 320 e 360 °C. Após atingir a temperatura final do processo foi utilizada uma isoterma de 20 min. Os autores observaram que, tanto nos experimentos de TGA, quanto nos experimentos de pirólise em reator de leito fixo, a presença dos metais induz uma baixa produção de óleo pirolítico e uma maior produção de *char*. Nos ensaios de pirólise em reator de leito fixo, a produção de *char* aumentou de 31% em madeiras não-tratadas com CCB para 41% nas madeiras tratadas com CCB. Os autores observaram uma retenção média de 45% dos compostos metálicos, sendo que a retenção do Cu variou de 39-54% e a do Cr entre 45-60%.

Kinata *et al.* (2013) compararam os resultados da análise térmica (TGA, 50 °C·min⁻¹, 20 mL·min⁻¹ de N₂, 56 mg de amostra, até 600 °C) com os resultados obtidos em um reator tubular operando em batelada para cinco amostras de madeira de *Pinus* tratada com CCB. As amostras permaneceram no reator por 70 min (tempo de residência). A taxa de aquecimento variou de 10-15 °C·min⁻¹ até 300 °C e, entre 300-400 °C, a taxa de aquecimento foi de

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 °C·min⁻¹, com isotermas entre 20-30 min. Os autores observaram que, para as análises térmicas (TGA) de madeira tratada, houve uma maior produção em massa de *char* e a temperatura máxima de degradação foi próxima a 300 °C. As perdas de massa verificadas por TGA foram similares às perdas quantificadas no reator de pirólise. Os principais gases formados a partir da pirólise foram CO, CO₂, CH₄ e H₂, e apenas alguns traços de C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ e vapor de água foram detectados. Os autores concluíram que a presença dos sais de CCB inibiu a formação de CO e CO₂, promovendo a formação de H₂. Os autores também observaram que a perda de massa em ambas as técnicas foi similar e que a pirólise conduzida a 300 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, 30 min de isoterma e 60-70 minutos de tempo de residência (total) promoveu a maior geração de *char* (45%) e retenção dos metais (cerca de 90%).

3.5 REATORES QUÍMICOS

De maneira geral, os reatores podem ser classificados conforme seu sistema de operação, como: reatores de sistema batelada e reatores de sistema contínuo. No sistema batelada, o reator é alimentado com uma determinada quantidade de reagentes. Após determinado período de tempo, os produtos gerados são removidos. No sistema contínuo, os reagentes são alimentados ininterruptamente, enquanto os produtos são removidos continuamente do reator (LEVENSPIEL, 2011).

O reator é um dos principais elementos envolvidos no processo de pirólise. Por isso, ele deve ser corretamente dimensionado para atender as necessidades do processo. Em geral, a pirólise de biomassa pode ser realizada em diversos tipos de reatores, porém os mais usuais são: os de leito fixo e os reatores de leito fluidizado (borbulhante ou circulante) (BRIDGWATER, 2012).

3.5.1 Reator de leito fixo

Reatores de leito fixo, operando em modo batelada, são os mais antigos reatores disponíveis no mercado. O calor para a decomposição térmica da biomassa é fornecido a partir de uma fonte externa, ou por meio de combustão rica (BASU, 2006; ONAY, 2007). Os reatores de leito fixo são comumente aplicados à indústria química de base (na síntese de amônia, ácido sulfúrico e de metanol), na indústria petroquímica (produção de óxido de

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

etileno e anidrido maleico) e no refino do petróleo (em processos de isomerização e polimerização). Segundo Basu (2006), os reatores de leito fixo são utilizados principalmente em unidades de grande capacidade, sobretudo em reatores do tipo multitubular.

A utilização de reatores de leito fixo para pirólise de biomassa ou tratamento de resíduos sólidos foi proposta na literatura (GUO *et al.*, 2002; KINATA *et al.*, 2012; KINATA *et al.*, 2013), inclusive para o tratamento da madeira tratada com CCA (HELSEN *et al.*, 1999; HELSEN, 2009; CUYPERS & HELSEN, 2011).

3.6 CALCÁRIO E CAL

3.6.1 Calcário

Algumas propriedades e características de compostos com CaCO_3 são apresentados no Quadro 6.

Tipo de mineral	Propriedades e características
Calcita (CaCO_3) CaO 56%	Componente mais comum nos calcários e mármore, bem como de outras rochas sedimentares e metamórficas. Ocorre no sistema cristalino e hexagonal com boa clivagem romboédrica. Comumente ocorre na cor branca ou sem cor (hialino) e colorida, quando contém impurezas.
Dolomita $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ CaO 30,4% MgO 21,95%	Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio. Sistema cristalino hexagonal, comumente em cristais romboédricos com faces curvadas. Ocorre nas cores branca e rósea.
Aragonita (CaCO_3) CaO 56%	Menos estável que a calcita e muito menos comum. Forma-se à baixas temperaturas e ocorre em depósitos próximos à superfície, especialmente nos calcários, em rochas sedimentares e metamórficas. Sistema cristalino ortorrômbico. Comumente ocorre na forma hialina.
Siderita (FeCO_3)	Cristais romboédricos nas cores castanha ou preta.
Ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$)	Ocorre no sistema hexagonal, comumente com cristais romboédricos. Cores mais comuns: branca, rósea ou cinza.
Magnesita (MgCO_3)	Sistema hexagonal. Usualmente ocorre na forma granular ou massa terrosa. As cores mais comuns variam desde o branco ao amarelo; podem apresentar-se em outras cores quando ocorrem impurezas.

Quadro 6. Propriedades e características de compostos com CaCO_3 (adaptado de Sampaio & Almeida, 2005).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os calcários são rochas sedimentares compostas basicamente por calcita (CaCO_3), enquanto os dolomitos são rochas sedimentares, compostas pelo mineral dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). O calcário encontrado extensivamente em todos os continentes é extraído de pedreiras ou depósitos que variam em idade, desde o Pré-Cambriano até o Holoceno. As reservas de rochas carbonatadas são grandes e intermináveis, entretanto, a sua ocorrência com elevada pureza corresponde a menos que 10% das reservas de carbonatos lavradas em todo mundo (SAMPAIO & ALMEIDA, 2005).

A calcita (CaCO_3) é o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármore. A aragonita (CaCO_3) possui a mesma composição química da calcita, entretanto difere na estrutura cristalina. Seu aproveitamento econômico acontece apenas para os depósitos de conchas calcárias e oólitos. Trata-se de um mineral metaestável, cuja alteração resulta na calcita, a forma mais estável. Outros minerais carbonatados, siderita (FeCO_3), ankerita ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$) e a magnesita (MgCO_3), estão comumente associados ao calcário e ao dolomito, contudo, em menor quantidade.

3.6.2 Cal

A cal virgem é o produto que resulta da decomposição térmica do calcário calcítico/dolomítico ou conchas calcárias (SOARES, 2007). A cal ou óxido de cálcio (CaO) é um produto derivado da calcinação do calcário ou do dolomito. O principal produto da calcinação das rochas carbonatadas cálcicas e cálcio-magnesianas é a cal virgem, também denominada cal viva e cal ordinária. O termo cal virgem, de acordo com as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), designa o produto composto predominantemente por óxido de cálcio ou por óxido de cálcio e óxido de magnésio, resultantes da calcinação, à temperatura de 900-1200 °C, de calcários, calcários magnesianos e dolomitos (PEREIRA & FERREIRA, 2009). A qualidade comercial de uma cal depende das propriedades químicas do calcário e da qualidade da combustão. É classificada, conforme o óxido predominante, em: cal virgem cálcica (com óxido de cálcio entre 100% e 90% do óxido total presente); cal virgem magnesiânica (com teores intermediários de óxido de cálcio, entre 90% e 65% do óxido total presente); e cal virgem dolomítica (com óxido de cálcio entre 65% e 58% do óxido total presente) (PEREIRA & FERREIRA, 2009).

O calcário comercial geralmente consiste de 90% em massa de carbonato de cálcio (CaCO_3), além de conter porosidade inicial na faixa de 3 a 35%. Essa porosidade está, em

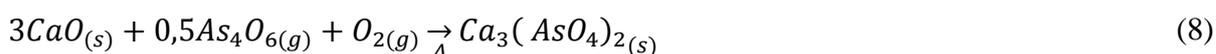
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

grande parte, relacionada à presença de macroporos, além de um percentual reduzido de microporos, de modo que a área superficial específica do calcário varia de 1 a 10 m²·g⁻¹ (SALVADOR, 2003).

O incremento na área superficial específica da cal pode ser obtido a partir do processo de calcinação do calcário sob condições controladas. De acordo com Jadhav & Fan (2001), os principais fatores que influenciam a área superficial específica durante a calcinação são a temperatura e o tempo de residência da amostra. Temperaturas entre 700-800 °C com tempo de residência de 10 min podem conferir à cal uma área superficial específica de 45 m²·g⁻¹, enquanto temperaturas de 1000-1100 °C com tempo de 30 min de calcinação produzem uma cal com área superficial específica em torno de 3 m²·g⁻¹.

3.6.3 Interação do óxido de cálcio (CaO) com metais voláteis

O óxido de cálcio pode reagir com os compostos voláteis presentes na madeira tratada com CCA, em especial o arsênio (HELSEN & BULCK, 2005). No processo de pirólise da madeira tratada com CCA, ocorre a decomposição do pentóxido de arsênio (As₂O₅) a trióxido de arsênio (As₂O₃) segundo a Equação 6. Na sequência (Equação 7), o trióxido de arsênio volatiliza na forma de hexaóxido de tetra arsênio (As₄O₆). A interação da cal com o óxido de arsênio em temperaturas inferiores a 500 °C promove a formação de uma espécie termicamente estável (Equação 8), o arseniato de cálcio [Ca₃(AsO₄)₂]. Uma vez formada esta espécie, ela permanece estável e não-volátil a temperaturas superiores a 1300 °C (WANG & TOMITA, 2003).



Jadhav & Fan (2001) estudaram o mecanismo de interação entre o trióxido de arsênio (As₂O₃) e o óxido de cálcio (CaO) em uma faixa de temperatura entre 300-1000 °C. Os experimentos foram conduzidos na presença de oxigênio, com o objetivo de simular um gás exausto de um processo de combustão. A concentração de As₂O₃ variou entre 7 e 32 ppm no gás exausto. A interação entre o As₂O₃ e o CaO é dependente da temperatura. Os autores

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

observaram por meio de difração de raios-X que o arseniato de cálcio [$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$] é o produto da reação abaixo de 600 °C. Ensaios foram conduzidos em uma faixa de temperatura entre 300-900 °C, com uma concentração de As_2O_3 de 14 ppm. O tempo da reação foi de 10 minutos. A captura de As_2O_3 aumentou na faixa de temperatura entre 300-600 °C e diminuiu acima de 600 °C. Os autores sugerem que a redução da captura do As_2O_3 acima de 600 °C está associada à formação do piroarseniato de cálcio ($\text{Ca}_2\text{As}_2\text{O}_7$), que possui estabilidade térmica inferior ao arseniato de cálcio. Partículas de CaO com áreas superficiais variando entre 2,7 e 45 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ foram utilizadas para avaliar o efeito da área superficial sobre a conversão apresentada na Equação 8. Os autores observaram que a conversão aumentou linearmente com a área superficial num intervalo entre 0 e 8 minutos a 500 °C e o aumento da área superficial das partículas de CaO incrementa a conversão da Equação 8.

Wang & Tomita (2003) investigaram o comportamento de volatilização de diversos metais (vanádio, berílio, níquel, zinco, arsênio e cromo) durante a combustão e a pirólise de quatro tipos de carvão betuminoso (granulometria de 0,15 mm) em um reator tubular horizontal. A combustão lenta foi conduzida com 1,5 g de carvão, 1,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar aquecido até 950 °C, a 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com isoterma de 1 h, e a pirólise (com fluxo de N_2) foi conduzida sob as mesmas condições. Nos experimentos de combustão rápida, o reator foi inicialmente aquecido até 1150 °C e apenas após atingir esta temperatura, as amostras foram rapidamente alimentadas no reator. Nestes experimentos de combustão rápida, a taxa de aquecimento foi de 500 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os autores analisaram a interação entre o óxido de arsênio e o óxido de cálcio. Foi observado que o arsênio volatiliza rapidamente durante o aquecimento rápido na combustão. No entanto, grande parte do arsênio permanece no *char* ou nas cinzas formadas nos processos de pirólise ou combustão com aquecimento lento (10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Os autores concluíram que as interações entre o arsênio e os compostos minerais presentes no *char* (entre eles o cálcio) contribuem para a mínima volatilização do arsênio, devido à formação de espécies termicamente estáveis, como por exemplo, o arseniato de cálcio [$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$] em temperaturas abaixo de 500 °C.

Sterling & Helble (2003) conduziram experimentos na presença de compostos de cálcio ($\text{CaO}/2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2/\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e óxidos de arsênio. Experimentos com vapores de hexaóxido de tetrarsênio (As_4O_6) e óxido de cálcio em uma faixa de temperatura entre 600–1000 °C indicaram que este sólido foi capaz de reagir com os vapores de As_4O_6 tanto em atmosfera de ar quanto de nitrogênio (N_2). Não foram observadas diferenças expressivas na quantidade de arsênio reagido em função da atmosfera (ar ou N_2), indicando que o oxigênio

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

necessário para a reação (Equação 8) pode ser disponibilizado pelos próprios reagentes. O arseniato de cálcio foi o produto observado em todas as amostras analisadas e a máxima captura de arsênio ocorreu a 1000 °C, sendo que o óxido de cálcio foi o sólido mais efetivo para a captura do arsênio. Os autores sugerem que não ocorreu adsorção física e que a interação, entre o As₄O₆ e os compostos de cálcio, é de natureza química.

Wang *et al.* (2010) investigaram a pirólise de espigas de milho moídas (200 *mesh*). Os experimentos foram conduzidos na presença de catalisadores como a zeólita (1005 m²·g⁻¹) e o CaO (10 m²·g⁻¹). A análise de TGA foi conduzida a 90 °C·min⁻¹, até a temperatura de 1000 °C, sob 65 mL·min⁻¹ de N₂, e razão mássica de 1:1 entre amostra e catalisador. De acordo com os autores, a utilização de CaO produziu uma grande mudança na distribuição dos produtos. Na presença de CaO, a produção de CO foi inibida em temperaturas inferiores a 600 °C, enquanto houve um acréscimo da produção de CH₄, sendo que a sua taxa de reação máxima ocorreu a 600 °C. Os autores concluíram que o CaO é extremamente efetivo na melhora do poder calorífico do gás produzido na pirólise e atua como agente redutor das quantidades produzidas de CO e CO₂. Para temperaturas inferiores a 600 °C, uma grande quantidade de CO₂ e H₂O produzidos ao longo da pirólise são removidos segundo as reações contidas nas Equações 9-11.

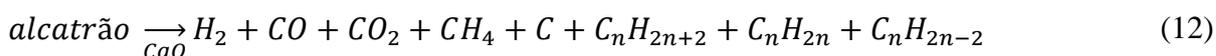


Kuo *et al.* (2011) demonstraram que compostos à base de cálcio atuam como inibidores de aglomeração em reatores de leito fluidizado e ainda, como adsorventes de vapores metálicos durante processos de incineração. Os autores incineraram um resíduo constituído por serragem de madeira (2,25 g), 1 mL de solução de nitratos (a base de sódio, chumbo, cromo e cádmio) e sacolas plásticas de polietileno (0,5 g). Ar a temperatura ambiente e a 70 L·min⁻¹ foi utilizado em um reator de leito fluidizado. A temperatura de operação variou entre 700-900 °C. Alumina (Al₂O₃) ou óxido de cálcio (CaO), ambos com tamanho de partícula de 0,59-0,7 mm foram utilizados como leito suporte. Os autores concluíram que, mediante a utilização de nitrato de sódio (Na₂NO₃) como agente aglomerante e aliado ao CaO, a retenção de cromo foi de 60% a 800 °C e de 82% a 900 °C.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Liu *et al.* (2014) observaram que, mediante a adição de CaO ou CaCO₃ ao resíduo testado (pó de madeira serrada e polipropileno), as emissões de metais pesados foram reduzidas. Os autores utilizaram um incinerador de leito fluidizado e variaram as condições de temperatura (700-900 °C), tamanho do leito (0,7-0,92 mm), velocidade do gás (0,11-0,15 m·s⁻¹) e os aditivos CaCO₃ e CaO. Uma solução de nitratos (à base de sódio, chumbo e cádmio) foi adicionada ao resíduo (1 mL). Os autores observaram que a volatilização dos metais diminuía à medida que a temperatura era aumentada, enquanto que diferentes velocidades do gás não afetaram expressivamente as emissões. À medida que CaO ou CaCO₃ foram adicionados ao resíduo, a emissão de metais pesados foi inferior a observada quando apenas nitratos de sódio foram adicionados ao resíduo.

Zhao *et al.* (2014) estudaram a qualidade do gás combustível produzido a partir de pirólise de biomassa. Pó de madeira (0,21-0,33 mm) e CaO (35 m²·g⁻¹) foram misturados em diferentes razões mássicas de CaO/pó de madeira (0; 0,325; 0,65 e 1). A pirólise foi conduzida em reator parafuso (rosca), entre as temperaturas de 650-750 °C. Os autores observaram que, com o aumento da razão mássica entre o pó de madeira e o CaO (entre 0 a 1) houve um incremento da concentração de H₂ e CH₄ e uma redução da concentração de CO₂ e CO no gás combustível. O CaO atuou como inibidor da produção de óleo pirolítico. Os autores concluíram que uma razão mássica próxima a 0,65 foi a ideal para a obtenção de gás combustível com poder calorífico de 16 MJ·Nm⁻³. A presença de CaO reduz as emissões de alcatrão (*tar*) segundo a reação apresentada na Equação 12.



Apesar da intensa liberação de voláteis e de melhorias necessárias ao controle dessas emissões, a utilização da pirólise para o tratamento de resíduos de madeira contaminada com CCA apresenta como vantagem a possibilidade de geração de energia e, ainda, a eliminação/concentração de resíduos, mediante a diminuição da massa de resíduo contaminado (HELSEN *et al.*, 1999; HELSEN & BULCK, 2005; HELSEN, 2009; CUYPERS & HELSEN, 2011; KIM *et al.*, 2012; KINATA *et al.*, 2012; KINATA *et al.*, 2013).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.7 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS POR MEIO DE ANÁLISE TÉRMICA

O conhecimento da cinética de degradação térmica pode ser uma ferramenta útil na escolha do tipo de materiais naturais a serem utilizados em processos industriais (BIANCHI *et al.*, 2010). Os equipamentos de análise térmica podem ser usados para investigar a cinética de fenômenos físicos e químicos de diversos tipos de materiais, incluindo polímeros naturais como a madeira (FIORIO, 2011).

A madeira possui alta ignição, devido à presença de componentes voláteis (extrativos) que, ao serem aquecidos, tornam-se instáveis termicamente (BIANCHI *et al.*, 2010). A complexidade térmica das reações de decomposição da madeira tem promovido uma extensa pesquisa nesta área, pois a degradação térmica da madeira envolve não apenas o tipo de ligações, como também processos de difusão (D'ALMEIDA *et al.*, 2008; SHEBANI *et al.*, 2009; POLETTO *et al.*, 2011; POPESCU *et al.*, 2011). Neste contexto, a investigação do efeito de compostos metálicos na estabilidade térmica de espécies de madeira, pode ser efetuada por intermédio de análises termogravimétricas (TGA). O TGA pode fornecer dados para quantificar a perda de massa ao longo de uma reação e comparar a degradação térmica da madeira, em diferentes concentrações de preservante (CCA).

Os parâmetros cinéticos podem ser determinados a partir de experimentos isotérmicos ou não-isotérmicos (dinâmicos). Em experimentos isotérmicos, a temperatura da amostra é elevada até uma temperatura pré-determinada e sua perda de massa é avaliada por unidade de tempo. No caso de experimentos não-isotérmicos, um gradiente constante de temperatura é utilizado para analisar a perda de massa em função da temperatura (BIANCHI *et al.*, 2010). Os métodos mais utilizados para a interpretação de resultados são o modelo de Avrami, que estuda a cinética de cristalização dos materiais, o método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO), utilizado para determinar a energia de ativação (E_a) de reações químicas e o método de Criado (1989, 2003), que determina os mecanismos de reações ocorridas no estado sólido (FIORIO, 2011).

3.7.1 Considerações teóricas

Nos processos de degradação térmica assume-se que a taxa de conversão é proporcional à concentração de material reagido. Desta forma, a taxa de conversão pode ser expressa pela Equação 13 (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007; BIANCHI *et al.*, 2011).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (13)$$

onde da/dt , expressa a taxa de conversão em função do tempo; $k(T)$ é a constante da taxa em função da temperatura; e $f(\alpha)$, é a função dependente do mecanismo de reação para o modelo utilizado.

A partir do rearranjo da Equação 13, se obtém a função de conversão em sua forma diferencial, conforme Equação 14 (BIANCHI *et al.*, 2011).

$$f(\alpha) = \frac{1}{k(T)} \frac{d\alpha}{dt} \quad (14)$$

Na termogravimetria, as frações decompostas são denominadas conversão (α) e descritas como a razão entre a perda de massa em determinado tempo pela perda de massa total até a temperatura de completa decomposição do material. Em um experimento não-isotérmico, a conversão pode ser definida segunda a Equação 15 (WANG *et al.*, 2004; TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (15)$$

onde m_0 é a massa inicial da amostra, m_t é a massa em cada instante de tempo t a uma temperatura T e m_f é a massa final da amostra após sua completa decomposição.

A constante da taxa de reação $k(T)$ apresentada na Equação 13 pode ser obtida pela equação de Arrhenius aplicando-se a Equação 16 (WANG *et al.*, 2004; TIPTIPAKORN *et al.*, 2007; BIANCHI *et al.*, 2011).

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

onde a E_a é a energia de ativação aparente ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), A é uma constante pré exponencial ou fator de frequência (min^{-1}) e T é a temperatura absoluta (K).

Relacionando as Equações 13 e 16, pode ser obtida a Equação 17.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (17)$$

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para experimentos não-isotérmicos, quando a degradação térmica é mantida sob uma taxa de aquecimento constante, observa-se uma dependência entre a temperatura e o tempo com a taxa de aquecimento (β) no experimento, conforme Equação 18.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \times \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (18)$$

O modelo cinético pode ser obtido em sua forma diferencial, pela vinculação da Equação 18 na Equação 17 e reescrevendo-a, assumindo-se então que a taxa de conversão de um evento não isotérmico é descrita pela Equação 19, onde β é a taxa de aquecimento ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) (WANG *et al.*, 2004; TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (19)$$

O modelo cinético pode ser obtido em sua forma integral ($g(\alpha)$), conforme apresentado na Equação 20, mediante a integração da Equação 18 entre os limites $\alpha = 0$ a $\alpha = \alpha$ que correspondem ao grau de conversão, e $t = 0$ a $t = t$, como os limites de tempo necessários para que a conversão aconteça (BIANCHI *et al.*, 2011).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \cdot \int_0^t dt = k(T) \cdot t \quad (20)$$

A partir das substituições já descritas nas Equações 16-18, a integração da Equação 19 a partir de uma temperatura inicial T_0 até a temperatura de pico T_p e com o grau de conversão variando entre os limites $\alpha = 0$ a $\alpha = \alpha$, obtêm-se a Equação 21 (WANG *et al.*, 2004; BIANCHI *et al.*, 2011).

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_{T_0}^{T_p} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot dT \quad (21)$$

Se o valor da temperatura (T_0) é suficientemente baixo assume-se que $\alpha = 0$, pois à baixas temperaturas não existiria conversão, podendo-se considerar que não exista reação entre 0 e T_0 , resultando na Equação 22 (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \cdot \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot dT \quad (22)$$

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A integração da Equação 22, representada na Equação 23, é denominada por integral da temperatura ou integral de Arrhenius. Onde $x = E_a/RT$ e $\pi(x)$ não possui solução analítica, o que requer o uso de aproximações matemáticas descritas na literatura (WANG *et al.*, 2004; TIPTIPAKORN *et al.*, 2007; BIANCHI *et al.*, 2011).

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \cdot \exp^{-x \left[\frac{\pi(x)}{x} \right]} \quad (23)$$

Métodos isoconversionais permitem que processos de reação no estado sólido possam ser resolvidos pela avaliação da dependência entre E_a com α ou T , enquanto que métodos dinâmicos, não necessitam de um conhecimento aprofundado sobre o modelo cinético ou sobre a ordem de reação para quantificar os parâmetros de Arrhenius. Métodos isoconversionais são baseados no princípio de que a função $g(\alpha)$ pode ser eliminada pela comparação entre os resultados experimentais obtidos por meio de diferentes taxas de aquecimento em determinado intervalo de temperatura (BIANCHI *et al.*, 2011). Não obstante, a resolução da Equação 16 para calcular a E_a é geralmente realizada por aproximações diferenciais e integrais. Em experimentos com aquecimentos dinâmicos, três métodos de cálculo são muito conhecidos e usualmente utilizados: o método diferencial de Kissinger (KISSINGER, 1956; 1957) e os métodos integrais de Flynn-Wall-Ozawa (FLYNN & WALL, 1966; OZAWA, 1965; 1966) e de Coats-Redfern. O método de Criado (CRIADO *et al.*, 1989; CRIADO, 2003) permite determinar o tipo de mecanismo de reação no estado sólido (WANG *et al.*, 2004; TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

3.7.2 Método de Kissinger

Kissinger desenvolveu um método diferencial para determinar a E_a das reações no estado sólido, representado na Equação 24 (WANG *et al.*, 2004).

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{max}^2} \right) = \ln \frac{AR}{E_a} + \ln [n(1 - \alpha_{max})^{n-1}] - \frac{E_a}{RT_{max}} \quad (24)$$

Os termos T_{max} e α_{max} representam a temperatura e a perda de massa no ponto de inflexão (da/dt máximo). Em um gráfico do $\ln(\beta/T_{max}^2)$ versus $1/T_{max}$ a partir da linearização dos pontos, a inclinação da reta fornece os valores referentes a E_a (KISSINGER, 1956; 1957). A vantagem da utilização do método de Kissinger está na facilidade de obtenção dos valores

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

de E_a sem o conhecimento do mecanismo de controle da reação (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

3.7.3 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

O método de integração proposto por FWO envolve uma aproximação da Equação 22, o que possibilita a variação de maneira isotérmica da taxa de aquecimento (β). O referido método é isoconversional, sendo utilizado para estimar a energia de ativação a partir dos dados da perda de massa (a diferentes taxas de aquecimento) em função da temperatura, ou entalpia de uma determinada reação química (FIORIO, 2011). Bianchi *et al.* (2011) citam em seu trabalho que o método de FWO é baseado na aproximação de Doyle (1961) para reações químicas heterogêneas. Desta forma, pode-se obter a resolução matemática conforme a Equação 25, onde $g(\alpha(T))$ é uma relação em função da conversão (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \log(g[\alpha(T)]) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

No método de FWO assume-se que a taxa de reação, a uma determinada conversão (α), é função apenas da temperatura. Portanto, em diferentes taxas de aquecimento, a uma conversão constante ($\alpha(T)$), uma relação linear é observada através da plotagem de um gráfico de $\log(\beta)$ versus $1/T$, e a energia aparente de ativação (E_a) é obtida a partir da inclinação do ajuste linear (OZAWA, 1965; 1966; FLYNN & WALL, 1966). Esta energia de ativação calculada é chamada de energia de ativação aparente, por se tratar da soma das energias de ativação de reações químicas e processos físicos que ocorrem durante a conversão (ERCEG, 2005; POLETTI *et al.*, 2010). A maior vantagem do método proposto por FWO é similar ao método de Kissinger, onde os valores de E_a são facilmente obtidos sem o conhecimento do mecanismo de controle da reação (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007).

3.7.4 Método de Criado

A energia de ativação de uma reação no estado sólido pode ser determinada por meio de diferentes métodos de cálculo, independentemente do mecanismo de reação (WANG *et al.*, 2004). Se o valor da E_a é conhecido, os mecanismos de reação no estado sólido podem ser

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

determinados pelo método de Criado (CRIADO *et al.*, 1989; CRIADO, 2003), através da função $Z(\alpha)$ da Equação 26.

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{\beta} \cdot \pi(x)T \quad (26)$$

Na Equação 26, $x = E_a/RT$ e $\pi(x)$ é uma aproximação integral que não pode ser obtida analiticamente (WANG *et al.*, 2004; TIPTIPAKORN *et al.*, 2007). Paterson (1971) propôs a relação entre $\pi(x)$ e $Q(x)$ como mostra a Equação 27.

$$\pi(x) = x e^{-x} Q(x) \quad (27)$$

Neste trabalho, foi utilizada a quarta expressão rotacional para $Q(x)$ apresentada na Equação 28, proposta por Senum & Yang (1977), a qual fornece erros menores do que 10⁻⁵% para $x > 20$ (PÉREZ-MAQUEDA & CRIADO, 2000).

$$Q(x) = \frac{e^{-x}}{x} \cdot \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (28)$$

Pela combinação das Equações 13, 27 e 28 é possível obter a Equação 29. A Equação 29 assume que curvas-mestre teóricas podem ser geradas através da função $Z(\alpha)$. Assim, é possível obter os gráficos de $Z(\alpha)$ versus α , para os diferentes mecanismos de reação no estado sólido, conforme apresentado no Quadro 7.

$$Z(\alpha) = f(\alpha) \cdot g(\alpha) \quad (29)$$

Mecanismo	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
A ₂ , Nucleação e crescimento (Eq. Avrami (1))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/2}$
A ₃ , Nucleação e crescimento (Eq. Avrami (2))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{5/3}$
A ₄ , Nucleação e crescimento (Eq. Avrami (3))	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{7/4}$
R ₁ , Reação controlada na superfície (movimento em uma dimensão)	α	1
R ₂ , Reação controlada na superfície (contração dimensional)	$[1 - \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{3/2}$
R ₃ , Reação controlada na superfície (movimento de volume)	$[1 - \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{5/3}$
D ₁ , Difusão em uma dimensão	α^2	$(1/2)\alpha^{-1}$
D ₂ , Difusão em duas dimensões (Eq. Valensi)	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$	$-[\ln(1-\alpha)]^{-1}$
D ₃ , Difusão em três dimensões (Eq. Jander)	$[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}(1-\alpha)^{2/3}$
D ₄ , Difusão em três dimensões (Eq. Ginstling Brounshtein)	$[1 - (2/3)\alpha] - (1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[1 - (1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
F ₁ , Nucleação aleatória com um núcleo na partícula individual	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F ₂ , Nucleação aleatória com dois núcleos na partícula individual	$1/(1-\alpha)$	$(1-\alpha)^2$
F ₃ , Nucleação aleatória com três núcleos na partícula individual	$1/(1-\alpha)^2$	$(1/2)(1-\alpha)^3$

Quadro 7. Expressões algébricas de $g(\alpha)$ e $f(\alpha)$ para os mecanismos de reação no estado sólido (adaptado de Tiptipakorn *et al.*, 2007; Bianchi *et al.*, 2011).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Partindo da mesma correlação entre as Equações 13, 27 e 28, mas aplicando a derivação, a Equação 30 é obtida, fornecendo uma resolução experimental à Equação 29 (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007; BIANCHI *et al.*, 2011).

$$Z(\alpha) = \frac{d\alpha}{dT} \frac{E_a}{R} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) Q(x) \quad (30)$$

A partir disto, uma comparação entre os resultados experimentais obtidos a partir da Equação 30, com as curvas-mestre teóricas geradas pela Equação 29, permite a identificação do tipo de mecanismo controlador da reação de degradação (WANG *et al.*, 2004; TIPTIPAKORN *et al.*, 2007; BIANCHI *et al.*, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve todas as etapas que fizeram parte do desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são descritos os métodos de amostragem e preparação da madeira tratada com CCA, seguido pelas técnicas de caracterização empregadas quanto à estrutura química e composição. Descreve-se, também, a metodologia utilizada na produção de CaO calcinado. Finalmente, apresentam-se os procedimentos experimentais dos ensaios de pirólise, bem como os métodos analíticos empregados na caracterização dos produtos.

4.1 AMOSTRAGEM DA MADEIRA

Um fluxograma com os procedimentos adotados para a obtenção da amostra de madeira tratada com CCA é apresentado na Figura 14. O poste de madeira selecionado apresentava-se inteiro e com placa de identificação padrão, que confirmava que o poste de *Eucalyptus sp.* recebeu tratamento com arseniato de cobre cromatado (CCA) em junho de 1991. Portanto, o poste foi removido da rede de distribuição de energia elétrica após ficar exposto a intempéries por aproximadamente 20 anos.

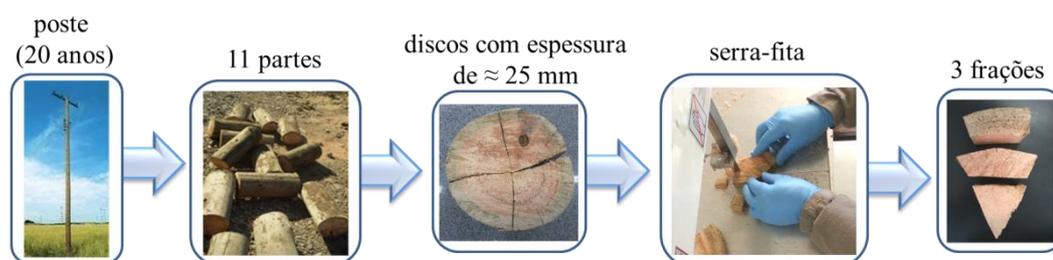


Figura 14. Fluxograma de obtenção, divisão e separação das amostras de madeira do poste.

Após a seleção do poste de madeira, o mesmo foi dividido em 11 frações de dimensões semelhantes (aproximadamente 1 m), com o intuito de simplificar o transporte até os laboratórios da universidade, conforme mostrado na Figura 15. Estas frações foram identificadas em ordem alfabética, em que o pedaço “A” representa a base e a letra “K” a fração de topo do poste. Todavia, para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa foram selecionadas 2 frações do poste, sendo uma referente à base (C) e, a outra, referente ao meio (G). As duas partes selecionadas foram cortadas em discos utilizando uma moto-serra. Optou-se pela confecção de discos de madeira (em torno de 25 mm) com o intuito de facilitar a

4 MATERIAIS E MÉTODOS

posterior separação das frações por meio do corte em serra-fita. Cada disco foi então subdividido em três partes sendo:

- fração 1: alburno externo acinzentado, situado na extremidade do disco que dispõe da maior concentração de metais;
- fração 2: alburno interno poroso, localizado no entremeio do disco;
- fração 3: cerne rígido (medula) que apresenta tom róseo claro.

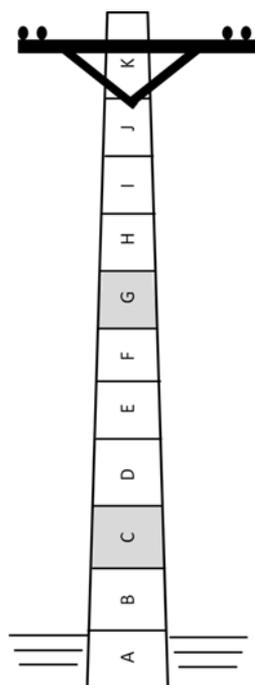


Figura 15. Nomenclatura da divisão do poste em 11 frações.

A partir da junção das letras “C” ou “G”, que representam partes do poste, com os números de 1 a 3, definiu-se a nomenclatura utilizada para as espécies de madeira ao longo deste projeto. Com o intuito de contribuir para o entendimento do leitor, estas abreviações encontram-se dispostas no Quadro 8.

Sigla	Nomenclatura
C1	parte de base do poste e fração externa
C2	parte de base do poste e fração do entremeio
C3	parte de base do poste e fração do cerne
G1	parte do meio do poste e fração externa
G2	parte do meio do poste e fração do entremeio
G3	parte do meio do poste e fração do cerne

Quadro 8. Siglas adotadas para abreviar a nomenclatura das amostras de madeira.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Cabe ainda destacar que, a fração “G” do poste foi utilizada apenas para a comparação do teor de metais ao longo do poste. A fração “C” foi extensivamente caracterizada e utilizada no decorrer dos ensaios de pirólise.

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA

O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 16. As frações do poste passaram por processo inicial de secagem em estufa da marca Quimis, modelo B252, 1100 W, a 105 °C durante 48 horas para a remoção de umidade. Em seguida, foram cominuídas em moinho de facas da empresa Primotécnica, modelo P1001, com 4 Hp e 1000 rpm para que as amostras adquirissem o tamanho de serragem. Na sequência, procedeu-se novamente a moagem em moinho de facas disposto em bancada da marca Marconi Equipamentos para Laboratórios, modelo MA580, com 2 Hp e 1200 rpm. Esta redução do tamanho das partículas possibilitou a separação granulométrica por meio de classificador vibratório, da marca Produtest, por 20 min cada batelada. Utilizaram-se peneiras de 35 (0,42 mm) e 65 (0,21 mm) *mesh*, da marca Granutest e peneiras de 28 (0,595 mm) e 100 (0,149 mm) *mesh*, da Bertel Indústria Metalúrgica Ltda.

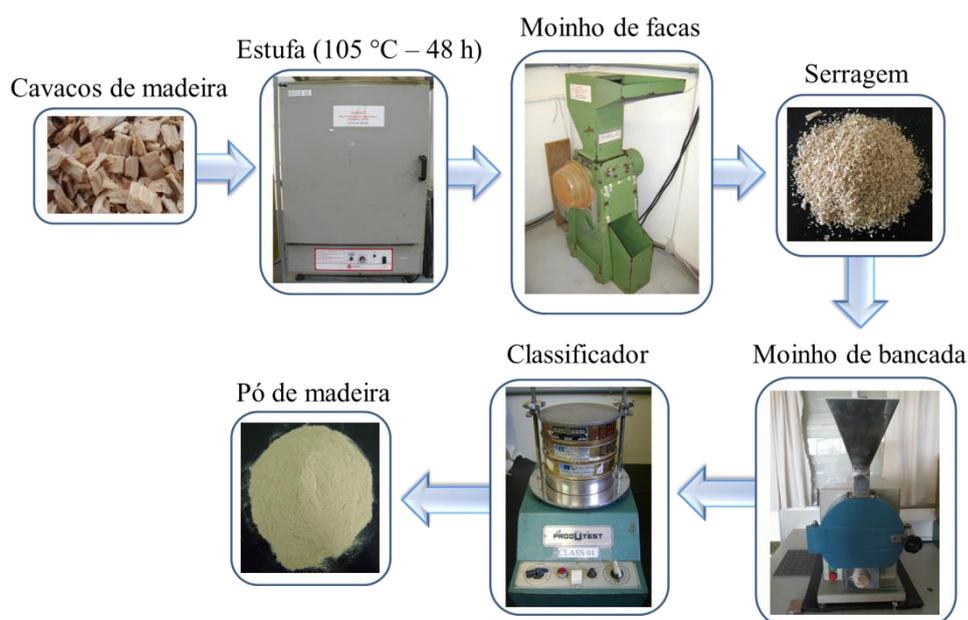


Figura 16. Fluxograma do processo de preparação das amostras de madeira.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As peneiras foram dispostas na ordem de 28, 35, 65, 100 *mesh* e fundo, para a obtenção de serragem com granulometria variando entre 0,21-0,42 mm, segundo procedimento descrito pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), nas normas T 264 cm-97 (1997) e T 257 cm-12 (2012). De acordo com a norma TAPPI T 257 o tamanho ideal de partículas de madeira para a execução de análises químicas são as passantes na peneira de 40 *mesh*. A TAPPI T 264 sugere que para se evitar a obtenção de resultados incorretos, partículas finas devem ser removidas da amostra, enquanto a ASTM D 1107 indica que o tamanho ideal de partícula deve estar compreendido entre 40-60 *mesh*. A preparação das amostras foi executada no Laboratório de Polímeros (LPol) da UCS.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA

De forma a tornar disponível e executável por outrem um procedimento experimental, a caracterização da madeira foi embasada, preferencialmente, em normas de reconhecimento internacional.

4.3.1 Componentes da Madeira

A determinação dos componentes básicos da madeira, tais como holocelulose, extrativos, lignina e cinzas, foram realizados conforme procedimentos descritos nas normas da TAPPI T 204 cm-97, TAPPI T 222 om-02 e TAPPI T 211 om-02, respectivamente, por meio de métodos de separação química (TAPPI, 1997, 2002a, 2002b). Salienta-se que procedimentos similares estão disponíveis nas normas ASTM D 1102, 1106, 1107 e 1108 (2013). Os solventes utilizados no processo de extração foram água destilada, etanol 95% P.A. da Neon Comercial Ltda. e benzeno P.A. 99,8% adquirido da Vetec Química Fina. Na verificação do teor de lignina foi utilizado ácido sulfúrico P.A. 98% da Vetec Química Fina. Os ensaios foram executados em triplicata, para cada uma das frações de madeira com CCA (C1, C2 e C3). A execução dos experimentos ocorreu no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) da UCS.

4.3.1.1 Extrativos

As amostras de madeira foram previamente secas em estufa à vácuo da marca Nüve, modelo EV 018, a 105 °C por no mínimo 24 horas e posteriormente colocadas em dessecador

4 MATERIAIS E MÉTODOS

para esfriar antes do procedimento de extração. O pó de madeira utilizado, após processos de moagem e classificação, ficou com um tamanho de partícula variando entre 0,21-0,5 mm. Foram preparados pequenos pacotes de papel filtro, modelo qualitativo e gramatura 80, para que as amostras pudessem ser adicionadas em seu interior, servindo assim, como porta amostra. Estes pacotes foram secos em estufa da marca Quimis, modelo B252, 1100 W, a 70 °C durante 1 h e após secagem foram colocados em dessecador. Fez-se uso de aproximadamente $5 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de amostra em cada processo de extração. Pesaram-se as massas do pacote de papel, da amostra de madeira e do conjunto formado por ambos em balança analítica de precisão, marca Ohaus Analytical Standart, modelo AS200. Três extratores Soxhlet foram montados em série para que cada fração de madeira (C1, C2 e C3) fosse preparada em triplicata (TAPPI, 1997; SILVÉRIO *et al.*, 2006; ISHIDA *et al.*, 2007; SHEBANI *et al.*, 2008 ASTM D 1106, 2013, ASTM D1108, 2013). O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 17.

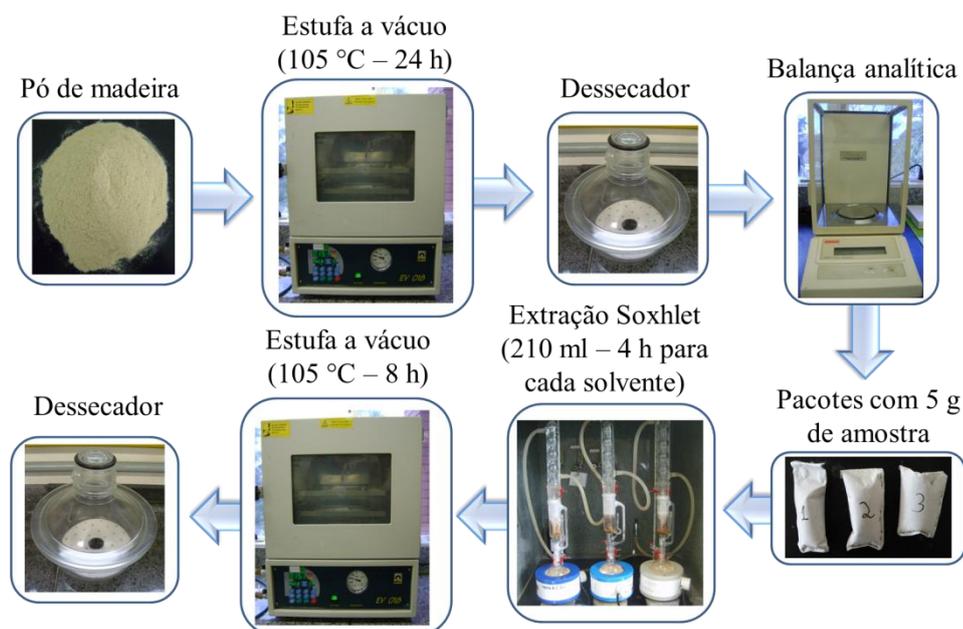


Figura 17. Fluxograma do processo de remoção dos extrativos.

Neste procedimento experimental foram realizadas três extrações consecutivas. A primeira com uma mistura de etanol/benzeno 1:2 (v/v); a segunda apenas com etanol; e a terceira por meio de água destilada, com o intuito de eliminar traços dos solventes anteriores (PANDEY, 2005; SHEBANI *et al.*, 2008; POLETTTO *et al.*, 2011). Aproximadamente $210 \text{ mL} \pm 1,0 \text{ mL}$ de cada solvente foram adicionados a três balões volumétricos

4 MATERIAIS E MÉTODOS

individualmente. O tempo de extração para cada solvente foi de 4 h. Após a remoção do último solvente, os três porta-amostras foram secos em estufa a vácuo da marca Nüve, modelo EV 018, durante 8 h a 105 °C, e resfriados em dessecador. Esse procedimento foi repetido até obtenção de massa constante (TAPPI, 1997; TELMO & LOUSADA, 2011).

De acordo com a norma TAPPI T 204 (1997), um mínimo de dois experimentos deve ser executado e a diferença entre os teores reportados deve manter-se próxima a 0,1% em massa seca. O teor de extrativos foi calculado de acordo com a Equação 31, onde m representa a massa da amostra. Os ensaios foram executados em triplicata no Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) da UCS, para cada uma das frações de madeira com CCA (C1, C2 e C3).

$$\text{Teor de extrativos (\%)} = \frac{m_{\text{antes extração}} - m_{\text{após extração}}}{m_{\text{antes extração}}} \times 100 \quad (31)$$

4.3.1.2 Lignina

O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 18. O método para a determinação da fração de lignina insolúvel em ácido, baseado na norma TAPPI T 222 om-02, consiste na despolimerização dos polissacarídeos de celulose e hemicelulose, a partir da hidrolização desses carboidratos, tornando-os monossacarídeos, ou seja, compostos solúveis no meio de extração (TAPPI, 2002a; ASTM D1106, 2013). Para tanto, foi pesado 1 g \pm 0,1 g de madeira livre de extrativos e previamente seca em estufa a vácuo da marca Nüve, modelo EV 018, a 105 °C por 4 h. A amostra foi colocada em um copo de Becker de 50 mL, sendo este mantido em banho-maria com água a 20 °C \pm 2 °C, durante o período de adição do ácido. Foram lentamente adicionados, através de pipeta graduada, 11 mL \pm 0,1 mL de ácido sulfúrico e a mistura foi homogeneizada com bastão de vidro. Vedou-se o copo de Becker com papel alumínio e todo o conjunto permaneceu sob placa de vibração, marca IKA Work do Brasil Ltda., modelo RH-KT/C, mantendo assim, agitação e mistura constantes por meio da adição de agitador magnético durante 2 h, com imersão em banho-maria a 20 °C \pm 2 °C. A agitação permitiu o contato das partículas de madeira com o ácido sulfúrico. Na sequência, a amostra dissolvida no interior do copo de Becker foi transferida para um balão de fundo redondo com capacidade de 1 litro, utilizando-se de 300 a 400 mL de água destilada para a lavagem de todo o sistema (TAPPI, 2002a; POLETTO *et al.*, 2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

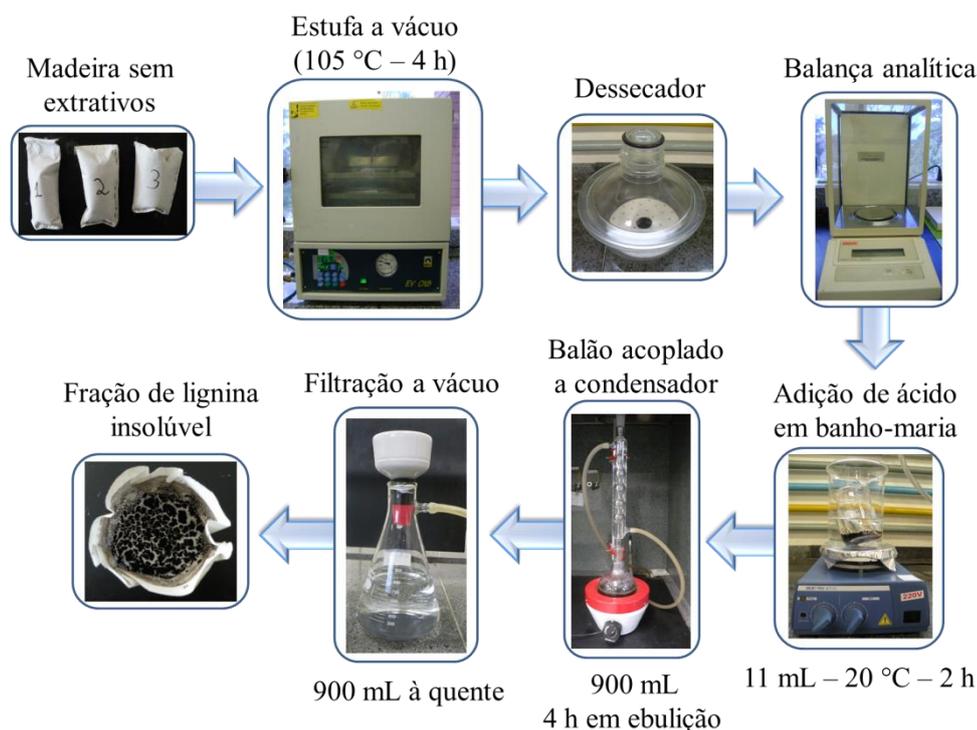


Figura 18. Fluxograma do processo de determinação do teor de lignina insolúvel em ácido sulfúrico.

O volume do balão de fundo redondo foi então completado, mediante a adição de 575 mL de água destilada. Após a diluição, a concentração do ácido sulfúrico permaneceu em torno de 3%. Um condensador de refluxo foi acoplado ao balão de fundo redondo, e mantidos em ebulição por 4 h. Transcorrido o referido período em que a solução foi mantida em ebulição, o conteúdo do balão foi encaminhado para filtração a vácuo em funil de Büchner e Kitassato. Os papéis de filtro utilizados na filtração a vácuo foram da marca Double Rings, modelo Ashless 202, *ash* 0,01%, previamente secos em estufa a vácuo a 70 °C durante 1 h e após colocados em dessecador até a obtenção de massa constante. As amostras e as vidrarias envolvidas no processo foram lavadas com água destilada a quente para favorecer o processo de filtração, adicionando-se de 800 mL a 1 litro de água. O material insolúvel retido no papel filtro foi seco em estufa a vácuo a 60 °C e após colocados em dessecador. Esse procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante (TAPPI, 2002a; GANDINI, 2008; OLIVEIRA, 2009; TELMO & LOUSADA, 2011).

De acordo com a norma TAPPI T 222 (2002), um mínimo de dois experimentos deve ser executado e a diferença entre os teores reportados deve manter-se próxima a 0,1% em massa seca. O teor de lignina foi calculado a partir da diferença entre as massas de acordo com a Equação 32, onde m representa a massa da amostra e o resultado é expresso como o

4 MATERIAIS E MÉTODOS

teor de lignina insolúvel em ácido. Os ensaios foram executados em triplicata no LEBio/UCS, para cada uma das frações de madeira (C1, C2, e C3) com CCA.

$$\text{Teor de lignina (\%)} = \frac{m_{\text{livre de extrativos}} - m_{\text{após adição de ácido}}}{m_{\text{livre de extrativos}}} \times 100 \quad (32)$$

4.3.1.3 Cinzas

O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 19. O teor de cinzas é definido pela norma TAPPI T 211 om-02 como o resíduo restante após a ignição da amostra (TAPPI, 2002b; ASTM D1102, 2013).

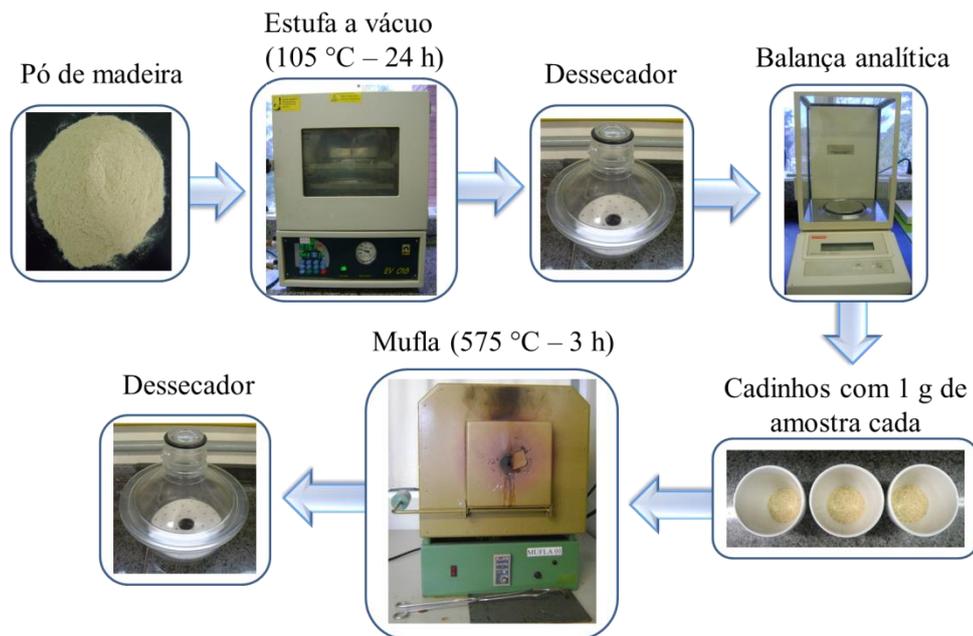


Figura 19. Fluxograma da determinação do teor de cinzas em madeira.

Para sua determinação foram utilizados cadinhos limpos, sendo estes dispostos em mufla da marca Fornitec Indústria e Comércio Ltda., a $575 \text{ °C} \pm 25 \text{ °C}$ durante 1 h para calcinação de possíveis resíduos contaminantes. Transcorrido o tempo, os cadinhos foram colocados em dessecador. Esse procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante. Ao cadinho limpo, calcinado e resfriado foi adicionado $1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de amostra de madeira previamente seca em estufa a 105 °C por 24 h. Os cadinhos foram colocados no interior da

4 MATERIAIS E MÉTODOS

mufla a $575\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 h para que ocorresse a queima de todo o carbono e matéria orgânica presente. Após, os cadinhos foram dispostos em dessecador para esfriar (TAPPI, 2002b; ROWELL, 2005; POLETTO *et al.*, 2011 ASTM D1102, 2013). Esse procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante. O teor de cinzas foi calculado conforme a Equação 33.

$$\text{Teor de cinzas (\%)} = 100 - \left(\frac{m_{\text{amostra após a mufla}}}{m_{\text{amostra seca}}} \times 100 \right) \quad (33)$$

De acordo com a norma TAPPI T 211 (TAPPI, 2002b) um mínimo de dois experimentos deve ser executado e a diferença entre os teores reportados deve manter-se próxima a 0,01% quando o teor de cinzas for inferior a 10% em massa seca de amostra analisada. Os ensaios foram executados em triplicata no LEBio/UCS, para cada uma das frações de madeira (C1, C2 e C3) com CCA.

4.3.1.4 Holocelulose

O teor de holocelulose nas amostras de madeira foi calculado por diferença conforme Equação 34, onde o somatório entre os teores de extrativos (Equação 31), lignina (Equação 32) e cinzas (Equação 33) devem ser subtraídos da massa total, que corresponde a 100% (ROWELL, 2005; BLEDZKI *et al.*, 2010).

$$\text{Teor de holocelulose (\%)} = 100 - (\text{extrativos} + \text{lignina} + \text{cinzas}) \quad (34)$$

4.3.2 Análise Imediata

Para a realização da análise imediata, as amostras de madeira com CCA foram submetidas aos procedimentos descritos na norma ASTM D1762. Salienta-se que procedimentos similares são encontrados na coletânea ASTM D3172-3175 e procedimento por TGA na norma ASTM D7582. A norma ASTM E870 não foi utilizada pelo alto consumo de matéria prima, além de apresentar procedimentos de análise muito similares aos encontrados na ASTM D1762.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.2.1 Teor de umidade

Para a determinação da umidade foram utilizados cadinhos de forma alta com tampa, sendo estes dispostos em mufla da marca Fornitec Indústria e Comércio Ltda., a $750\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 min para calcinação de possíveis resíduos contaminantes. Transcorrido o tempo, os cadinhos foram colocados em dessecador por 1 h. Esse procedimento foi repetido até que, mediante pesagem, se obtivesse massa constante. Ao cadinho limpo, calcinado e resfriado foi adicionado $1\text{ g} \pm 0,1\text{ g}$ de amostra de madeira tratada com CCA. Os conjuntos (cadinho, tampa e amostra) foram colocados em estufa da marca DeLeo a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h. Após, os conjuntos foram resfriados em dessecador por 1 h e posteriormente pesados em balança analítica da marca Shimadzu, modelo Auy220. Este procedimento foi repetido até a massa constante. O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 20.

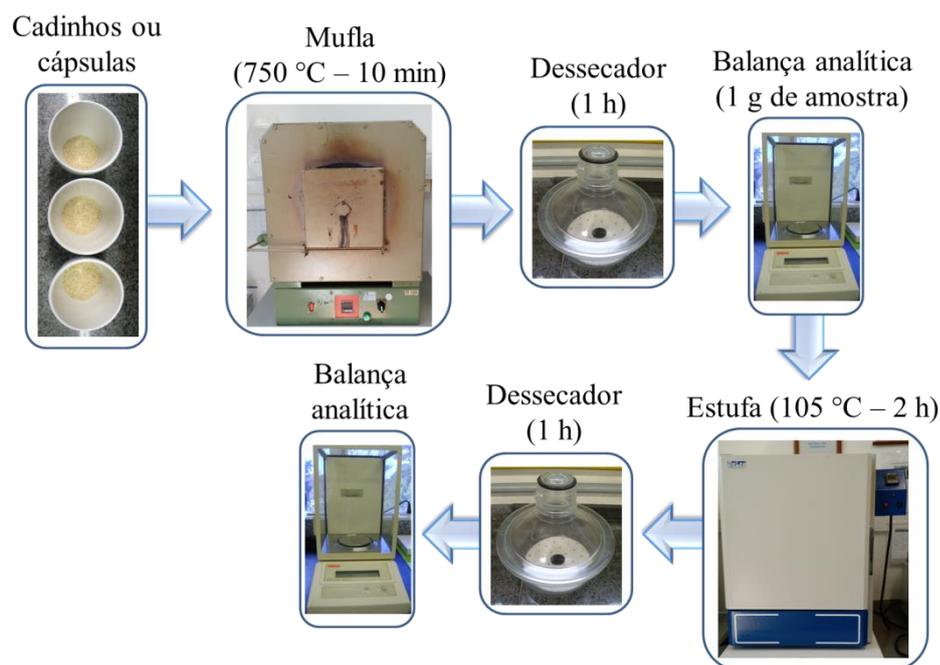


Figura 20. Fluxograma dos procedimentos para determinação do teor de umidade.

De acordo com a norma ASTM D1762 (2013), um mínimo de dois experimentos deve ser executado e a amostra é considerada seca quando a variação de massa for inferior a $0,0005\text{ g}$ ou menos. Os ensaios foram executados em triplicata no LEBio/UCS, para cada uma das frações de madeira com CCA (C1, C2 e C3). O teor de umidade foi calculado a partir da diferença entre as massas de acordo com a Equação 35.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

$$Umididade (\%) = \left[\frac{(A - B)}{A} \right] \times 100 \quad (35)$$

Onde:

A: massa inicial da amostra (g);

B: massa da amostra após o aquecimento até 105 °C.

4.3.2.2 Teor de matéria volátil

Para a determinação da matéria volátil foram utilizados cadinhos de forma alta com tampa provenientes do cálculo do teor de umidade. O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 21.

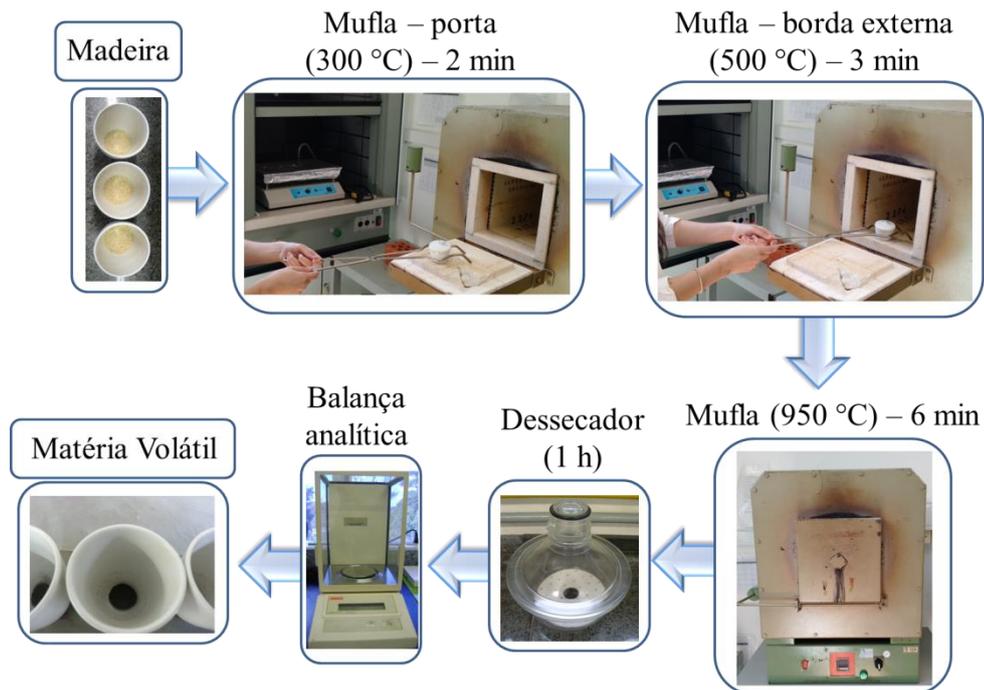


Figura 21. Fluxograma dos procedimentos para determinação do teor de matéria volátil.

A mufla da marca Fornitec Indústria e Comércio Ltda. foi ligada a 950 °C ± 15 °C. Ao atingir a temperatura de *set point*, a porta da mufla foi aberta e cada cadinho foi processado individualmente conforme descrito a seguir.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Com a porta da mufla aberta, o cadinho foi colocado na borda mais externa possível da própria tampa por 2 min, onde a temperatura deve estar em torno de 300 °C. Na sequência, o cadinho foi transferido para a borda externa do primeiro tijolo do forno da mufla, sendo ali mantido por 3 min. Neste ponto, a temperatura deve ser de aproximadamente 500 °C. Por fim, o cadinho é transferido para o interior do forno da mufla, permanecendo por mais 6 min com a porta do forno fechada. Transcorrido este tempo de aquecimento, os conjuntos foram resfriados em dessecador por 1 h e posteriormente pesados em balança analítica da marca Shimadzu, modelo Auy220. Este procedimento foi repetido até a obtenção de massa constante.

De acordo com a norma ASTM D1762 (2013), um mínimo de dois experimentos deve ser executado e a amostra deve ser descartada quando faíscas indicando ignição ocorrerem. Os ensaios foram executados em triplicata no LEBio/UCS, para cada uma das frações de madeira com CCA (C1, C2 e C3). O teor de matéria volátil foi calculado a partir da diferença entre as massas de acordo com a Equação 36.

$$\text{Matéria volátil (\%)} = \left[\frac{(B - C)}{B} \right] \times 100 \quad (36)$$

Onde:

B: massa da amostra após o aquecimento até 105 °C;

C: massa da amostra após o aquecimento breve até 950 °C.

4.3.2.3 Teor de cinzas

Para a determinação do teor de cinzas foram utilizadas cápsulas provenientes do cálculo do teor de umidade. A mufla da marca Fornitec Indústria e Comércio Ltda. foi ligada a 750 °C ± 15 °C. Transcorrido este tempo de aquecimento, os conjuntos foram resfriados em dessecador por 1 h e posteriormente pesados em balança analítica da marca Shimadzu, modelo Auy220. Este procedimento foi repetido até massa constante. O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 22.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

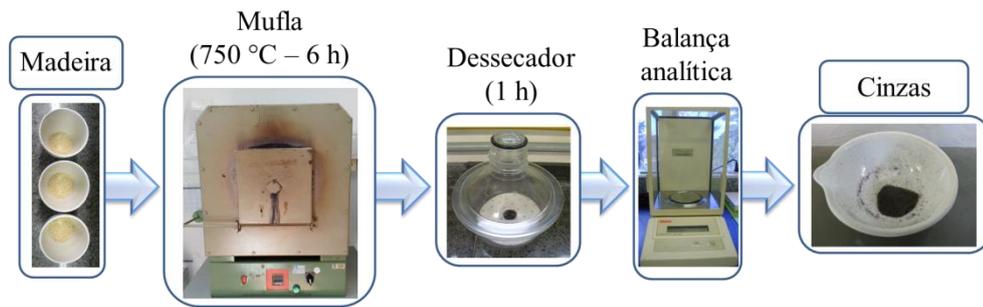


Figura 22. Fluxograma dos procedimentos para determinação do teor de cinzas.

De acordo com a norma ASTM D1762 (2013), um mínimo de dois experimentos deve ser executado e a amostra é considerada seca quando a variação de massa for inferior a 0,0005 g ou menos, caso contrário, um novo período de queima, não inferior a 1 h deve ser conduzido. Os ensaios foram executados em triplicata no LEBio/UCS, para cada uma das frações de madeira com CCA (C1, C2 e C3). O teor de cinzas foi calculado a partir da diferença entre as massas de acordo com a Equação 37.

$$\text{Cinzas (\%)} = \left(\frac{D}{B} \right) \times 100 \quad (37)$$

Onde:

B: massa da amostra após o aquecimento até 105 °C;

D: massa de resíduo após o aquecimento longo até 950 °C.

4.3.2.4 Teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo nas amostras foi calculado conforme a Equação 38, onde o somatório entre os teores de umidade (Equação 35), matéria volátil (Equação 36) e teor de cinzas (Equação 37) devem ser subtraídos da massa total, que corresponde a 100%. De acordo com a norma ASTM D1762 (2013), todos os resultados devem ser apresentados até a primeira casa decimal. Conforme a referida norma, a variação entre duplicatas não deve ser superior a 0,1% em umidade, 0,5% em matéria volátil e 0,1% em cinzas.

$$\text{Carbono fixo (\%)} = 100 - (\text{umidade (\%)} + \text{matéria volátil(\%)} + \text{cinzas(\%)}) \quad (38)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.3 Análise elementar

As frações mássicas dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O) foram obtidas por análise elementar. A fração mássica de oxigênio foi obtida por diferença. A análise elementar foi realizada pelo Laboratório Bioagri segundo a norma ASTM D5373 (2014).

4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de madeira seca (105 °C, 6 h) e na forma de pó (45-65 *mesh* ou 0,21-0,35 mm) foram cominuídas com o auxílio de almofariz e pistilo até a obtenção de partículas entre 250-325 *mesh* (0,044-0,063mm). Na sequência, as amostras foram misturadas com brometo de potássio (KBr), na proporção de 5 mg de amostra para 95 mg de KBr e prensadas na forma de pastilhas. Estas pastilhas foram submetidas à análise de FTIR em espectrofotômetro Thermo Scientific, modelo Nicoletti S10, na região de 4000 a 400 cm^{-1} (LPol/UCS). Em todos os ensaios (amostras C1, C2 e C3), uma média de 32 varreduras foi utilizada, com resolução de 4 cm^{-1} .

4.3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA da madeira com CCA foram realizadas no LPol/UCS, em equipamento Shimadzu, modelo TGA50, em atmosfera de N_2 , a uma vazão de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Aproximadamente 10 mg de madeira com CCA (C1, C2 e C3) na forma de pó (45-65 *mesh*) foi utilizada em cada ensaio. As análises foram realizadas em quatro diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 25 e 50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), com temperaturas variando entre 25 a 800 °C (SHEBANI *et al.*, 2008; POLETTO *et al.*, 2012).

4.3.6 Poder Calorífico

Os ensaios para a determinação do poder calorífico das amostras de madeira foram realizados pelo Laboratório Bioagri, por meio de bomba calorimétrica isoperibol, segundo norma ASTM D5865 (2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.7 Concentração de metais

A determinação da concentração de metais (cobre/cromo) e metaloide (arsênio) foi realizada tanto na madeira tratada com CCA (fração C1-3 e fração G1-3), quanto nos produtos da pirólise. Inicialmente uma digestão das amostras foi efetuada segundo a norma da *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) 3050B (1996). A concentração de metais na solução digerida foi determinada pelo Laboratório Bioagri por meio de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Optical Emission Spectroscopy with Inducted Coupled Plasma – ICP-OES*), segundo a norma US-EPA 6010C (1996).

4.4 SÍNTESE DE CaO

O CaCO_3 P.A. 99% foi adquirido da empresa Cinética Reagentes e Soluções. O óxido de cálcio experimental foi obtido a partir do tratamento térmico (calcinação) do carbonato de cálcio. Entretanto, também foram adquiridos dois tipos de CaO comerciais com o intuito de comparar suas propriedades com o CaO produzido experimentalmente. O CaO P.A. 95% foi adquirido da Neon Reagentes Analíticos e da empresa Cinética Reagentes e Soluções. A calcinação do carbonato de cálcio foi conduzida no mesmo equipamento utilizado para os ensaios de pirólise.

Os ensaios foram conduzidos em um forno da marca Sanchis, com isolamento térmica em fibra cerâmica para altas temperaturas, estrutura em aço inoxidável e controlador tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo) com rampa de temperatura, precisão de 0,5 °C e temperatura máxima de operação de 1200 °C. O forno é aquecido por meio de resistência elétrica (potência de 4,6 kW e tensão de 220 V) posicionada na parte interna do forno, local onde também está localizado um termopar do tipo K. Uma visão geral do forno é apresentada na Figura 23a, enquanto que a vista superior do reator tubular é mostrada na Figura 23b.

O interior do forno contém o reator tubular cerâmico, com diâmetro interno de 0,023 m e altura de 0,69 m. No interior do tubo cerâmico é acoplado um tubo de quartzo com diâmetro interno de 0,015 m, altura 0,15 m e termopar do tipo T. O tubo de quartzo proporciona uma zona de pré-aquecimento do gás. A alimentação manual é realizada pela parte superior do sistema. A amostra é retida em uma tela de aço inox na parte superior do tubo de quartzo. O reator opera por batelada. O sistema dispõe de válvulas e rotâmetro para o controle de fluxo. Uma visão geral dos componentes é apresentada na Figura 24.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

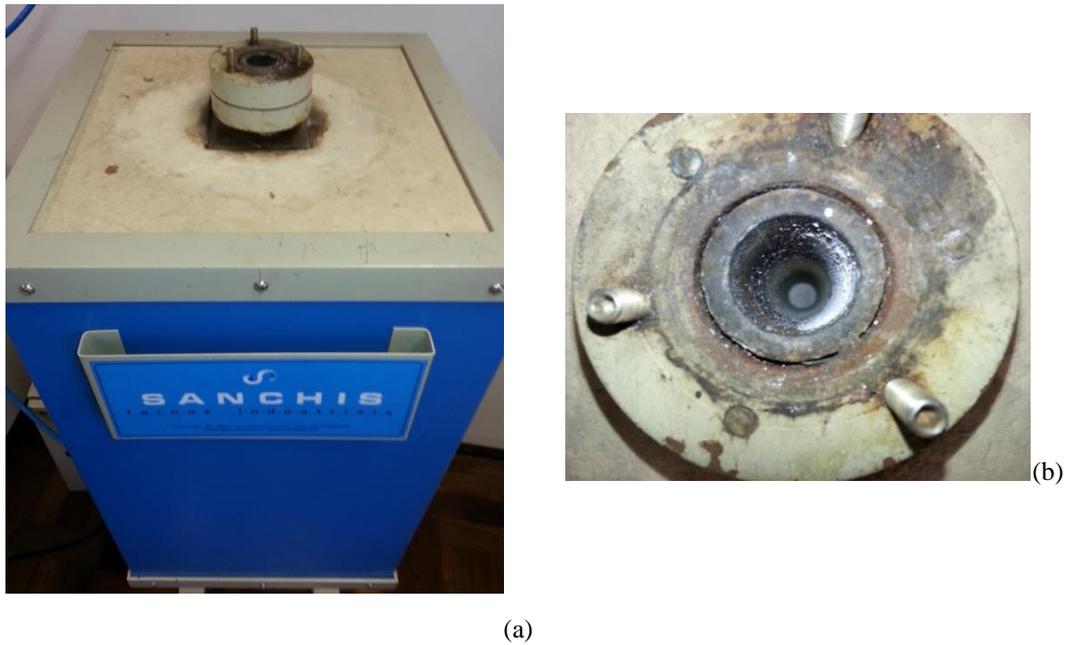


Figura 23. Forno para produção de CaO e ensaios de pirólise, onde, (a) vista frontal do forno e (b) detalhe superior do reator tubular.

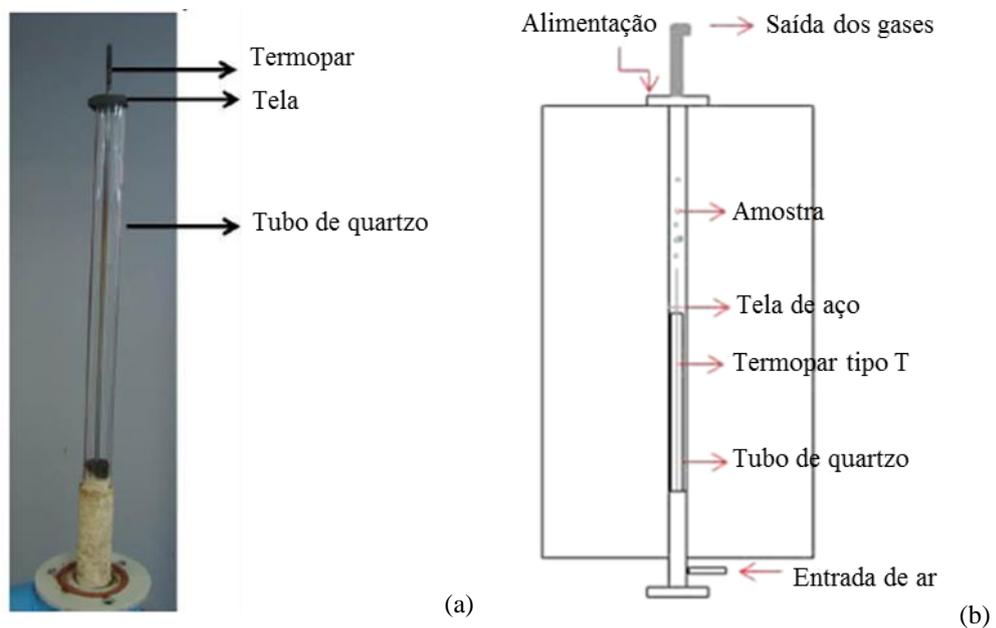


Figura 24. Reator para produção de CaO calcinado e pirólise da madeira tratada com CCA. Onde: (a) vista frontal dos componentes internos do reator; e (b) esquema simplificado com a identificação dos componentes.

O CaO foi obtido por meio da calcinação de CaCO_3 em quatro diferentes condições de ensaio. A vazão de ar ($100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), a taxa de aquecimento ($20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) e a massa inicial

4 MATERIAIS E MÉTODOS

alimentada (10 g) foram mantidas constantes. As variáveis foram a temperatura final (750 e 850 °C) e o tempo de isoterma das amostras após a temperatura final ser atingida (2 e 5 min).

4.4.1 Isoterma de adsorção pelo método de BET

A área superficial específica de um sólido pode ser determinada pela adsorção e dessorção em nitrogênio (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989), seguindo as hipóteses do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), conforme Equação 39 (BRUNAUER *et al.*, 1938).

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C - 1)}{CV_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (39)$$

Onde:

P_0 : pressão inicial do sistema relativa à temperatura;

P : pressão medida no estado de equilíbrio;

V : volume de gás adsorvido na pressão relativa P_0 ;

V_m : volume de gás adsorvido ao se constituir uma superfície coberta por uma monocamada;

C : constante que indica a interação entre adsorvente e adsorbato.

O valor de C é característico de cada sólido para um determinado adsorbato, e significa a energia necessária na adsorção da primeira camada (RIGO, 1998). Ao longo do processo de dessorção é possível determinar o volume dos poros pelo modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT *et al.*, 1951; VUYYURU & STRASSER, 2012).

As amostras de CaO calcinado foram analisadas por adsorção em nitrogênio (-196,15 °C) como apresentado na Figura 25 para a determinação da área superficial específica. As análises foram conduzidas no equipamento *Quantachrome Instruments*, modelo 1200e. Um processo de degaseificação (*degas*) foi realizado para a remoção completa de interferentes presentes na superfície da amostra. A degaseificação foi realizada a 350 °C com tempo de 3 h (VUYYURU & STRASSER, 2012; HAN *et al.*, 2013).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

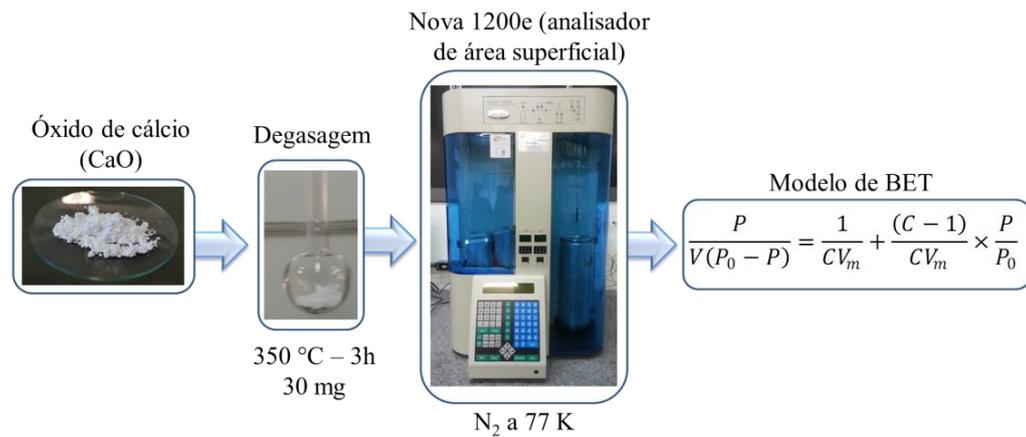


Figura 25. Fluxograma dos procedimentos para determinação da área superficial específica.

4.5 ENSAIOS DE PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA foram conduzidos em reator tubular de leito fixo (o mesmo utilizado nos ensaios de calcinação) da marca Sanchis descrito anteriormente no item 4.4 e já apresentado nas Figuras 23 e 24.

4.5.1 Procedimento operacional de pirólise

O procedimento adotado nos ensaios obedeceu a seguinte ordem:

- alimentação do reator com a amostra (madeira tratada com CCA/CaO calcinado);
- montagem do sistema de coleta do bio-óleo;
- alimentação de nitrogênio (N₂) a 100 mL·min⁻¹ por 20 min, a fim de garantir a inertização do reator;
- acionamento do equipamento e ajuste dos controladores da temperatura final desejada (*set point*) e da taxa de aquecimento;
- ajuste da vazão de N₂ para 20 mL·min⁻¹, que representa uma velocidade superficial de 0,2 cm·s⁻¹ (considerando uma temperatura de 500 °C), permanecendo abaixo da velocidade mínima de fluidização. A referida vazão foi modificada somente nos ensaios onde o efeito da velocidade superficial estava em análise;
- ao ser atingida a temperatura final, duas situações distintas foram conduzidas, ou se iniciava o processo de resfriamento do reator, ou a reação continuava segundo uma isoterma de tempo conhecido;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

- g) após o resfriamento do reator (temperatura inferior a 100 °C) foram removidos o *char* (presente no interior do reator) e a mistura de bio-óleo com álcool isopropílico presente nos borbulhadores.

4.5.2 Coleta de *char*

Ao término de cada batelada, o *char* foi coletado manualmente e pesado. O rendimento da produção de *char* nos ensaios de pirólise foi calculado conforme apresentado na Equação 40.

$$R_{char} (\%) = \left(\frac{m_{fT} - m_{CaO}}{m_i - m_{CaO}} \right) = \left(\frac{m_{fc}}{m_m} \right) \times 100 \quad (40)$$

Onde:

R_{char} : rendimento de *char* (%);

m_i : massa inicial total do processo de pirólise (g);

m_{CaO} : massa inicial de óxido de cálcio (g);

m_m : massa inicial de madeira (g);

m_{fT} : massa final total do processo de pirólise (g);

m_{fc} : massa final de *char* (g).

A concentração de metais no *char* foi determinada pelo Laboratório Bioagri por ICP-OES, seguindo os mesmos parâmetros para a análise de madeira tratada com CCA (item 4.3.7).

4.5.3 Coleta de óleo

A coleta do óleo produzido nos ensaios de pirólise foi conduzida segundo procedimento indicado pelo *Comité Européen de Normalisation* (CEN) (2004) em sua norma TC BT/TF 143 WI CSC 03002.4:2004 adaptada (CEN, 2004). Utilizou-se uma sequência de 2-4 borbulhadores (*impingers*) para a condensação do bio-óleo volatilizado durante a pirólise do resíduo de madeira tratada com CCA. Os borbulhadores foram dispostos em série em uma caixa de acrílico onde foram submetidos a banho de álcool isopropílico, gelo e sal. Ao início de cada experimento, foram adicionados 75 mL de álcool isopropílico em cada um dos borbulhadores, com exceção do primeiro, que foi mantido vazio. O objetivo do banho foi

4 MATERIAIS E MÉTODOS

manter os borbulhadores em baixas temperaturas, de forma que ocorresse a condensação do óleo de pirólise. O primeiro borbulhador foi confeccionado em aço inox 304 conforme Figura 26a. Os demais em vidro borossilicato, seguindo o desenho esquemático da Figura 26b.

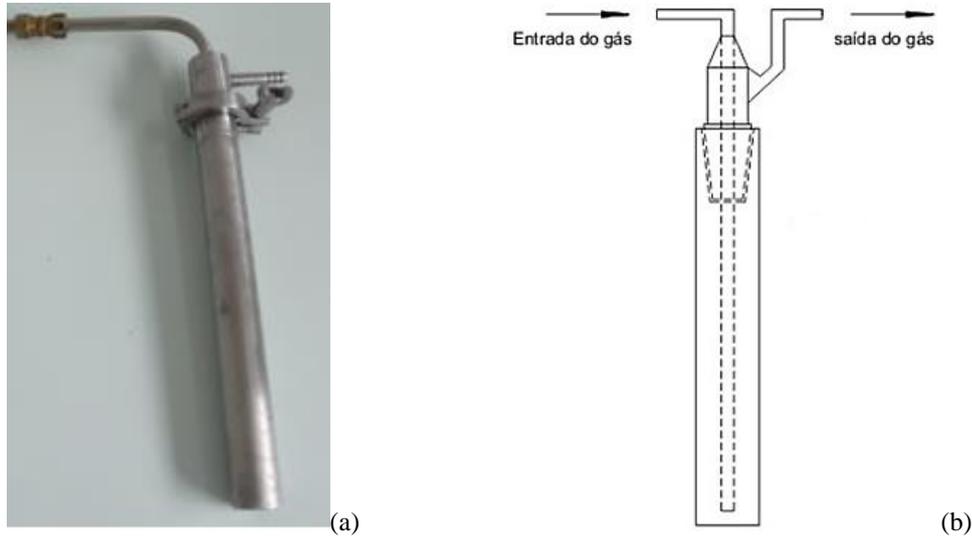


Figura 26. Borbulhadores utilizados nos ensaios de pirólise, onde: (a) borbulhador confeccionado em aço inox e (b) desenho esquemático de um borbulhador.

Cada borbulhador possui dimensões de diâmetro igual a 3,7 cm, 35 cm de altura e diâmetro do tubo interno de 0,8 cm. Os borbulhadores em vidro foram confeccionados pela Oficina de Vidros da UCS e o borbulhador em aço inoxidável foi confeccionado pela empresa Personalmaq. A conexão entre o primeiro borbulhador e a saída dos gases foi feita através de um tubo de aço inox 304 com diâmetro de 1 cm. O primeiro borbulhador foi feito em aço inoxidável 304, para proporcionar uma melhor vedação e facilitar a sua conexão aos demais borbulhadores de vidro borossilicato. As demais conexões foram feitas a partir de mangueiras de silicone. Os borbulhadores foram pesados antes e ao final de cada experimento.

O rendimento da produção de óleo para os ensaios de pirólise foi calculado conforme apresentado na Equação 41.

$$R_{\text{óleo}} (\%) = \left(\frac{m_m}{m_{\text{óleo}}} \right) \times 100 \quad (41)$$

Onde:

$R_{\text{óleo}}$: rendimento de óleo (%);

4 MATERIAIS E MÉTODOS

m_m : massa inicial de madeira (g);

$m_{\text{óleo}}$: massa final de óleo (g).

4.5.4 Coleta de gás

As amostras do gás combustível gerado ao longo do processo de pirólise da madeira tratada com CCA foram coletadas em um coletor (*bag*) posicionado após o último *impinger*. Os *bags* são fornecidos por SKC™ Incorporation, modelo FlexFoil®, válvula única em polipropileno. Em cada ensaio de pirólise foram coletadas amostras de gás por 5 min, de acordo com as temperaturas finais de reação contidas no planejamento experimental.

O rendimento da produção de gás combustível nos ensaios de pirólise foi calculado por diferença, conforme apresentado na Equação 42.

$$R_{\text{gás}} (\%) = 100 - (R_{\text{char}} + R_{\text{óleo}}) \quad (42)$$

Onde:

$R_{\text{gás}}$: rendimento de gás (%);

R_{char} : rendimento de *char* (%);

$R_{\text{óleo}}$: rendimento de óleo (%).

A Figura 27 apresenta um fluxograma do aparato experimental utilizado nos ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA.

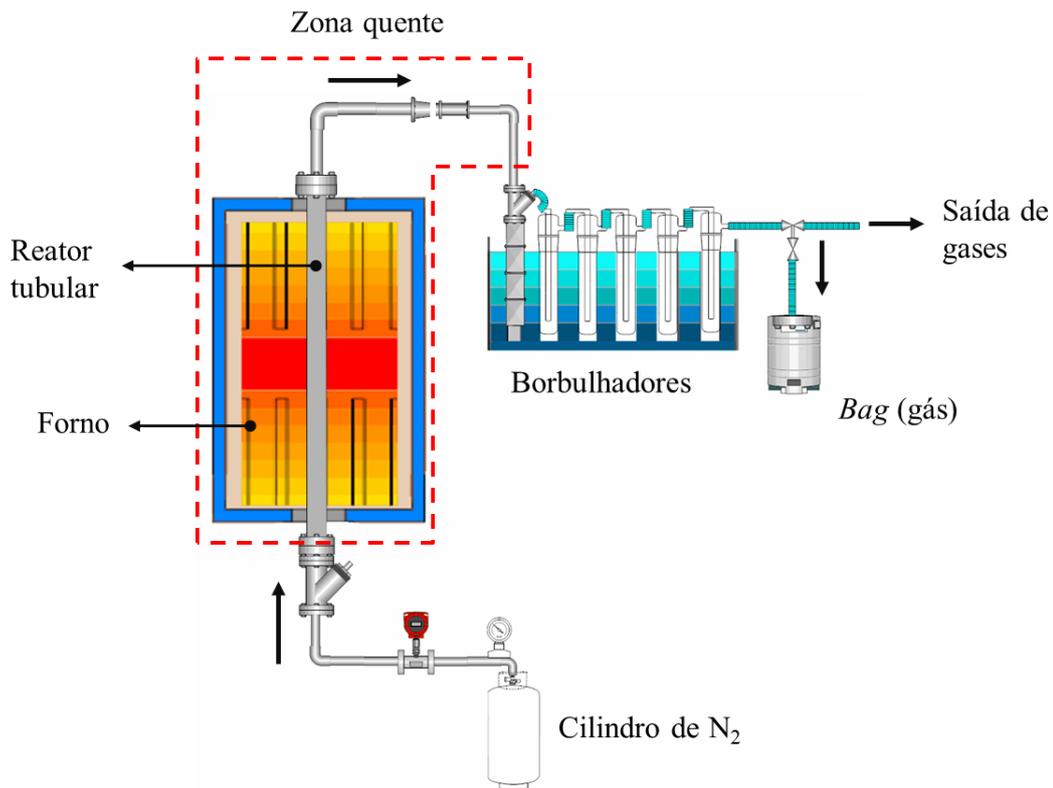


Figura 27. Fluxograma do aparato experimental utilizado nos ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA.

4.5.5 Ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA

A primeira série de ensaios de pirólise foi conduzida conforme os dados mostrados Tabela 4, com granulometria fina entre 0,21-0,42 mm.

No segundo conjunto de experimentos, os ensaios de pirólise foram conduzidos conforme a Tabela 5, com granulometria grossa entre 3-8 mm. Em todos os ensaios foram conduzidos experimentos com taxa de aquecimento de $25\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uma isoterma de 10 min foi utilizada na temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a liberação de umidade.

Na Etapa 1 foi realizada a avaliação da influência entre a razão madeira/CaO sobre a qualidade do gás combustível e a retenção dos metais. A taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ foi mantida até a temperatura final de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ser atingida. Após, o reator foi resfriado com taxa de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A vazão de N₂ ao longo de toda a rampa de aquecimento foi de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A amostra de gás combustível foi coletada quando se atingiu a temperatura final. O CaO calcinado foi adicionado à madeira tratada com CCA nas seguintes razões mássicas: 5:1

4 MATERIAIS E MÉTODOS

e 4:2. Um experimento sem a adição de CaO (branco) foi realizado, totalizando três experimentos nesta etapa.

Tabela 4. Primeira série de ensaios de pirólise de madeira tratada com CCA.

Ensaio	m_m (g)	m_{CaO} (g)	Razão madeira/CaO (m/m)	tx ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	T_{cg} ($^{\circ}C$)	codificação (T-tx-t)
P1	10	2	5:1	1	–	400-1-80
P2	8	4	4:2	3	–	400-3-80
P3	10	2	5:1	3	–	400-3-80
P4	8	4	4:2	1	–	400-1-80
P5	8	4	4:2	15	–	500-15-15
P6	8	4	4:2	15	–	500-15-15
P7	8	4	4:2	10	300, 400, 500	500-10-20
P8	8	4	4:2	10	300, 400	400-10-10
P9	8	4	4:2	10	300, 400	400-10-20
P10	8	4	4:2	30	–	600-30-30

m_m : massa inicial de madeira (g).

m_{CaO} : massa inicial de óxido de cálcio (g).

m/m: massa de madeira/massa de CaO.

tx: taxa de aquecimento ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$).

T_{cg} : temperatura de coleta de gases ($^{\circ}C$) medida por termopar no leito do reator.

–: não se aplica coleta.

(T-tx-t): temperatura ($^{\circ}C$), taxa de aquecimento ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$), tempo de isoterma (min).

A segunda etapa (Etapa 2) avaliou a influência da velocidade superficial do gás inerte (N_2) sobre a qualidade do gás combustível e da retenção dos metais. A razão mássica madeira/CaO foi igual a 4:2. A rampa de aquecimento foi a mesma utilizada na Etapa 1.

O experimento P14 foi conduzido na presença de um cadinho no interior do reator. Desta forma, não houve escoamento de gás inerte através do leito de sólidos. O escoamento de N_2 foi mantido somente para garantir a atmosfera inerte no reator. Neste experimento, considerou-se nula a velocidade superficial no interior do reator. O objetivo deste experimento foi simular as condições experimentais observadas em uma balança termogravimétrica, onde coloca-se a amostra em um cadinho, e o gás não escoava através do leito de sólidos. O experimento P15 foi conduzido a uma velocidade superficial de aproximadamente $0,1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($400 \text{ }^{\circ}C$), que representa uma vazão de gás inerte (N_2) de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ($20 \text{ }^{\circ}C$). O experimento P13 complementou esta etapa. No experimento P13, a velocidade superficial de N_2 foi de aproximadamente $0,2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($400 \text{ }^{\circ}C$).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 5. Segundo conjunto de ensaios de pirólise de madeira tratada com CCA.

	Ensaio	Razão mássica	Velocidade superficial (cm·s ⁻¹)	t _{iso} (min)	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento* (°C·min ⁻¹)
Etapa 1	P11	—	0,2	0	400	10
	P12	5:1	0,2	0	400	10
	P13	4:2	0,2	0	400	10
Etapa 2	P14	4:2	0	0	400	10
	P15	4:2	0,1	0	400	10
	P13	4:2	0,2	0	400	10
Etapa 3	P13	4:2	0,2	0	400	10
	P16	4:2	0,2	10	400	10
	P17	4:2	0,2	20	400	10
Etapa 4	P13	4:2	0,2	0	400	10
	P18	4:2	0,2	0	500	10
	P19	4:2	0,2	0	600	10
Etapa 5	P13	4:2	0,2	0	400	10
	P20	4:2	0,2	0	400	5
	P21	4:2	0,2	0	400	1

t_{iso}: tempo de isoterma, em que o reator permanece ±10 °C na temperatura final.

*: taxa de aquecimento entre a temperatura de 100 °C e a temperatura final do experimento.

Na Etapa 3 foi avaliada a influência do tempo de residência sobre a qualidade do gás combustível e a retenção dos metais. A razão mássica madeira/CaO foi de 4:2. A rampa de aquecimento foi a mesma utilizada na Etapa 1. Após atingir a temperatura final (400 °C), foram utilizadas as isotermas de 10 e 20 min. Ao final das isotermas, coletou-se o gás combustível. O experimento P13 complementa esta etapa.

A Etapa 4 consiste da avaliação da influência da temperatura final do processo sobre a qualidade do gás combustível e a retenção dos metais. A razão mássica madeira/CaO foi de 4:2. Foram conduzidos experimentos com taxa de aquecimento de 25 °C·min⁻¹ até 100 °C e mantida uma isoterma de 10 min para a liberação de umidade, com vazão de N₂ de 20 mL·min⁻¹. Na sequência, uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ foi mantida até serem atingidas as temperaturas finais (400, 500 e 600 °C). Após atingir a temperatura final desejada, o reator foi resfriado com taxa de 15 °C·min⁻¹. Coletaram-se as amostras de gás combustível no momento em que as temperaturas finais foram atingidas.

A Etapa 5 consiste da avaliação da influência da taxa de aquecimento sobre a qualidade do gás combustível e a retenção dos metais. A razão mássica madeira/CaO foi de 4:2. Nesta etapa, a taxa de aquecimento, desde a temperatura de 100 °C até a temperatura final

4 MATERIAIS E MÉTODOS

de 400 °C foi alterada. As seguintes taxas de aquecimento foram utilizadas: 1 e 5 °C·min⁻¹. O experimento P13 complementa esta etapa.

O experimento P13 foi realizado 3 vezes ao longo da série de ensaios, podendo ser utilizado para a verificação da reprodutibilidade dos experimentos. Este conjunto totalizou a realização de 13 experimentos.

4.5.6 Cromatografia Gasosa (CG)

A análise quantitativa dos gases provenientes da pirólise de madeira tratada com CCA foi avaliada por cromatografia gasosa. Os compostos analisados foram monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e metano (CH₄). As amostras de gás foram analisadas em um equipamento da marca *Dani Instruments Spa.*, modelo Master GC *gas chromatograph*, provido de detector por condutividade térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*).

A coluna capilar utilizada foi da empresa *Supelco*[®] *Analytical*, modelo Carboxen™ 1006, com comprimento de 30 m, 0,53 mm de diâmetro interno e 30 µm de espessura de filme. A coluna é do tipo tubular aberta de camada porosa (PLOT – *Porous Layer Open Tubular*), produzida em sílica fundida e com fase estacionária composta por peneira molecular de carbono (CMS – *Carbon Molecular Sieve*). Os parâmetros de operação utilizados durante as análises cromatográficas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros de operação para análise dos gases de pirólise da madeira tratada com CCA.

Condições de Operação	Método 1	Método 2
Gás de arraste	He	N ₂
Coluna cromatográfica	Supelco	Supelco
Gases identificáveis	CO, CO ₂ , CH ₄	H ₂
Vazão do gás de arraste (mL·min ⁻¹)	3	3
Temperatura da coluna (°C)	35	35
Temperatura do injetor (°C)	100	100
Temperatura do detector (°C)	100	100
Tempo da corrida (min)	20	20
Volume injetado de amostra (mL)	0,5	0,5
Razão de separação (<i>Split</i>)	1:20	1:5

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a injeção das amostras de gás foi utilizada uma micro seringa, marca *Hamilton*TM, modelo *Gastight*®, capacidade 1 mL e agulha removível. Foram desenvolvidas curvas de calibração para a determinação da concentração dos gases. Para a construção das curvas de calibração, dois padrões de concentrações conhecidas foram utilizados ambos adquiridos da Air Liquide Brasil Ltda., além do gás metano puro. A Tabela 7 apresenta as concentrações dos padrões.

Tabela 7. Padrões utilizados para o desenvolvimento de curvas de calibração na cromatografia gasosa.

Gases	Padrão 1	Padrão 2
	Concentração (% , mol/mol)	Concentração (% , mol/mol)
H ₂	39,99	–
CO	5,057	39,6
CH ₄	–	30,9
CO ₂	54,95	9,95
N ₂	–	20,25

4.5.7 Poder Calorífico Superior (PCS) do gás combustível

O PCS do gás combustível foi calculado a partir do somatório do produto da fração volumétrica de cada um de seus componentes pelo seu respectivo calor de combustão de acordo com a Equação 43. O procedimento de cálculo foi executado em base livre de nitrogênio. A Tabela 8 apresenta o calor de combustão dos gases em análise.

$$PCS = \sum_{i=1} \frac{\rho_i}{\left[\frac{x_i/100}{(1-C_{N_2}/100)} \right]} \times C_i \quad (43)$$

Onde:

ρ_i : massa específica do componente i ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$);

x_i : fração molar do componente i (% , mol/mol);

C_{N_2} : concentração de nitrogênio (% , mol/mol);

C_i : calor de combustão do componente i ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);

PCS : poder calorífico superior da mistura gasosa ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 8. Valores de PCS para compostos presentes no gás proveniente da pirólise de madeira (PERRY, 1997).

Gás	Calor de combustão (kJ·mol⁻¹)
H ₂	285,8
CO	282,8
CH ₄	890,3

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e a sua discussão, iniciando pela caracterização das frações de madeira e a síntese e caracterização do leito de CaO. Posteriormente são apresentados os resultados dos experimentos de pirólise da madeira tratada com CCA.

5.1 ENSAIOS RELACIONADOS À MADEIRA

Cabe destacar que, a fração “G” do poste foi utilizada apenas para a comparação do teor de metais ao longo do poste. A fração “C” foi extensivamente caracterizada e utilizada no decorrer dos ensaios de pirólise.

5.1.1 Componentes da madeira

A composição química das três diferentes frações de madeira tratada com CCA (C1, C2 e C3) foi determinada com relação aos teores de extrativos, lignina, cinzas e holocelulose (celulose+hemicelulose) em triplicata, para todas as amostras. Na Tabela 9 são apresentadas as frações de madeira estudadas e suas respectivas composições químicas, além da comparação com dados existentes na literatura.

Tabela 9. Constituintes da madeira disponíveis na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo.

Autor	Biomassa	Extrativos (%, m/m)	Lignina		Cinzas		Holocelulose (%, m/m)	
			σ	(%, m/m)	σ	(%, m/m)		
Poletto <i>et al.</i> (2011)	<i>Eucalyptus grandis</i>	4,1	–	32,1	–	1,1	–	62,7
Elyounssi <i>et al.</i> (2012)	Eucalipto	2,2	–	35,8	–	ni	–	62,0
Koo <i>et al.</i> (2014)	<i>Tsuga sp.</i> com ACQ	ni	–	30,1	0,3	ni	–	69,9
Kim <i>et al.</i> (2012)	Madeira com CCA	1,4	0,0	28,4	0,1	ni	–	73,3
Broetto (2013)	Eucalipto com CCA	ni	–	37,2	–	ni	–	53,2
	C1 – alburno externo	2,2	0,07	31,3	0,02	2,47	0,01	⁽¹⁾ 64,0
	C2 – alburno interno	2,7	0,01	26,1	0,01	2,30	0,01	⁽¹⁾ 67,9
	C3 – cerne	4,1	0,07	29,1	0,01	2,15	0,01	⁽¹⁾ 64,6

%, m/m: porcentagem, massa/massa.

σ : desvio padrão.

ni: parâmetro não informado pelo autor.

–: não se aplica dado numérico.

(1) Calculado por diferença.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estabilidade térmica da madeira depende da concentração dos seus componentes. Portanto, diferentes resultados na estabilidade térmica da madeira eram esperados para frações distintas, sendo estas variações atribuídas à composição química das amostras (SHEBANI *et al.*, 2008). A madeira objeto deste estudo e a utilizada por Broetto (2013) foi extraída do mesmo poste de distribuição da rede elétrica. Entretanto, as metodologias utilizadas para a determinação dos componentes foram diferentes. Além disso, Broetto (2013) considerou a madeira como um todo, sendo que neste estudo, as frações foram sempre caracterizadas separadamente.

A composição e a quantidade de extrativos removidos dependem de diversos fatores, tais como a espécie, a idade e a localização original da amostra de madeira na árvore (SHEBANI *et al.*, 2009). Os extrativos removidos podem ser solúveis em água ou em solventes orgânicos. Os extrativos solúveis em água podem ser sais ou minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos, enquanto a classe dos ácidos e ésteres graxos, alcoóis de cadeia longa e compostos fenólicos são solúveis em solventes orgânicos (SILVÉRIO *et al.*, 2006). O teor de extrativos, em geral, varia entre 2-5%, podendo exceder 15% em algumas espécies (MÉSZÁROS *et al.*, 2007; GUO *et al.*, 2010). Desta forma, os valores de extrativos obtidos para diferentes frações de madeira tratada com CCA estão dentro do previsto na literatura. Estes componentes possuem uma ampla influência na volatilidade das amostras, pois a decomposição estrutural destas moléculas se inicia em baixas temperaturas. De acordo com Rowell (2005), maiores quantidades de extrativos encontram-se na casca, certa porcentagem atua como preservante natural no cerne (amostras C2 e C3) e quantidades inferiores são encontradas no alburno (amostra C1).

Elevados teores de lignina correspondem à maior concentração de estruturas fenólicas de variadas massas molares, como por exemplo, o grupo guaiacil (OLIVEIRA, 2009). O teor de lignina pode variar entre 25-35% e, devido a sua estrutura complexa, seus componentes tendem a um lento processo de degradação, sendo mais resistentes à altas temperaturas do que as hemiceluloses e a celulose (SHEBANI *et al.*, 2008). Portanto, quanto maior a quantidade de lignina presente em uma amostra, mais energia na forma de calor deverá ser fornecida para que suas ligações químicas possam ser rompidas de forma a degradar o resíduo.

A amostra C1 apresentou o maior teor de cinzas (2,47%), provavelmente associado à maior quantidade de sais provenientes do tratamento com CCA, ou ainda, aos próprios sais minerais presentes na madeira, constituídos principalmente por sulfatos, fosfatos e silicatos de cálcio. O teor de sais minerais presentes na madeira normalmente varia entre 0,2 e 0,8%,

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

(IPT, 1988; ROWELL, 2005). No entanto, madeiras provenientes de árvores de espécies tropicais podem apresentar um teor de cinzas superior a 4% (BIANCHI *et al.*, 2010; POLETTO *et al.*, 2012). Madeiras tratadas com CCA podem apresentar um teor de cinzas variável, dependendo especialmente da porcentagem de CCA adicionado à madeira, com variações entre 1-5% (HELSEN *et al.*, 1998).

A holocelulose é definida como uma fração dos carboidratos da madeira insolúvel em água, sendo constituída pela mistura de celulose e hemicelulose (RODOLFO JÚNIOR, 2005; TELMO & LOUSADA, 2011). Teores de holocelulose entre 60 e 72% já foram relatados para diferentes espécies de madeira (SHEBANI *et al.*, 2008; BIANCHI *et al.*, 2010; POLETTO *et al.*, 2010). A degradação térmica da madeira é fortemente influenciada pelo teor de holocelulose, pois a proporção entre seus constituintes é determinante nas suas características térmicas. A hemicelulose favorece a degradação térmica a baixas temperaturas, enquanto a celulose aumenta a estabilidade térmica da madeira (D'ALMEIDA *et al.*, 2008; RIEGEL *et al.*, 2008, SHEBANI *et al.*, 2008).

De modo geral, os resultados obtidos para madeira tratada com CCA apresentaram-se de acordo com os valores observados na literatura, para a madeira do tipo eucalipto (BROETTO, 2013; ELYOUNSSI *et al.*, 2012). As pequenas variações observadas podem ser justificadas pela possível diferença de espécies de eucalipto, bem como pelo tempo de crescimento da planta, do solo e da condição climática a qual a biomassa foi submetida antes do corte e, principalmente, pelos 20 anos aos quais serviu como estrutura para rede de distribuição de energia elétrica.

5.1.2 Análise imediata

Esta análise consiste em isolar os componentes de um dado material com o intuito de sua qualificação e/ou quantificação (SKOOG *et al.*, 2014). Na Tabela 10 são apresentadas as frações de madeira estudadas e seus respectivos resultados, além da comparação com dados existentes na literatura. As análises foram realizadas em triplicada.

Cabe outra vez ressaltar que, apesar da matéria prima similar utilizada por Broetto (2013), os métodos de análise foram diferentes. Além disso, Broetto (2013) considerou a madeira como um todo não ocorrendo a separação em frações, o que pode ter acarretado maior interferência no cálculo dos teores. Considera-se que, o atendimento as normas internacionais utilizadas neste estudo forneceu resultados de elevada confiabilidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 10. Análise imediata da madeira em comparação a dados extraídos da literatura.

Autor	Biomassa	Umidade (%, m/m)	σ	Matéria volátil (%, m/m)	σ	Cinzas (%, m/m)	σ	⁽¹⁾ Carbono fixo (%, m/m)	σ
Guerrero <i>et al.</i> (2005)	<i>Eucalyptus globulus</i>	7,7	–	74,9	–	0,98	–	16,4	–
Kumar <i>et al.</i> (2010)	<i>Eucalyptus globulus</i>	5,0	–	89,0	–	0,8	–	5,2	–
Elyounssi <i>et al.</i> (2012)	Eucalipto	9,4	–	80,8	–	0,57	–	18,6	–
Koo <i>et al.</i> (2014)	<i>Tsuga sp.</i> com ACQ	6,4	0,2	86,4	0,1	0,40	0,02	6,8	0,4
Broetto (2013)	Eucalipto com CCA	3,4	0,4	89,9	0,46	1,10	0,02	8,9	0,1
	C1 – alburno externo	10,0	0,2	83,1	0,3	0,82	0,03	16,1	0,4
	C2 – alburno interno	9,4	0,2	83,5	0,2	0,66	0,01	15,9	0,2
	C3 – cerne	10,4	0,3	83,5	0,2	0,64	0,01	15,9	0,2

%, m/m: porcentagem, massa/massa.

σ : desvio padrão.

ni: parâmetro não informado pelo autor.

–: não se aplica dado numérico.

(1) Calculado por diferença.

Os teores típicos de umidade na madeira seca variam entre 13% e 18% em massa, podendo atingir níveis inferiores. Variações no teor de umidade interferem diretamente em uma série de propriedades da madeira como, por exemplo, na massa específica e carregamento estrutural, resistência mecânica e a durabilidade (RODOLFO JÚNIOR, 2005).

O elevado valor obtido para matéria volátil é típico de biomassas. Os resultados obtidos para madeira tratada com CCA se assemelham aos valores observados na literatura para madeira do tipo eucalipto (GUERRERO *et al.*, 2005; KUMAR *et al.*, 2010; ELYOUNSSI *et al.*, 2012).

A variação do teor de cinzas observada entre a análise dos componentes da madeira (Tabela 9) e a análise imediata, pode estar associada à variação dos procedimentos das normas. A norma TAPPI T 211 om-02, usada para a determinação da composição da madeira, utiliza uma temperatura de 575 ± 25 °C durante 3 h para a determinação das cinzas, enquanto na ASTM D 1762 para a análise imediata, o teor de cinzas é determinado em ensaio conduzido a 750 °C ao longo de 6 h. Novamente foi observado um teor maior de cinzas na parte externa da madeira (C1). O elevado teor de matéria volátil e o baixo teor de cinzas tornam a biomassa atrativa para o processo de pirólise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.3 Análise elementar

Na Tabela 11 são apresentadas as frações de madeira estudadas e seus respectivos resultados, além da comparação com dados existentes na literatura. Pode-se observar que a madeira tratada com CCA não apresentou diferenças consideráveis em relação aos valores apresentados na literatura, para madeira do tipo eucalipto (GUERRERO *et al.*, 2005; ELYOUNSSI *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2013). A pequena variação pode-se justificar pelas possíveis diferenças entre as espécies de madeira de eucalipto.

Tabela 11. Análise elementar da madeira disponível na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo.

Autor	Biomassa	Carbono (%, m/m)	Hidrogênio (%, m/m)	Nitrogênio (%, m/m)	⁽¹⁾ Oxigênio (%, m/m)
Guerrero <i>et al.</i> (2005)	<i>Eucalyptus globulus</i>	48,6	6,2	0,3	44,9
Elyounssi <i>et al.</i> (2012)	Eucalipto	51,2	5,9	0,3	41,7
Koo <i>et al.</i> (2014)	<i>Tsuga sp.</i> com ACQ	47,9	6,3	0,6	45,2
Kim <i>et al.</i> (2012)	Madeira com CCA	45,6	6,6	0,0	47,8
Broetto (2013)	Eucalipto com CCA	53,2	6,4	0,2	40,2
	C1 – alburno externo	42,9	6,4	0,2	50,6
	C2 – alburno interno	44,4	6,5	1,5	47,6
	C3 – cerne	43,9	6,5	2,2	47,4

%, m/m: porcentagem, massa/massa.

(1) Calculado por diferença.

5.1.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros referentes às três frações de madeiras estudadas são dispostos na Figura 28 com a indicação dos principais grupamentos funcionais detectados pela análise de FTIR. Os três espectros apresentam bandas com frequências vibracionais muito semelhantes. Devido à complexidade da estrutura química da madeira, seus espectros são normalmente analisados em duas regiões distintas. A primeira região, com os estiramentos dos grupos hidroxila (OH) e das ligações carbono-hidrogênio (C–H) na frequência entre 3800-2700 cm⁻¹, pode ser

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

observada na Figura 29(a). A segunda região é apresentada na Figura 29(b), também conhecida por *fingerprint*, onde são indicados os grupos na frequência entre 1900-800 cm^{-1} .

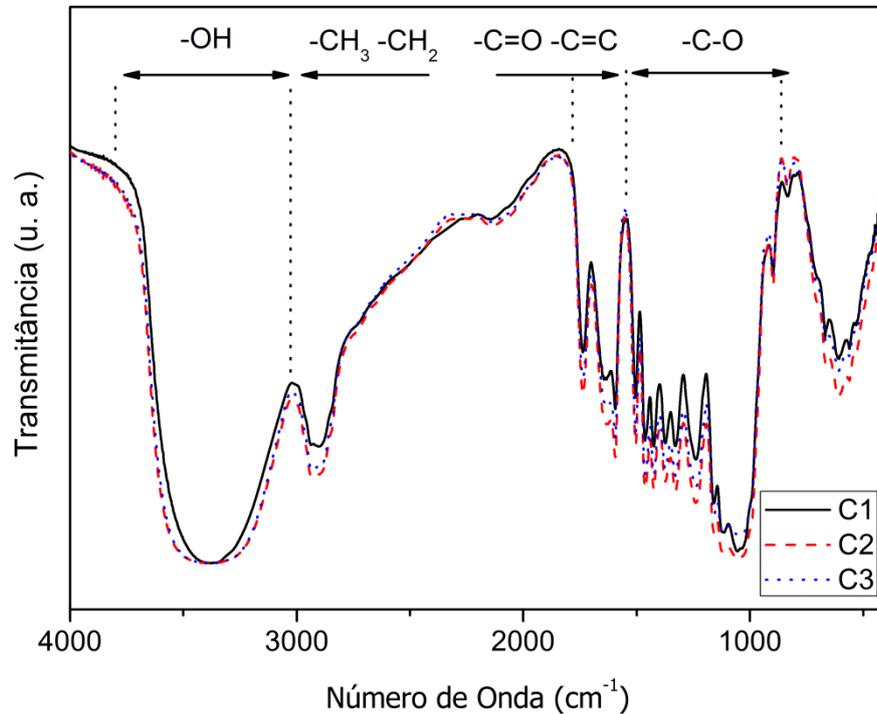


Figura 28. Espectros FTIR das três frações de madeira tratada com CCA.

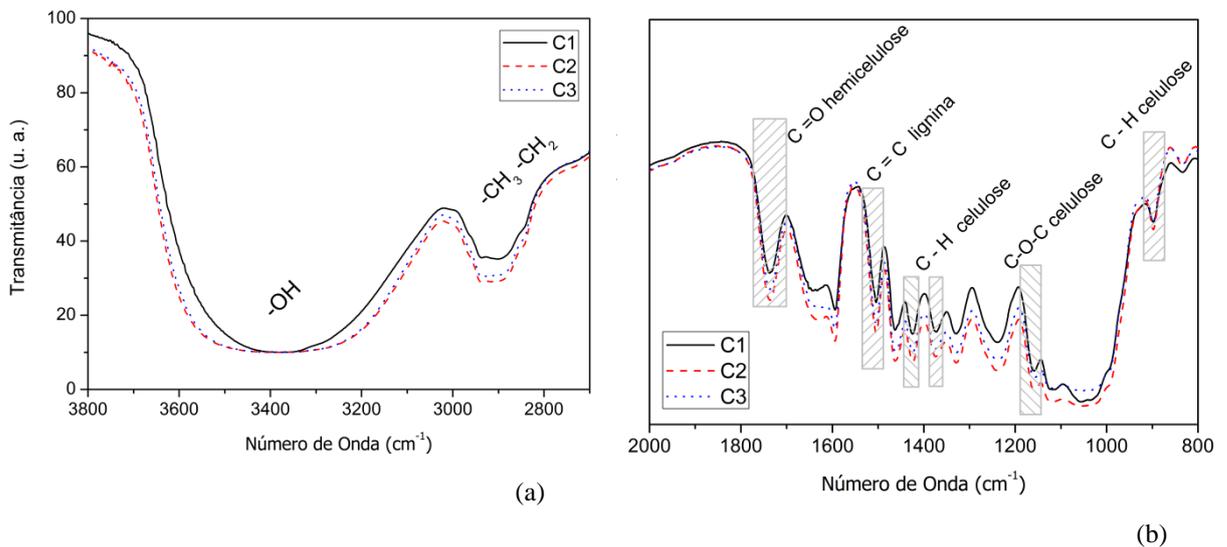


Figura 29. Espectros FTIR das três frações de madeira tratada com CCA, (a) região de 3800-2700 cm^{-1} e (b) região de 2000-800 cm^{-1} .

Na Figura 29(a) é possível observar uma banda ampla e forte por volta de 3380 cm^{-1} , atribuída a diferentes tipos de estiramentos O-H e outras duas bandas sobrepostas em torno de 2930 e 2888 cm^{-1} , relacionadas a estiramentos assimétricos e simétricos de ligações C-H

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

(POPESCU *et al.*, 2011). A madeira apresenta uma alta quantidade de grupos OH. Os grupos OH podem estar associados, o que gera um aumento no número de ligações de hidrogênio formadas (POLETTI *et al.*, 2011). Estas ligações inter e intra-moleculares ocorrem nas moléculas de celulose e de lignina e são consideradas a causa de ampliação da banda de OH no espectro (POPESCU *et al.*, 2012). Nos trabalhos de Popescu *et al.* (2009) e Adel *et al.* (2010), os estiramentos C–H aparecem de forma mais expressiva no espectro de celulose. Tratando-se da madeira, os estiramentos C–H estão presentes nos espectros de todos os seus componentes, tendo em vista a estrutura molecular de seus constituintes. Dentre as amostras testadas, o estiramento C–H também pode ser atribuído à quantidade de extrativos contidos na madeira e aos componentes orgânicos que constituem estes extrativos, tais como ésteres de ácidos carboxílicos (ácidos graxos) e ésteres de ácidos graxos com alcoóis (ceras) (ISHIDA, 2007 *et al.*; MÉSZÁROS *et al.*, 2007).

Na Figura 29(b) as bandas em aproximadamente 1595, 1510 e 1270 cm^{-1} são atribuídas a C=C e C–O em vibrações de estiramento ou deformação de diferentes grupos presentes na lignina. As bandas a cerca de 1460, 1425, 1335, 1230 e 1110 cm^{-1} são características de C–H e C–O nas vibrações de estiramento ou deformação de diversos grupos que constituem a lignina e os carboidratos (celulose e hemicelulose). As bandas próximas a 1735, 1375, 1160, 1060 e 1030 cm^{-1} correspondem a C=O, C–H, C–O–C e C–O em deformações ou estiramentos de diferentes carboidratos (POPESCU *et al.*, 2009). Dentre as três amostras testadas, a posição das bandas descritas apresentou uma baixa variação, como visto na Figura 28, permanecendo próximas de uma mesma frequência de vibração. A atribuição de cada frequência pode ser melhor compreendida a partir das atribuições apresentadas no Quadro 9.

A banda próxima a 1735 cm^{-1} é atribuída a estiramentos C=O de grupos carboxílicos entre outros presentes na hemicelulose (POPESCU *et al.*, 2009). Quanto maior a intensidade desta banda, maior será o teor de holocelulose presente na madeira (PANDEY, 2005). A amostra C2 apresenta a banda mais intensa nesta região em relação a C1 e C3, apesar dos teores de holocelulose das amostras de madeira serem bastante próximos. Isso pode ser um indicativo de que a amostra de C2 possui maior quantidade de celulose em sua composição estrutural.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Frequência Vibracional (cm ⁻¹)	Atribuição	Descrição
3700-3000	ν O-H	múltipla associação polimérica, ligação de hidrogênio intramolecular em grupos fenólicos da lignina, intra e intermolecular na celulose
2999-2800	ν C-H	átomos de hidrogênio em CH ₃ , CH ₂ , CH e COH, simétricos e assimétricos
1765-1698	ν C=O	ácidos e ésteres em carboidratos
1695-1555	ν C=C e ν C=O	compostos alifáticos e aromáticos presentes na lignina
1550-1485	ν C=C	vibrações de núcleo aromático presentes na lignina
1480-1445	ν C-O e δ C-H	diferentes grupos presentes na lignina e carboidratos
1440-1395	δ C-H ₂ e δ O-H	CH ₂ adjacente a carbonila de ésteres e ácidos carboxílicos presentes na lignina e hemicelulose, flexão de OH no plano ligado a celulose
1395-1350	δ C-H ₃	grupos -O(C=O)-CH ₃ presentes na celulose e hemicelulose
1350-1300	ν C-O e δ O-H	ácidos carboxílicos presentes na lignina e hemicelulose
1295-1240	δ C=O e δ C-H	ésteres insaturados e aromáticos presentes na lignina
1240-1200	ν C-O	éteres aromáticos e vinílicos presentes na lignina e hemicelulose
1190-1140	ν C-O	vibração assimétrica do grupo C-O-C de ésteres insaturados e aromáticos em carboidratos
1135-1092	ν C-O	vibração do grupo C-OH de alcoóis presentes na lignina e hemicelulose
1092-1045	ν C-O	ligação principal entre C-O na celulose
1045-920	ν C-O e δ O-H	estiramento do anel de celulose e hemicelulose
915-860	δ O-H	ligação glucosídica entre as unidades de açúcares presentes na celulose e hemicelulose

Quadro 9. Descrição das bandas de absorção nos espectros de madeira tratada com CCA, onde ν estiramentos de maior energia e δ deformações de menor intensidade.

A banda próxima a 1510 cm⁻¹ provem da vibração de anéis de benzeno que constituem a lignina (PANDEY, 2005). Todas as amostras testadas apresentaram espectros com bandas de absorção nesta região. Considerando-se o desvio padrão dos teores de lignina calculados na Tabela 7, as amostras de madeira apresentam teores de lignina muito similares, em especial as amostras C1 e C3. Uma provável explicação para este fato, segundo Pandey (2005) e Yokoi *et al.* (2003), é que, enquanto a amostra C1 dispõe de lignina na constituição do alburno (parte porosa e mole responsável pelo transporte de substâncias), por onde circulam seiva e água, C3 contem diversos compostos extrativos que também são absorvidos nesta região. Um exemplo

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

destes extrativos são os ácidos benzóicos presentes em taninos, ou seja, moléculas que contém anéis aromáticos em sua estrutura que também apresentam bandas de absorção na região de 1510 cm^{-1} (PANDEY, 2005).

5.1.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

O estudo do perfil de degradação térmica da madeira é de grande importância para determinar a sua possível aplicação em reaproveitamento energético. Cada um dos três componentes principais da madeira (celulose, lignina e hemiceluloses) possuem características distintas no que se refere às propriedades de degradação térmica.

5.1.5.1 Tamanho de partícula

A norma TAPPI T 264 indica que partículas muito finas podem conter uma quantidade desproporcional de constituintes da madeira, interferindo diretamente na análise de resultados. Com o intuito de verificar a influência do tamanho da partícula sobre a degradação térmica e determinar sua possível influência no decorrer dos ensaios de pirólise, foram executados ensaios de TGA em uma mesma amostra, com 5 granulometrias diferentes. A amostra analisada foi a C1 (alburno externo) por se tratar da matéria prima dos ensaios pirólise.

Observando-se os resultados da Tabela 12 (coluna $T_{5\%}$) foi possível verificar que quanto menor a partícula, menor será a temperatura inicial de degradação. A partir desta temperatura, a volatilização dos metais passa a ser relevante.

Tabela 12. Degradação térmica para cinco diferentes tamanhos de partícula na taxa de aquecimento de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Amostra (<i>mesh</i>)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{ombro} (°C)	T_{pico} (°C)	Resíduo $T=800\text{ °C}$ (%)
C1-A (+10/-20)	240	281	348	11,6
C1-B (+20/-35)	226	277	349	10,3
C1-C (+35/-65)	222	277	351	11,6
C1-D (+65/-100)	212	279	350	8,5
C1-E (+100/-200)	221	280	348	11,3

$T_{5\%}$: temperatura equivalente a 5% de perda de massa.

T_{ombro} : temperatura de degradação das hemiceluloses.

T_{pico} : temperatura máxima de degradação da celulose.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Desta forma, para reduzir os efeitos da volatilização dos metais pelo aquecimento gerado no processo de moagem e evitar custos excessivos e onerosos, as demais análises do projeto foram executadas com as partículas de tamanho A, B e C.

5.1.5.2 Degradação térmica

Com o intuito de minimizar o efeito do teor de umidade discutido anteriormente, as amostras foram secas à 105 °C por 8 h, pois a presença de umidade pode induzir ao erro em análises realizadas em função da massa da amostra como é o caso do TGA (RODOLFO JÚNIOR, 2005). A temperatura de degradação depende da estrutura polimérica existente na composição química da madeira. Esses componentes químicos apresentam comportamentos diferentes quando analisados isoladamente ou quando estão intimamente combinados na estrutura celular da madeira (POPESCU *et al.*, 2011). Por ser a madeira um material de estrutura química complexa, no decorrer do TGA, seus processos de decomposição se sobrepõem. Usualmente, o estudo de ensaios de TGA é dividido em três zonas principais, onde cada intervalo pode ser associado à degradação dos três componentes principais da madeira (POPESCU *et al.*, 2011).

A Figura 30 apresenta os termogramas obtidos para as três amostras de madeira testadas na taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, fornecendo a curva de perda de massa em função da temperatura. A granulometria utilizada foi próxima à sugerida pela norma ASTM D 1107 (40-60 *mesh*). Todas as curvas apresentam valores de perda de massa em temperaturas abaixo de 110 °C, onde acontece a perda de água acumulada no interior da madeira. Popescu *et al.* (2011) determinaram valores de perda de umidade até 140 °C, onde todas as espécies de madeira apresentaram diferentes percentuais de perda de massa por eliminação de água. Como pode ser observado na ampliação da Figura 30, a amostra C1 possui uma perda de massa mais significativa em cerca de 150 °C. Esse comportamento pode ser associado tanto à maior concentração de umidade na amostra (SHEBANI *et al.*, 2009), ou ainda, à maior concentração de metais catalisando as reações de degradação. Os dados gerados pela análise de TGA estão apresentados na Tabela 13 para a comparação entre os eventos térmicos da madeira.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

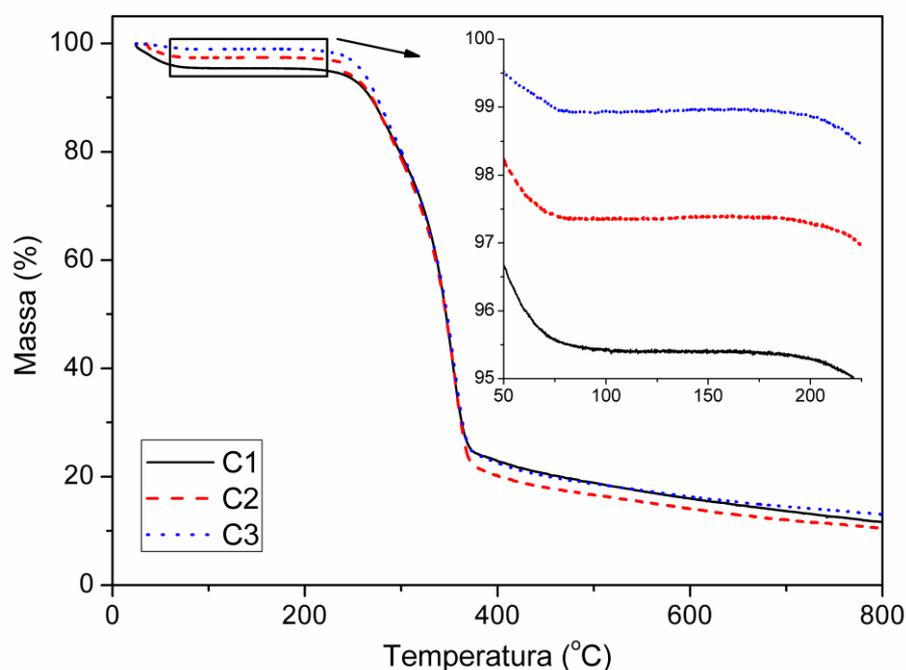


Figura 30. Perda de massa para as três frações de madeira tratada com CCA na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Durante o processo de decomposição térmica da madeira, moléculas de baixo peso molecular sofrem craqueamento, liberando produtos não-combustíveis tais como dióxido de carbono (CO_2), traços de compostos inorgânicos e vapor de água a temperaturas entre 30 e $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SHEBANI *et al.*, 2008; SHEBANI *et al.*, 2009; BIANCHI *et al.*, 2010; POPESCU *et al.*, 2011).

Tabela 13. Ensaios de TGA da madeira disponível na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo. Taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Autor	Biomassa	$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_{ombro} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pico} ($^{\circ}\text{C}$)	Resíduo $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (%)
Poletto <i>et al.</i> (2012)	<i>Eucalyptus grandis</i>	250	291	364	23,6
Kumar <i>et al.</i> (2010)	<i>Eucalyptus globules</i>	255	338	366	ni
Helsen <i>et al.</i> (1999)	<i>Pinus sylvestris</i> com CCA	175	265	325	ni
Kinata <i>et al.</i> (2013)	<i>Tsuga sp.</i> com CCB	220	ni	350	22
	C1 – alburno externo	222	277	351	12,6
	C2 – alburno interno	238	275	356	10,5
	C3 – cerne	259	277	353	13,1

$T_{5\%}$: temperatura equivalente a 5% de perda de massa.

T_{ombro} : temperatura de degradação das hemiceluloses.

ni: parâmetro não informado pelo autor.

T_{pico} : temperatura máxima de degradação da celulose.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Compostos de arsênio promovem a degradação da madeira a baixas temperaturas devido à sua alta volatilidade, acelerando o processo de degradação de outros componentes da madeira. Portanto, o início da degradação de um componente pode acelerar a degradação de outros (POLETTO *et al.*, 2012). Este comportamento pode ser percebido quando comparados os resultados da Tabela 13 com os dados disponíveis na literatura. A amostra C1 (fração externa do poste) apresenta temperaturas iniciais de degradação semelhantes às relatadas para amostras com alta concentração de metais. Do mesmo modo, a amostra C3 (cerne) aproxima-se de resultados de madeiras não tratadas.

Conforme a Tabela 13, as amostras de eucalipto (*Eucalyptus grandis/Eucalyptus globules*) isentas de metais possuem temperaturas de referência ($T_{5\%}$, T_{ombro} , T_{pico}) superiores as observadas para as amostras (C1/C2/C3) de madeira tratada com CCA. Este comportamento confirma que a presença dos metais intensificou o processo de degradação térmica da madeira. A única exceção é a temperatura equivalente a 5% de perda de massa ($T_{5\%}$) para a fração C3 da madeira tratada com CCA, que possui valor superior ao obtido para as amostras isentas de metais. A fração C3 possui baixa concentração de metais, o que minimiza o efeito de intensificação da degradação térmica.

A espécie *Pinus sylvestris* é uma madeira “mole” (*softwood*) que possui degradação térmica distinta das madeiras “duras” (*hardwood*) como o eucalipto. Embora a amostra de *Pinus* esteja impregnada com CCA, apresentou as temperaturas de referência ($T_{5\%}$, T_{ombro} , T_{pico}) inferiores às observadas para as amostras (C1/C2/C3) de madeira tratada com CCA. O referido comportamento pode estar associado ao tipo de madeira (*softwood*), ou ainda, à maior concentração de metais presentes nas amostras utilizadas por Helsen *et al.* (1999) em sua publicação (14200 mg/kg de Cr, 5930 mg/kg de Cu e 11500 mg/kg de As).

A Figura 31 exibe as curvas da derivada primeira (DTG) calculadas a partir dos termogramas na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para todas as amostras. Em temperaturas superiores a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia-se o processo de degradação térmica, que ocorre em dois estágios distintos. Em cerca de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ inicia-se o processo de degradação das hemiceluloses e da lignina. Para todas as amostras estudadas foi possível observar um pequeno ombro (Figura 31) próximo a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$, que indica a reação de degradação das hemiceluloses. As hemiceluloses degradam entre o intervalo de $200\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ junto com a parte amorfa da celulose, e se apresentam mais como um pronunciado ombro do que como um pico bem definido na DTG. Neste intervalo de temperatura ocorrem múltiplos estágios de decomposição, tais como a competição entre a desidratação e a formação de componentes

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

voláteis na celulose amorfa. Na degradação térmica das hemiceluloses, há ainda a liberação de uma grande quantidade de ácido acético devido às reações de desacetilação (BIANCHI *et al.*, 2010). Processos similares de degradação térmica em dois estágios são discutidos na literatura (KIM, 2006; SHEBANI *et al.*, 2008; SHEBANI *et al.*, 2009; POPESCU *et al.*, 2011).

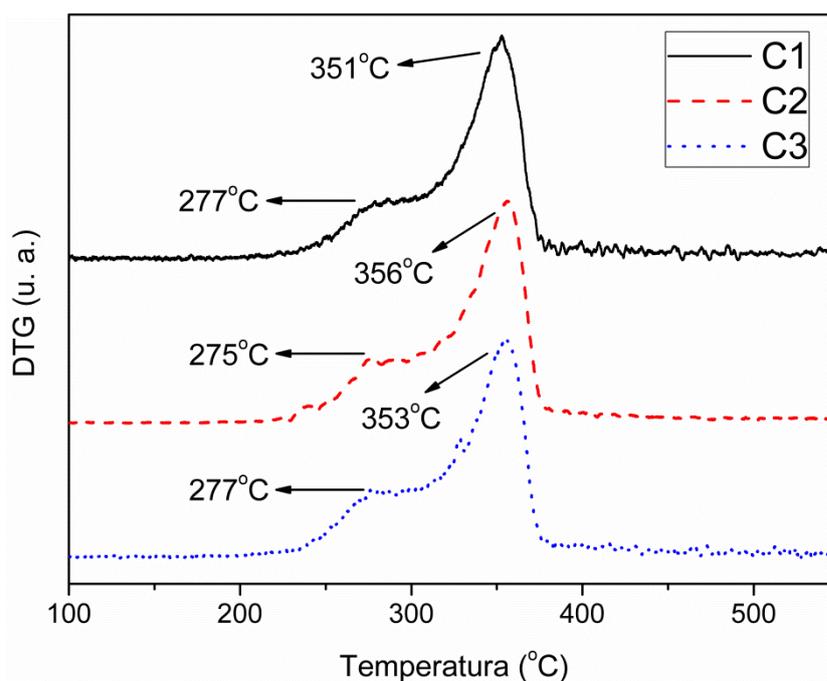


Figura 31. Derivada primeira para as três frações de madeira.

No segundo estágio da DTG, a aproximadamente 340-360 °C ocorre o processo principal de degradação da celulose, com o aparecimento de um pico mais pronunciado, que corresponde à sua taxa máxima de degradação térmica. Todas as três amostras apresentaram perdas de massa de 75 a 80% até 400 °C.

A lignina inicia seu processo de decomposição por volta de 200 °C, mas a perda de massa referente à sua degradação acontece em um amplo intervalo. A lenta decomposição da lignina ultrapassa a temperatura máxima de degradação da madeira, podendo atingir uma temperatura superior a 600 °C (KIM, 2006; SHEBANI *et al.*, 2008; POPESCU *et al.*, 2011). A decomposição da lignina se inicia geralmente em temperaturas inferiores à decomposição dos demais componentes. No entanto, ela continua ocorrendo em uma extensa faixa térmica, entre 200 e 600 °C (RIEGEL *et al.*, 2008). Como a lignina apresenta temperaturas de perda de massa superiores à celulose, ela pode ser considerada mais estável termicamente (BIANCHI *et al.*, 2010).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A celulose se decompõe entre 280 e 400 °C, porém este intervalo também sofre a influência da fragmentação de ligações intermoleculares e a condensação de anéis aromáticos, ambos presentes na lignina (KIM, 2006; SHEBANI *et al.*, 2008; POPESCU *et al.*, 2011). A celulose é a principal responsável pela produção de componentes voláteis inflamáveis, pois sua degradação acontece seguindo as etapas de desidratação, hidrólise, oxidação, descarboxilização e, por fim, transglicolização. A degradação térmica da celulose pode ser acelerada na presença de água, ácidos e oxigênio, pois, com o aumento da temperatura, surgem os radicais livres. Estes radicais ocasionam o aparecimento de grupos carbonila, carboxila e hidroperóxido, sendo necessária a utilização de atmosfera inerte no forno para que se evite uma degradação acelerada (BIANCHI *et al.*, 2010).

A alta porcentagem de resíduos em temperaturas acima de 600 °C está associada à maior quantidade de compostos inorgânicos nas amostras (POLETTTO *et al.*, 2012). As faixas de degradação da madeira, de acordo com Kim (2006), ocorrem entre 180 e 350 °C com a despolimerização das hemiceluloses, a celulose varia de 275-350 °C, e a degradação da lignina acontece de 250 a 500 °C.

A presença do CCA na madeira altera o comportamento de degradação térmica, especialmente para a fração C1, diferindo do observado para biomassas isentas de metais. A partir destes resultados é possível determinar a temperatura ideal para o processo de pirólise da madeira tratada com CCA (em torno de 400 °C), evitando assim, alto consumo energético.

5.1.6 Concentração de metais

A concentração de cobre, cromo e arsênio presentes nas diferentes frações da madeira tratada com CCA é apresentada na Tabela 14. As amostras (C1) utilizadas nos ensaios de pirólise foram analisadas em triplicata. As partículas com granulometria fina (0,21-0,42mm) foram utilizadas na primeira série de experimentos, enquanto as partículas com granulometria grossa (3-8 mm) foram usadas no segundo conjunto de ensaios.

Ao contrário do que seria o esperado, as amostras G (parte de topo do poste) apresentaram teor de metais superior às amostras C, com exceção da fração 3 do cerne. Esperava-se que o poste, exposto aos efeitos de intempéries e que a própria ação da gravidade, favorecesse a lixiviação dos metais para a parte de base do poste (C), hipótese que não fora confirmada. Assim sendo, os metais não são liberados para o meio ambiente em quantidades elevadas pela ação do tempo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 14. Concentração de metais da madeira disponível na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo.

Autor	Biomassa	Cobre (mg/kg)	Cromo (mg/kg)	Arsênio (mg/kg)
Helsen <i>et al.</i> (1999)	<i>Pinus sylvestris</i>	5930	14200	11500
Helsen & Bulck (2000)	<i>Pinus sylvestris</i>	7100	19100	16300
Broetto (2013)	Eucalipto com CCA	1363	1064	1540
	⁽¹⁾ C1	1263 ± 35	1900 ± 7	1480 ± 64
	⁽²⁾ C1	1310 ± 176	1790 ± 155	1407 ± 148
	G1	1960	2440	2050
	C2	39,3	31,4	44,6
	G2	43,3	47,1	50,1
	C3	12,0	12,7	14,4
	G3	4,01	4,04	4,47

(1): média aritmética da triplicata para partículas de 0,21-0,42 mm.

(2): média aritmética da triplicata para partículas de 3-8 mm.

Os resultados indicam um elevado gradiente de concentração na direção radial da madeira tratada com CCA, ou seja, a concentração tende à zero na linha central do poste. Portanto, é de grande importância que a fração externa (C1) receba o tratamento e o descarte adequado, por apresentar a maior concentração de metais.

5.1.7 Avaliação da cinética de degradação térmica da madeira tratada com CCA

Na termogravimetria não-isotérmica (dinâmica) os dados de perda de massa são função da temperatura e do gradiente de aquecimento empregado no experimento (BIANCHI *et al.*, 2010; FIORIO, 2011). Em uma reação no estado sólido, o grau de conversão (α) em um experimento dinâmico é dado pela Equação 15 (seção 3.7.1). Neste trabalho, o intervalo de temperatura de 40 a 600 °C foi utilizado para determinar o grau de conversão. Conforme a avaliação da degradação térmica das diferentes frações da madeira (C1/C2/C3), neste intervalo de temperatura ocorrem as principais reações. A Tabela 15 dispõe os dados referentes à massa das três amostras, na taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹. A partir dos dados contidos na Tabela 15 foi possível a construção da Figura 32.

Todas as curvas apresentaram o formato de sigmóide, indicados pela rápida conversão em estágios iniciais e queda na velocidade de conversão em estágios finais. Resultados similares foram relatados por Mészáros *et al.* (2007), Shebani *et al.* (2008; 2009), Guo *et al.*

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

(2010). Na sequência, três diferentes modelos cinéticos foram utilizados para avaliar o efeito de compostos metálicos na cinética de degradação das amostras de madeira.

Tabela 15. Dados termogravimétricos referentes à massa das amostras das três frações de madeira na taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Amostra	$m_{i\ T=40}$ (mg)	$m_{f\ T=600}$ (mg)
C1 – alburno externo	10,1	1,7
C2 – alburno interno	10,9	1,6
C3 – cerne	11,9	1,9

m_i : massa inicial determinada a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

m_f : massa final determinada a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Neste trabalho foi investigada a degradação térmica das três frações de madeira (C1, C2 e C3) em condições não-isotérmicas. As energias de ativação foram determinadas pelo método proposto por Kissinger, FWO e os mecanismos de reação no estado sólido, pelo método proposto por Criado e colaboradores. Estes métodos tem sido amplamente aplicados no estudo da cinética de degradação de biomassa (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007; POLETTTO *et al.*, 2012).

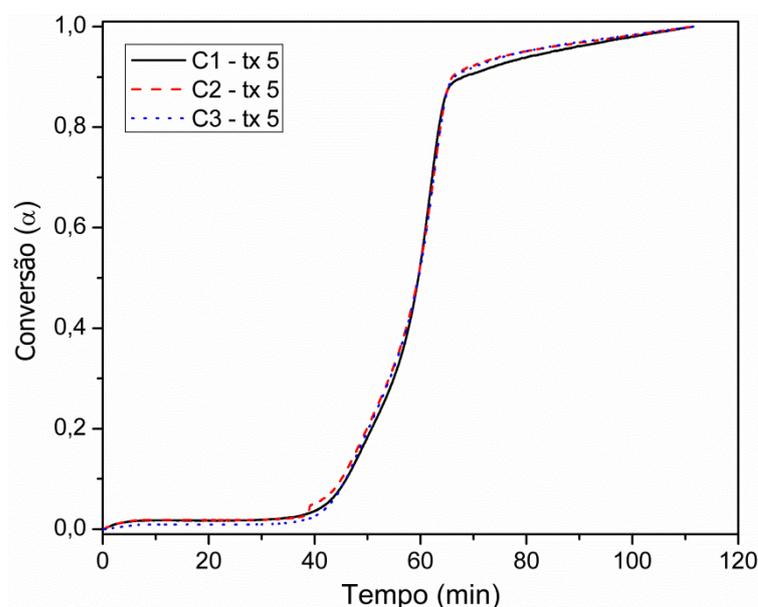


Figura 32. Conversão das amostras de madeira na taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.7.1 Método de Kissinger

A partir das análises de TGA nas taxas de 5, 10, 25 e 50 °C·min⁻¹ e aplicando-se os termos da Equação 24 (seção 3.7.2) foi possível determinar os valores referentes a E_a pelo uso do método proposto por Kissinger (1956; 1957). Por meio do gráfico do $\ln(\beta/T_{max}^2)$ versus $1/T_{max}$ na Figura 33 e realizando a linearização dos pontos, a inclinação da reta forneceu os valores referentes a E_a de acordo com a Tabela 16.

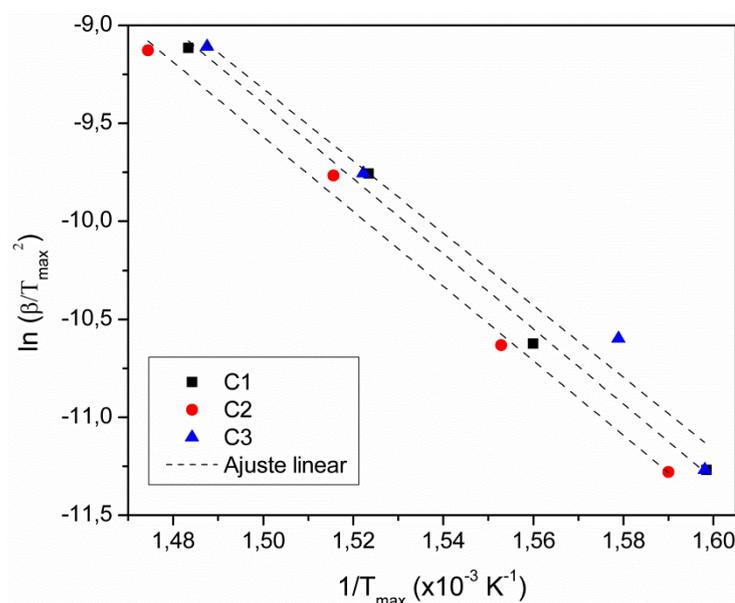


Figura 33. Linearização do $\ln(\beta/T_{max}^2)$ versus $1/T_{max}$ das amostras de madeira pelo método de Kissinger.

Tabela 16. Energias de ativação da madeira disponíveis na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo, calculadas pelo método de Kissinger.

Autor	Biomassa	E_a (kJ·mol ⁻¹)	R ²
Poletto <i>et al.</i> (2010)	<i>Eucalyptus grandis</i>	165,9	0,9980
Slopiecka <i>et al.</i> (2012)	<i>Populus sp.</i>	153,9	0,9841
Yao <i>et al.</i> (2008)	<i>Maple</i>	153,7	0,9905
Riegel <i>et al.</i> (2008)	Acácia-negra	169,9	0,9770
	C1 – alburno externo	159,4	0,9942
	C2 – alburno interno	158,4	0,9942
	C3 – cerne	153,1	0,9809

O coeficiente de correlação (R^2) manteve-se próximo à unidade. Yao *et al.* (2008) obtiveram coeficientes de correlação linear no intervalo de 0,96-0,99, o que, segundo os

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

autores, matematicamente indicou uma maior consistência nos resultados calculados por esta técnica. Wang *et al.* (2004) e Tiptipakorn *et al.* (2007) relatam que o método de Kissinger pode fornecer valores para a E_a altamente confiáveis, com um erro inferior a 5% independente do mecanismo de reação.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 16, a diferença na E_a mais significativa foi entre as amostras C1 (fração externo do alburno) e C3 (cerne). Este resultado relaciona-se aos teores de concentração de metais, em que a amostra C1 apresentou teor de metais 100 vezes maior do que a amostra C3, sendo, novamente, um indicativo de que as reações de degradação são catalisadas na presença de alta concentração de metais. Valores de E_a semelhantes foram relatados para outras espécies de materiais lignocelulósicos nos trabalhos de D'Almeida *et al.* (2008), Riegel *et al.* (2008), Yao *et al.* (2008). D'Almeida *et al.* (2008) obtiveram valores inferiores de E_a para diversas espécies de fibras naturais em que a razão entre hemicelulose e celulose é alta, sendo que o intervalo de decomposição da hemicelulose ocorreu em temperaturas muito inferiores aos da celulose ou lignina.

De acordo com Yao *et al.* (2008), o método de Kissinger pode não demonstrar a tendência geral da E_a pois apenas os dados a partir de uma certa taxa de conversão são utilizados no cálculo. Portanto, a comparação entre os valores da E_a obtidos pelo método de Kissinger com outros métodos isoconversionais, como o FWO, é normalmente indicada para a validação dos resultados.

5.1.7.2 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

A utilização de métodos isoconversionais como o FWO, na avaliação da cinética de decomposição térmica de materiais poliméricos e compósitos, como é o caso da madeira, elucidada com mais clareza as mudanças do meio reacional. Estas mudanças são causadas principalmente por reações em pontos aleatórios e por heterogeneidade da amostra (BIANCHI *et al.*, 2010).

A utilização do método de FWO requer a realização de experimentos em diferentes taxas de aquecimento. A partir das análises de TGA nas taxas de 5, 10, 25 e 50 °C·min⁻¹, e aplicando-se a Equação 25 (seção 3.7.3) foi possível determinar os valores referentes à E_a em cada grau de conversão (α) específico. Em cada grau de conversão pode ocorrer a formação de compostos com diferentes níveis de estabilidade e degradação térmica (BIANCHI *et al.*, 2010). A partir destes experimentos, a E_a é representada por uma relação linear do log β

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

versus $1/T$ (FIORIO, 2011). Neste trabalho, o método de FWO foi utilizado em uma faixa de temperatura de 250 a 450 °C, com conversões de 0,1 a 0,8. A conversão a 0,9 não foi incluída, pois o coeficiente de correlação (R^2) não apresenta um comportamento linear (RIEGEL *et al.*, 2008; BIANCHI *et al.*, 2010). Isto pode ser visualizado na Figura 32, onde a conversão de 0,9% encontra-se no platô final da sigmóide.

A Figura 34 apresenta os gráficos referentes ao método de FWO para as amostras de madeira tratada com CCA. Através do ajuste linear dos pontos, a inclinação da reta forneceu os valores da E_a nas diferentes conversões listadas na Tabela 17.

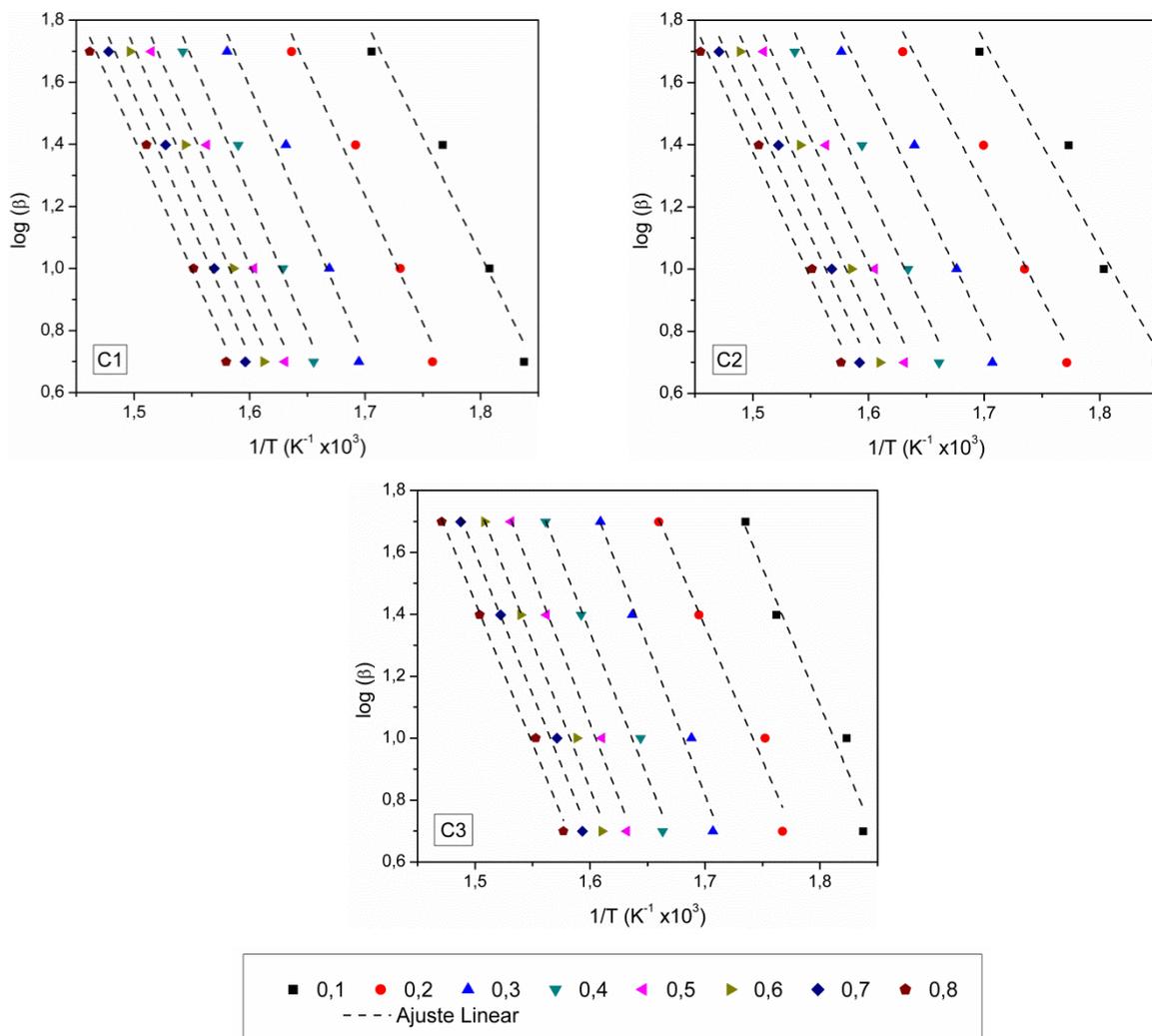


Figura 34. Gráficos do $\log \beta$ *versus* $1/T$ de acordo com o método de Flynn-Wall-Ozawa.

Com exceção da conversão de 0,1, o coeficiente de correlação (R^2) manteve-se próximo à unidade. Este fato pode estar relacionado a um comportamento cinético diferente para a conversão 0,1. Riegel *et al.* (2008) descreveram que este comportamento distinto no

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

referido grau de conversão, se deve principalmente pela etapa de perda de água que ocorre a baixas temperaturas. Como observado na Figura 34, as linhas formadas pelo ajuste linear dos pontos apresentaram-se paralelas e próximas. Essa aproximação entre as linhas pode ser um indicativo de que a E_a obtida em diferentes conversões possui valores próximos, como apresentado na Tabela 17. O paralelismo entre as linhas pode estar associado a um único tipo de mecanismo de reação dominante no processo de degradação, ou ainda, à unificação de um mecanismo composto por múltiplos estágios (YAO *et al.*, 2008; POLETTTO *et al.*, 2010).

Tabela 17. Energias de ativação calculadas pelo método de FWO das amostras de madeira tratada com CCA.

α	C1 – alburno externo		C2 – alburno interno		C3 – cerne	
	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²	E_a (kJ.mol ⁻¹)	R ²
0,1	137,9	0,9522	177,7	0,9947	161,6	0,9552
0,2	149,0	0,9587	180,5	0,9943	167,4	0,9620
0,3	159,4	0,9621	189,5	0,9838	175,9	0,9781
0,4	160,9	0,9723	183,3	0,9777	173,2	0,9797
0,5	157,4	0,9753	185,4	0,9763	174,4	0,9876
0,6	156,8	0,9757	182,6	0,9775	172,1	0,9884
0,7	153,3	0,9739	177,1	0,9773	166,7	0,9865
0,8	154,4	0,9766	176,4	0,9787	167,3	0,9911

As madeiras apresentam, em sua composição, óleos, ceras e materiais voláteis. Após a combustão destes compostos provavelmente ocorre a formação de uma camada de resíduo pós-queima. Essa camada de resíduo, ao se depositar sobre a superfície da amostra, oferece resistência à transferência de calor (BIANCHI *et al.*, 2010). Dessa forma, pode ocorrer um aumento na E_a devido à dificuldade imposta aos processos de transferência de calor. Normalmente, a cinética de degradação de fibras naturais não varia, ou apresenta pequena variação na E_a após os estágios iniciais de perda de massa, permanecendo praticamente constante em conversões maiores do que 0,6. Quando componentes voláteis estiverem presentes na amostra, diferenças na E_a podem ser observadas em conversões inferiores a 0,2 (POLETTTO *et al.*, 2010). Portanto, a E_a na conversão de 0,1 pode estar associada à liberação de umidade. Na conversão de 0,2, a E_a provavelmente está relacionada à dificuldade imposta à transferência de calor. A partir da conversão de 0,3, a E_a apresenta valores superiores nas amostras com baixa concentração de metais, pois a ausência destes componentes voláteis diminui a degradação precoce dos componentes principais da madeira (SHEBANI *et al.*,

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2008; 2009). A dependência entre a energia de ativação e o grau de conversão das amostras pode ser visualizada na Figura 35.

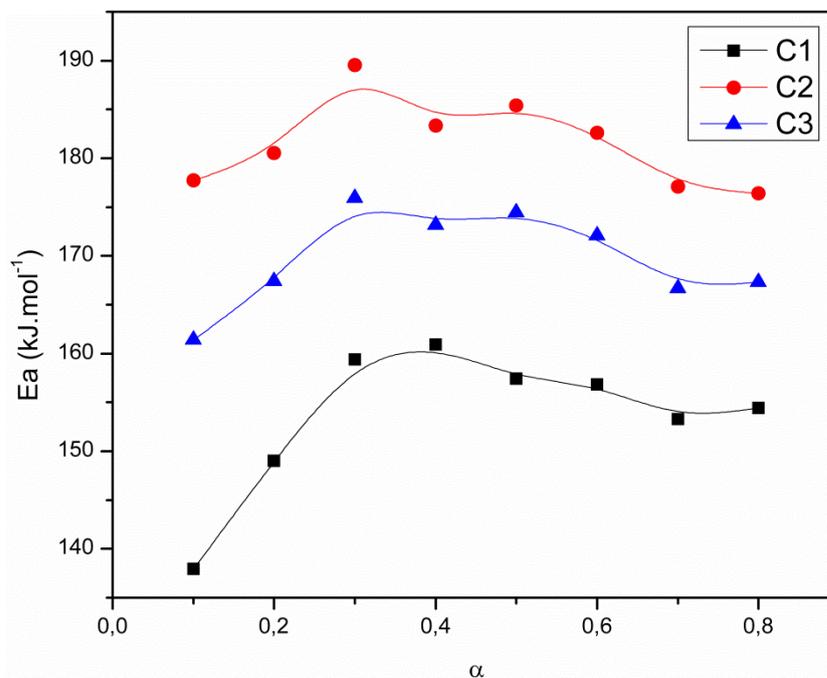


Figura 35. Dependência entre a energia de ativação e o grau de conversão das amostras.

De acordo com Yao *et al.* (2008), o mecanismo de decomposição da amostra pode mudar quando α for maior do que 0,7, o que implica em mecanismos de múltiplos estágios ocorrendo até a conversão final. Na Figura 35 foi possível observar um comportamento similar ao encontrado na literatura. Ainda de acordo com o autor, maior ênfase deve ser fornecida ao intervalo de conversão entre 0,1-0,6 ao invés de todo o processo, pois este intervalo pode oferecer maior simplificação e um caminho mais significativo para a modelagem cinética da decomposição térmica de fibras naturais.

Valores de E_a semelhantes foram relatados para outras espécies de materiais lignocelulósicos nos trabalhos de Riegel *et al.* (2008), Yao *et al.* (2008), Bianchi *et al.* (2010), Poletto *et al.* (2010). A E_a média calculada no método de FWO foi de aproximadamente $153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para C1, $182 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para C2 e $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para C3. Na comparação da E_a entre os métodos de Kissinger e FWO, os valores obtidos no primeiro método são inferiores aos resultados calculados no segundo. Como discutido anteriormente, o método de Kissinger pode não demonstrar a tendência geral da E_a , pois apenas os dados a partir da temperatura de pico da DTG são utilizados no cálculo (YAO *et al.*, 2008). Portanto, a validação da dependência entre E_a e α é mais realística quando comparada por mais de um valor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

proveniente de diferentes métodos. Além disso, o uso de métodos isoconversionais pode ser determinista, fornecendo valores mais confiáveis para a dependência entre E_a e α (BIANCHI *et al.*, 2011; TIPTIPAKORN *et al.*, 2007). Os autores Yao *et al.* (2008) e Poletto *et al.* (2010) sugerem que os métodos cinéticos são complementares e não competitivos, apesar dos resultados apresentarem variações.

5.1.7.3 Método de Criado

Utilizando o método de Criado *et al.* (2003), as curvas-mestre teóricas foram construídas de acordo com a Equação 29, relacionando as funções contidas no Quadro 7 para conversões de 0,1 a 0,9. No cálculo das curvas experimentais, fez-se uso da E_a na taxa de aquecimento de $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ obtida pelo método de FWO. Estas curvas experimentais foram geradas a partir da Equação 30 (seção 3.7.4). Os gráficos apresentados pelo método de Criado *et al.* (2003), correlacionam os possíveis mecanismos teóricos de degradação com o mecanismo experimental de cada amostra (TIPTIPAKORN *et al.*, 2007; BIANCHI *et al.*, 2010). Tomando como exemplo um resultado experimental hipotético, que se aproxime do mecanismo A_2 (Quadro 7, seção 3.7.4) o processo de degradação aconteceria por meio de nucleação e crescimento descritos pela equação de Avrami (BIANCHI *et al.*, 2010).

Na Figura 36 são observados os mecanismos simulados das curvas-mestre teóricas e a curva experimental de cada amostra. Nas amostras C2 e C3, o controle do processo de degradação térmica ocorre, basicamente, por difusão (D_n), até valores próximos a conversão de 0,3. Após essa conversão, nas referidas amostras, o controle da reação foi ajustado pelos mecanismos D_2 e D_3 (Quadro 7, seção 3.7.4), que estão associados à difusão em duas e três dimensões. Como apresentado no método de FWO, ocorrem variações no mecanismo de controle das amostras quando a conversão é maior do que 0,3. Comportamento semelhante foi relatado para outras espécies de materiais lignocelulósicos (BIANCHI *et al.*, 2010; POLETTTO *et al.*, 2011; 2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

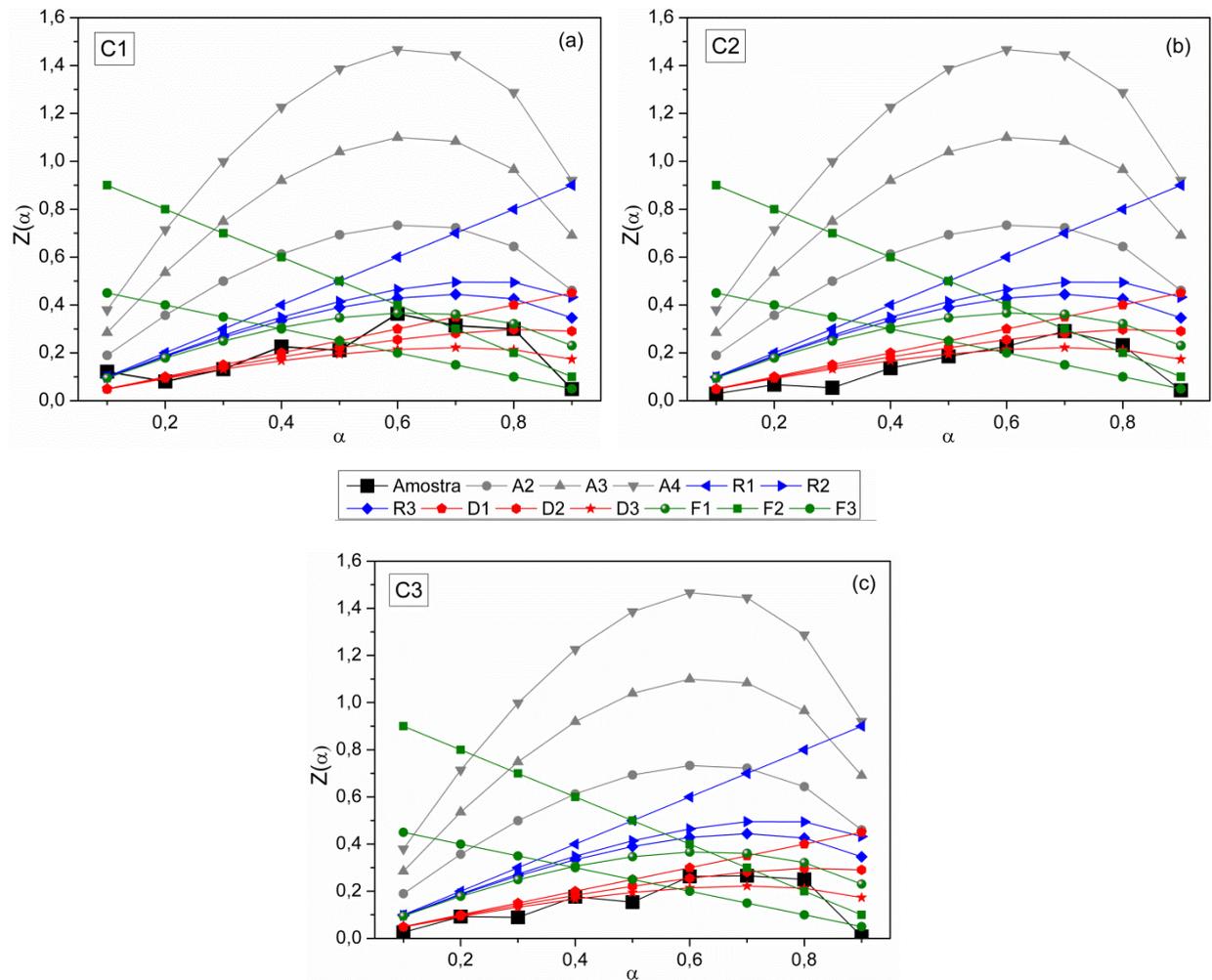


Figura 36. Curvas-mestre teóricas e curva experimental, obtidas pela aplicação do método de Criado *et al.* (2003) para as frações de madeira em estudo.

Devido à maior variação apresentada pela amostra C1, a Figura 37 (aproximação da Figura 36a) foi elaborada para a discussão dos mecanismos de controle durante a degradação térmica da fração C1. Conforme se observa na referida figura, o comportamento inicial de degradação pode ser associado aos mecanismos F_1 (nucleação aleatória com um núcleo na partícula) ou R_n (reação química na superfície). Este resultado corrobora a temperatura inicial de degradação ($T_{5\%}$) discutida nos ensaios de TGA. Quando $\alpha = 0,1$ o mecanismo de reação pode ser influenciado pela volatilização do As_2O_3 . De acordo com Helsen & Bulck (2005), o As_2O_3 volatiliza em temperaturas próximas a 200 °C, promovendo o início da degradação dos principais componentes da madeira. Entre as conversões 0,2-0,5, os mecanismos de difusão apresentam melhor ajuste aos dados experimentais. Nesta região pode ocorrer uma aceleração da degradação da celulose por difusão, não apenas pela difusão do calor a partir da fonte de aquecimento, mas também por difusão dos gases quentes formados em toda a amostra a

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

temperaturas relativamente baixas. O mesmo mecanismo de aceleração foi observado por Wang *et al.* (2004). Na conversão de 0,6 uma terceira mudança de mecanismo pôde ser observada. A nucleação (F_1) pode ter sido promovida pela volatilização do As_2O_5 , ou ainda, pela redução de compostos de cobre. A liberação destes compostos é citada por Helsen & Bulck (2000, 2005). Os referidos autores sugerem que os metais podem ter um efeito catalítico na degradação térmica da madeira, resultando em uma energia de ativação inferior e a maior liberação de compostos voláteis. Este efeito foi observado nas amostras C1, tanto no cálculo da E_a pelo método de Kissinger, quanto nos valores obtidos por FWO.

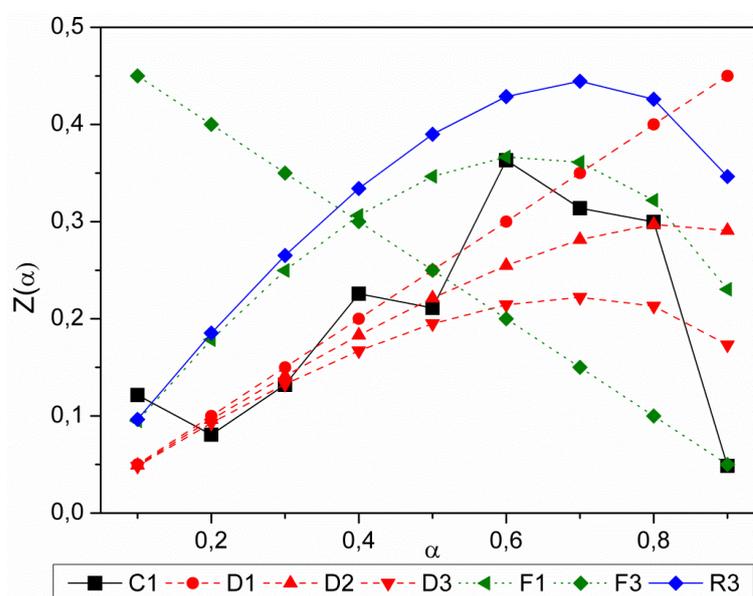


Figura 37. Curvas-mestre teóricas e curva experimental, obtidas pela aplicação do método de Criado para a amostra C1.

A madeira é composta por diferentes quantidades de seus componentes principais (hemicelulose, lignina e celulose), além de extrativos e materiais inorgânicos. Os teores destes componentes podem variar de acordo com fatores geográficos, climáticos ou de crescimento. Estes fatores afetam diretamente os processos de degradação e a E_a de uma amostra (POLETTI *et al.*, 2010). Apesar da variação promovida pelos fatores citados, as amostras de madeira tratada com CCA apresentaram um mecanismo de degradação similar, comandado em sua maioria por processos de difusão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1.8 Poder Calorífico (PC)

Na Tabela 18 são apresentados os valores para o poder calorífico (PC) da madeira tratada com CCA e uma comparação com dados existentes na literatura. De acordo com Telmo & Lousada (2011), a quantidade de lignina presente em uma amostra possui uma relação secundária com o valor de PC. Os autores concluíram que, teores de lignina elevados proporcionam aumento no poder calorífico, mas o teor de extrativos fornece um acréscimo superior. Ainda segundo os autores, foi verificado que, quanto maior a quantidade de extrativos em uma amostra, superior foi o valor identificado de PC. Dessa forma, os valores de PC em base seca (b.s.) estariam coerentes com a Tabela 9 (constituintes da madeira), apesar do teor de lignina similar, C3 apresenta duas vezes mais extrativos do que C1.

Tabela 18. Poder calorífico da madeira disponível na literatura e frações de madeira tratada com CCA em estudo.

Autor	Biomassa	Poder Calorífico Superior (kJ/kg, b.u.)	Poder Calorífico Superior (kJ/kg, b.s.)
Kumar <i>et al.</i> (2010)	<i>Eucalyptus globulus</i>	ni	14588
Telmo & Lousada (2011)	<i>Eucalyptus globulus</i>	ni	17630
Kim <i>et al.</i> (2013)	Eucalipto	ni	16500
Koo <i>et al.</i> (2014)	<i>Tsuga sp.</i> com ACQ	ni	19900
Broetto (2013)	Eucalipto com CCA	ni	19008
	C1 – alburno externo	21771	23907
	C2 – alburno interno	21939	24074
	C3 – cerne	21981	24618

b.u.: base úmida.

ni: parâmetro não informado pelo autor.

b.s.: base seca.

O poder calorífico para madeira tratada com CCA foi superior ao apresentado pela literatura em amostras de madeira de eucalipto. Esta diferença pode ser atribuída a possíveis variações no percentual de umidade (KIM *et al.*, 2013). Relacionando o PCS das amostras em base úmida (b.u.) com os valores apresentados em base seca, a porcentagem de umidade é similar ao calculado na análise imediata (Tabela 10).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2 BALANÇO DE MASSA

O balanço de massa do processo de pirólise da madeira tratada com CCA foi inicialmente calculado com base nas considerações feitas na Tabela 19. As áreas da seção transversal foram calculadas de acordo com os raios identificados na Figura 38. A partir das porcentagens de madeira calculadas na Tabela 19 e com base nos resultados da concentração de metais nas diferentes frações estudadas, a aplicação do tratamento termoquímico por meio de pirólise com óxido de cálcio é imprescindível à fração C1. Devido à baixa concentração de metais nas frações C2 e C3, as referidas frações podem ser destinadas a processos convencionais de reaproveitamento de biomassa.

Tabela 19. Considerações realizadas no cálculo do balanço de massa.

Amostra	⁽¹⁾ Área da seção transversal (m ²)	⁽²⁾ Massa média da seção transversal (kg/m linear de poste)	⁽³⁾ Massa média de cada fração (kg)	Massa de madeira (%)
C1	0,018	10	108	47
C2	0,017	10	105	45
C3	0,003	2	17	7
Total	0,038	21	230	100

(1) Considerando diâmetro médio de 0,22 m (CPFL, 2009).

(2) Considerando densidade de 550 kg·m⁻³ (Abruzzi, 2012; Lobão, 2004).

(3) Considerando altura média do poste igual a 11 m (CPFL, 2009).

Assumindo como base de cálculo a massa referente a 1 kg de poste da rede de distribuição de energia elétrica e que o rendimento de óleo pode ser desconsiderado devido a adição de CaO, a Figura 38 identifica as correntes presentes no balanço de massa. Estas correntes são especificadas na Tabela 20, que apresenta as correntes calculadas e os rendimentos de cada componente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

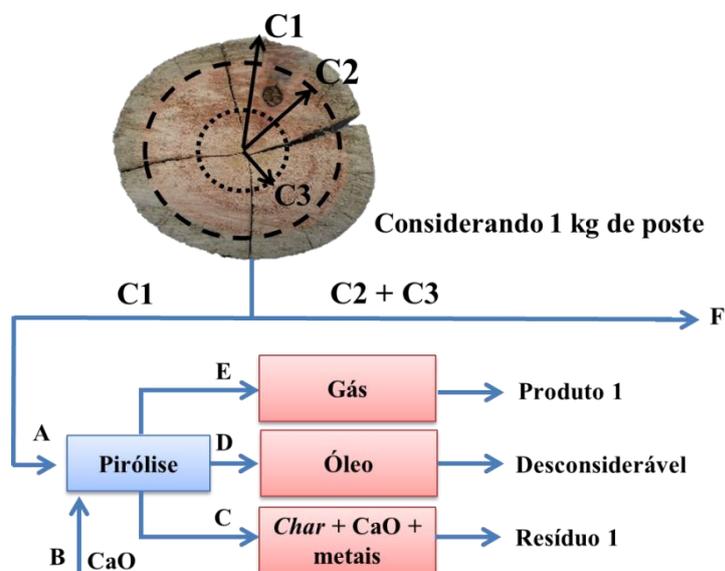


Figura 38. Ilustração das correntes de entrada e saída no processo de pirólise da fração C1.

Considerando-se que as correntes de entrada do processo ilustrado na Figura 38 possuem 471 g de madeira na corrente A e 235 g de CaO na corrente B e esperando-se alcançar um rendimento de *char* de 30%, a corrente de saída C pode ser estimada (Tabela 20).

Tabela 20. Correntes calculadas para o balanço de massa do processo de pirólise da fração C1.

	Corrente	Tipo	massa (g)
Reagentes	A	madeira C1	471
	F	madeira C2+C3	529
Catalisador	⁽¹⁾ B	CaO	235
	⁽²⁾ C	<i>char</i> + CaO + metais	377
Produtos	D	óleo	0
	E	gás	329

(1) Considerando a razão mássica de 4:2.

(2) Considerando um rendimento médio de *char* igual a 30%.

Cabe destacar que, 52% da madeira disponível no poste, conforme somatório das frações C2 e C3 na Tabela 19 podem ser destinados e/ou encaminhados à outras formas convencionados de tratamento, disposição ou aterro. Além disso, estima-se que a corrente E (gás) seja capaz de suprir o consumo energético exigido no processo de pirólise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3 SÍNTESE DE CaO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

De forma a verificar as melhores condições de calcinação, quatro testes (L1, L2, L3 e L4) foram executados em duas diferentes temperaturas e dois diferentes tempos de isoterma (Tabela 21). O carbonato de cálcio utilizado possuía granulometria entre 50-150 μm . As amostras produzidas foram comparadas por meio da análise de sua área superficial específica seguindo as hipóteses do modelo de BET.

Tabela 21. Análise de área superficial específica por adsorção em N_2 . Comparação com a literatura e resultados preliminares dos processos de calcinação (L).

Autor	Amostra	Temperatura (°C)	tempo (min)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	R^2	$r_{\text{p. Ds}}$ (Å) BJH	$V_{\text{p. Ds}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) BJH
Ávila <i>et al.</i> (2010)	dolomita calcinada	850	—	29,2	—	65	0,146
Witoon (2011)	CaO calcinado	900	5	13,45	—	—	—
Mortari <i>et al.</i> (2010)	CaO calcinado	—	—	13,28	—	53,5	0,032
	CaO com1	—	—	9,7	0,9997	31,05	0,03
	CaO com2	—	—	7,4	0,9998	23,63	0,02
	branco (CaCO_3)	—	—	8,0	0,9998	17,77	0,03
	L1	750	2	23,8	0,9998	19,18	0,05
	L2	750	5	19,9	0,9998	19,02	0,05
	L3	850	2	19,8	0,9999	18,04	0,04
	L4	850	5	36,8	0,9997	19,07	0,08

S_{BET} : área superficial específica.

R^2 : coeficiente de correlação linear para o modelo de BET.

$r_{\text{p. Ds}}$: raio médio de poro na etapa de dessorção.

$V_{\text{p. Ds}}$: volume médio de poro na etapa de dessorção.

—: não se aplica dado numérico.

Para fins de comparação, foram utilizados dois óxidos de cálcio comerciais (com1 e com2), ambos apresentando áreas superficiais inferiores aos produzidos experimentalmente. O óxido de cálcio calcinado apresentou estrutura mais porosa em relação aos óxidos comerciais, o que significa maior ativação da superfície, o que proporcionou os melhores resultados de área superficial específica. Esta ativação superficial pode favorecer o processo de interação com os compostos metálicos ao longo da pirólise de madeira tratada com CCA. A melhor condição de produção obtida foi L4 (Tabela 21) e, portanto, esta condição foi adotada para os futuros processos de calcinação. Na sequência, quatorze ensaios para a obtenção de CaO calcinado (a 850 °C e 5 min) foram conduzidos e seus resultados são apresentados na Tabela 22.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 22. Resultados obtidos na repetição do processo de calcinação a 850 °C e 5 min.

Repetição	m _i (g)	m _f (g)	m _f teórica (g)	R _{exp} (%)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	R ²	V _T (cm ³ ·g ⁻¹)
T1	19,9	13,5	11,1	68	34,38	0,9998	0,0705
T2	10,1	9,2	5,7	91	11,63	0,9998	–
T3	15,0	8,7	8,4	58	61,11	1,0000	0,1258
T4	15,3	12,3	8,6	80	23,68	0,9997	0,0526
T5	20,4	18,1	11,4	89	11,22	0,9993	0,0193
T6	10,1	7,5	5,6	75	40,94	0,9999	0,0806
T7	15,0	13,6	8,4	91	13,41	0,9999	0,0338
T8	16,1	14,7	9,0	92	5,25	0,9999	0,0176
T9	10,0	7,3	5,6	73	39,49	0,9998	0,0769
T10	10,6	9,7	5,9	91	5,01	0,9996	0,0119
T11	15,0	8,9	8,4	59	47,11	0,9999	0,1129
T12	15,0	12,9	8,4	86	20,33	0,9998	0,0442
T13	15,0	11,7	8,4	78	9,56	0,9997	0,0217
T14	15,0	12,0	8,4	80	7,65	0,9994	0,0144

m_i: massa inicial do ensaio de calcinação.

m_f: massa final do ensaio de calcinação.

m_f teórica: massa final teórica com conversão total de reagentes em produtos.

R_{exp}: rendimento experimental da reação de calcinação.

R²: coeficiente de correlação linear para o modelo de BET.

–: não se aplica dado numérico.

Foi possível observar uma variação significativa na área superficial específica das amostras de cal calcinado. O rendimento (estequiométrico) de 56% da reação de calcinação ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) não foi alcançado, indicando que não houve a decomposição completa do carbonato de cálcio conforme apresentado na Tabela 22 (coluna R_{exp}). Dessa forma, as amostras produzidas foram divididas em dois grandes grupos: as com área específica superior a 30 m²·g⁻¹ (Grupo 1) e as amostras com valores inferiores a 30 m²·g⁻¹ (Grupo 2). O Grupo 1 foi utilizado nos ensaios de madeira tratada com CCA. De acordo com o estudo de Jadhav & Fan (2001), o aumento da área superficial das partículas de CaO incrementa a conversão do hexaóxido de tetra arsênio (As₄O₆) para a formação de uma espécie termicamente estável, o arseniato de cálcio [Ca₃(AsO₄)₂].

5.4 ENSAIOS DE PIRÓLISE

5.4.1 Primeira série de experimentos

Os ensaios iniciais de pirólise foram executados sob diferentes condições de operação, conforme apresentado na Tabela 23, com granulometria de madeira entre 0,21-0,42 mm. Os

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

ensaios iniciais tiveram o propósito de aprimorar condições de operação do reator de leito fixo, tais como princípios básicos de operação, estanqueidade, controle da rampa de aquecimento e queda de pressão do gás inerte. A partir destes ensaios, verificou-se que a vazão escolhida ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) não dispunha de pressão suficiente para permear os 75 mL de álcool isopropílico adicionados a cada um dos quatro borbulhadores de vidro. O número de borbulhadores foi reduzido pela metade, permanecendo em operação um borbulhador de aço inox e dois de vidro.

Tabela 23. Ensaios preliminares de pirólise de madeira tratada com CCA com adição de CaO calcinado.

Ensaio	codificação (T-tx-t)	Razão madeira/CaO (m/m)	t_a (min)	t_{iso} (min)	$t_a + t_{iso}$	t_{resf} (min)	t_T (min)
P1	400-1-80	5:1	379	80	459	600	1059
P2	400-3-80	4:2	135	80	215	540	755
P3	400-3-80	5:1	128	80	208	510	718
P4	400-1-80	4:2	360	80	440	575	1015
P5	500-15-15	4:2	35	14	49	130	179
P6	500-15-15	4:2	40	15	55	140	195
P7	500-10-20	4:2	63	18	81	95	176
P8	400-10-10	4:2	58	10	68	77	145
P9	400-10-20	4:2	57	20	77	90	167
P10	600-30-30	4:2	47	30	77	77	154

m/m: massa de madeira/massa de CaO.

t_{resf} : tempo de resfriamento, até atingir 70 °C.

t_a : tempo de aquecimento, em que o reator atinge a temperatura final.

t_{iso} : tempo de isoterma, em que o reator permanece ± 10 °C na temperatura final.

t_T : tempo total de operação.

Ao longo dos quatro primeiros ensaios contidos na Tabela 23 foi verificado que a quantidade de óleo acumulada nos borbulhadores de vidro tendia à zero. Mesmo quando os ensaios seguintes foram conduzidos a taxas de aquecimento e/ou temperaturas mais elevadas, à referida tendência permaneceu constante. Ou seja, a presença do CaO reduziu as emissões de óleo e alcatrão (*tar*), conforme previsto na Equação 12 (item 3.6.3).

Os experimentos da Tabela 23, em sua maioria, foram conduzidos com altos tempos de residência das amostras no interior do reator. Isto pode ter ocasionado o baixo rendimento de *char* (média de 25%), conforme apresentado na Tabela 24. O rendimento de *char* (R_{char}) foi calculado conforme Equação 40 (item 4.5.2). Uma segunda possibilidade seria a granulometria fina das partículas de madeira, que favorecem a transferência de calor,

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

consumindo maior quantidade de biomassa ao longo do tempo e, portanto, reduzindo o rendimento de *char*. Kinata *et al.* (2013) indicaram que o rendimento de *char* diminui a medida que há o incremento da temperatura ou do tempo de residência.

Tabela 24. Rendimentos obtidos nos ensaios iniciais de pirólise.

Ensaio	codificação (T-tx-t)	Razão madeira/CaO (m/m)	m _{FT} (g)	m _{fc} (g)	R _{char} (%, m/m)
P1	400-1-80	5:1	3,40	1,40	14,0
P2	400-3-80	4:2	5,63	1,63	20,4
P3	400-3-80	5:1	4,06	2,06	20,6
P4	400-1-80	4:2	5,75	1,75	21,9
P5	500-15-15	4:2	6,62	2,62	32,8
P6	500-15-15	4:2	6,64	2,64	33,0
P7	500-10-20	4:2	6,04	2,04	25,5
P8	400-10-10	4:2	6,47	2,47	30,9
P9	400-10-20	4:2	6,34	2,34	29,3
P10	600-30-30	4:2	5,96	1,96	24,5

m/m: massa de madeira/massa de CaO.

R_{char}: rendimento de *char* (%).

m_{fc}: massa final de *char* (g).

m_{FT}: massa final total do processo de pirólise (g).

A retenção dos metais nos ensaios iniciais de pirólise é apresentada na Tabela 25.

Tabela 25. Retenção de metais no *char* com adição de CaO.

Ensaio	codificação (T-tx-t)	⁽¹⁾ Retenção (% m/m)		
		Arsênio	Cobre	Cromo
P1	400-1-80	89	93	62
P2	400-3-80	74	80	60
P3	400-3-80	45	69	22
P4	400-1-80	58	74	38
P5	500-15-15	39	50	28
P6	500-15-15	43	56	37
P7	500-10-20	43	47	42
P8	400-10-10	43	53	36
P9	400-10-20	38	37	32
P10	600-30-30	72	76	67

(1) Madeira com granulometria fina (0,21-0,42 mm).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo geral, os ensaios confirmam a eficácia do uso do CaO na retenção dos metais no *char*, ou seja, à medida que CaO foi adicionado ao sistema, a emissão de metais foi inferior. Este comportamento foi similar ao relatado na literatura (WANG & TOMITA, 2003; STERLING & HELBLE, 2003; LIU *et al.*, 2014). Os experimentos P5 e P6 confirmam uma relativa reprodutibilidade dos ensaios de pirólise. Os ensaios P7 e P9 apontam uma tendência no aumento da retenção dos metais com o aumento da temperatura. O estudo de Kuo *et al.* (2011) verificaram uma tendência semelhante, em que, apesar das elevadas temperaturas de processo, a retenção dos metais não foi prejudicada devido à adição de CaO. Helsen *et al.* (1999) destacaram que a emissão de metais é fortemente dependente da temperatura final e do tempo de isoterma durante o processo de pirólise. A correlação entre o tempo de isoterma e a retenção dos metais está presente nos ensaios P8 e P9. Com o incremento no tempo de isoterma de 10 para 20 min, a retenção dos metais diminuiu, em média, 8%. Isto pode estar relacionado ao consumo de *char* no interior do reator (coluna R_{char} , Tabela 24) propiciado pela degradação na temperatura final do processo, o que ocasionou menor retenção de metais (Tabela 25).

Com o intuito de minimizar este efeito negativo do tempo de residência sobre o rendimento de *char* e a retenção dos metais, os próximos ensaios de pirólise foram conduzidos com tempos de isoterma e de residência inferiores e partículas de maior granulometria. O uso de partículas com maior granulometria está associado ao observado na literatura (HELSEN, 2009; CUYPERS & HELSEN, 2011). Os autores observaram que a retenção dos metais no *char* aumenta com o incremento da granulometria das partículas. Desta forma, buscou-se produzir uma completa comparação entre os reagentes adicionados e as condições testadas, para que os próximos ensaios de pirólise possam elucidar a melhor condição de retenção dos metais presentes na madeira tratada com CCA em comparação com dados da literatura (HELSEN *et al.*, 1999; GUO, 2002; HELSEN, 2009; CUYPERS & HELSEN, 2011). A definição do novo planejamento experimental foi realizada a partir da determinação da influência do tamanho das partículas sobre a retenção de metais no *char*.

5.4.2 Segunda série de experimentos

O segundo lote de experimentos de pirólise foi executado sob diferentes condições de operação, para partículas com granulometria grossa, ou seja, entre 3-8 mm. Os resultados são apresentados na Tabela 26.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 26. Condições dos ensaios de pirólise e resultados obtidos.

Ensaio	t_a (min)	$t_a + t_{iso}$ (min)	t_{resf} (min)	tx_{resf} ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$)	t_T (min)	m_{fT} (g)	R_{sol} (%, m/m)	m_{fc} (g)	R_{char} (%, m/m)	$m_{\acute{o}leo}$ (g)	$R_{\acute{o}leo}$ (%, m/m)	$^{(1)}R_{g\acute{a}s}$ (%)
P11	62	62	27	18	89	3,41	28	3,41	28,4	1,18	9,8	61,8
P12	57	57	20	19	77	4,26	35	2,26	22,6	1,20	12,0	65,4
P13	60	60	25	14	85	6,54	54	2,54	31,8	0,30	3,8	64,5
P14	64	64	25	13	89	3,42	57	1,42	35,5	0,10	2,5	62,0
P15	58	58	24	21	82	6,64	55	2,64	33,0	0,61	7,6	59,4
P16	58	68	21	15	89	6,77	56	2,77	34,6	0,81	10,1	55,3
P17	80	100	27	16	127	6,61	55	2,61	32,6	0,72	9,0	58,4
P18	65	65	55	11	120	6,15	51	2,15	26,9	0,82	10,3	62,9
P19	76	76	113	6	189	5,91	49	1,91	23,9	0,96	12,0	64,1
P20	82	82	25	13	107	6,77	56	2,77	34,6	0,22	2,8	62,6
P21	245	245	25	10	270	6,62	55	2,62	32,8	0,17	2,1	65,1

t_a : tempo de aquecimento, em que o reator atinge a temperatura final.

t_{iso} : tempo de isoterma, em que o reator permanece ± 10 $^{\circ}C$ na temperatura final.

t_{resf} : tempo de resfriamento, até atingir 70 $^{\circ}C$.

tx_{resf} : taxa de resfriamento ($^{\circ}C \cdot min^{-1}$).

t_T : tempo total de operação.

m_{fT} : massa final total do processo de pirólise (g).

R_{sol} : rendimento total de sólidos (%).

m_{fc} : massa final de char (g).

R_{char} : rendimento de char (%).

$m_{\acute{o}leo}$: massa final de óleo (g).

$R_{\acute{o}leo}$: rendimento de óleo (%).

$R_{g\acute{a}s}$: rendimento de gás (%).

(1) Calculado por diferença.

O rendimento de *char* foi em média 6% superior aos ensaios iniciais, possivelmente devido à maior granulometria das partículas de madeira tratada com CCA. O rendimento médio de *char* foi de 31%, próximo aos 33% relatados por Helsen (2009) na pirólise de madeira tratada com CCA. A Figura 39 apresenta a distribuição dos produtos de pirólise em cada uma das cinco etapas testadas.

Na Etapa 1 foi verificado que, com o aumento da razão mássica entre a madeira tratada com CCA e o CaO, ocorreu uma redução na produção de óleo e/ou alcatrão (*tar*), conforme sugerido no estudo de Zhao *et al.* (2014). Na Etapa 2, o incremento da velocidade de escoamento de N_2 favoreceu o arraste dos vapores gerados ao longo do processo de pirólise. No ensaio P14 a produção de óleo e/ou alcatrão foi muito reduzida, possivelmente devido à ausência de escoamento (velocidade) do gás de arraste (N_2) entre as partículas de madeira. Ao longo da Etapa 3, o rendimento de *char* manteve-se relativamente constante, mesmo com o aumento do tempo de isoterma. Kakitani *et al.* (2004) relataram comportamento similar, onde o rendimento de *char* não foi afetado pelo tempo de isoterma. Helsen & Bulck (2000) reportaram que o rendimento de *char* foi influenciado pelo tempo de isoterma, apenas quando o mesmo foi aumentado de 20 para 60 min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

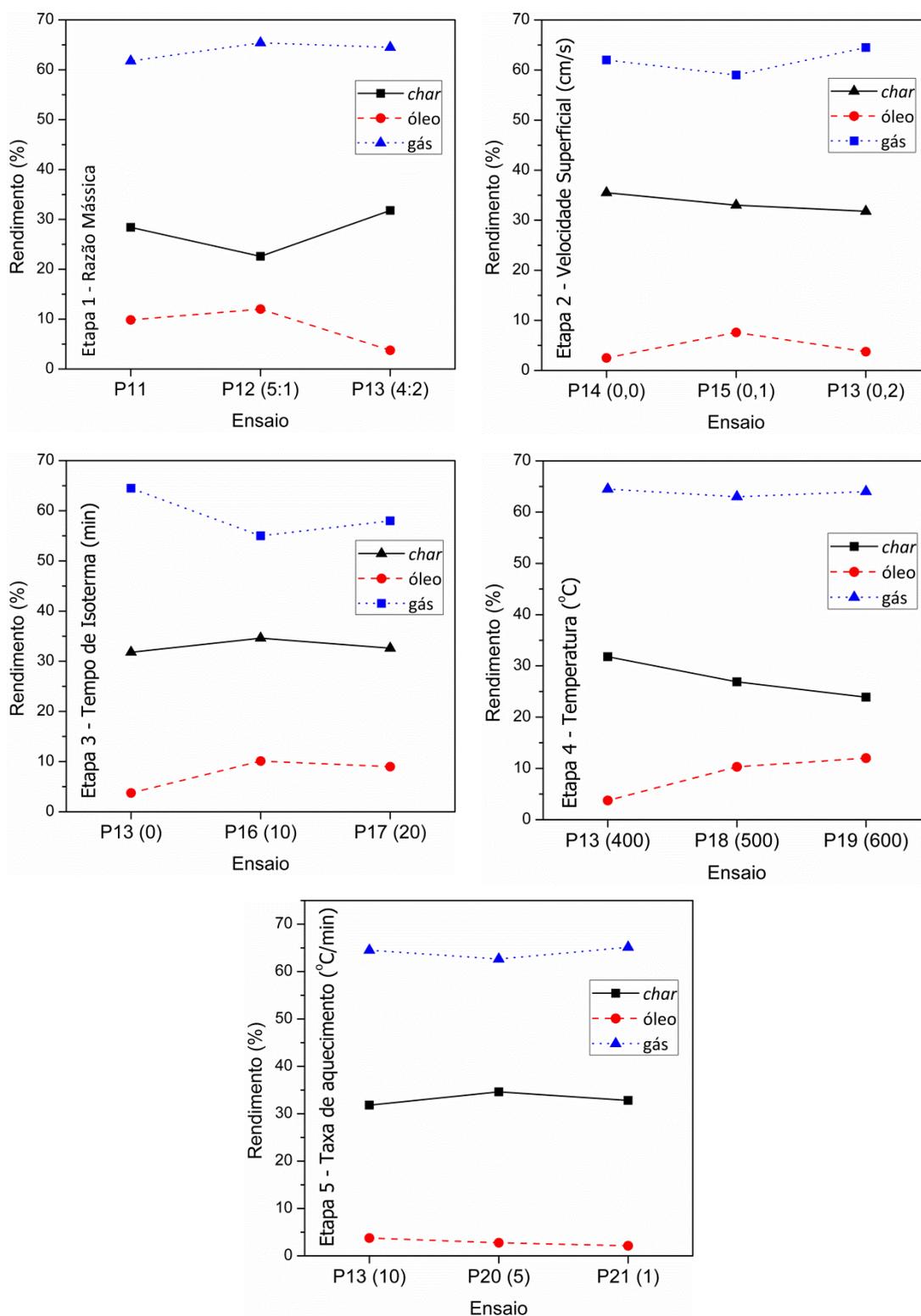


Figura 39. Distribuição dos produtos de pirólise em cada uma das cinco etapas de experimentos. A abscissa identifica o número do ensaio e entre parênteses a variável testada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O efeito da temperatura sobre a distribuição dos produtos de pirólise foi estudado na Etapa 4. A medida em que a temperatura final foi aumentada, a produção de *char* decresceu. Isto pode ocorrer tanto pela decomposição primária da madeira, quanto pela decomposição secundária do próprio *char*. Como identificado na análise de TGA, a degradação completa da madeira é atingida em temperaturas próximas a 600 °C, o que reduz o teor de sólidos formados devido à liberação de matéria volátil. A decomposição secundária do *char* em temperaturas elevadas pode aumentar a geração de vapores não condensáveis (ONAY, 2007). Com base nestas duas alternativas (decomposição primária ou secundária) e admitindo que a corrente de gás (vapores não condensáveis) manteve-se constante (Figura 39 – Etapa 4), a redução no teor de *char* e o aumento na geração de óleo se devem aos mecanismos de decomposição primária da madeira. Resultados similares foram encontrados na literatura (KAKITANI *et al.*, 2004; HELSEN & BULCK, 2005; ONAY, 2007; CUYPERS & HELSEN, 2011).

Na última etapa (Figura 39 – Etapa 5), foram avaliados os efeitos da taxa de aquecimento. O menor rendimento de *char* foi verificado na taxa de 10 °C·min⁻¹. A formação de *char* é um processo relativamente lento, que tem início a baixas temperaturas (310 °C) quando comparado à formação de alcatrão e gás combustível, favorecidos em altas temperaturas (CUYPERS & HELSEN, 2011). Williams *et al.* (1996) compararam o efeito da taxa de aquecimento na pirólise de madeira não tratada. Segundo o autor, o teor de *char* sofreu um decréscimo de 29,7% a 420 °C na taxa de 5 °C·min⁻¹, para 27,2% a 420 °C e 20 °C·min⁻¹. Fu *et al.* (2008) obtiveram teor de *char* igual a 30,2% para madeira tratada com CCA na taxa de 3 °C·min⁻¹ na temperatura de 350 °C.

A Figura 40 apresenta os resultados da retenção dos metais nas cinco etapas do segundo conjunto de experimentos. Na abscissa são identificados os ensaios e entre parênteses a variável testada.

Na Etapa 1 da Figura 40, foi possível observar que à medida que CaO foi adicionado ao resíduo, ocorreu um aumento na retenção dos metais. Resultados semelhantes a essa interação são relatos na literatura (STERLING & HELBLE, 2003; WANG *et al.*, 2010; KUO *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2014). Este resultado confirma a eficácia da interação entre o óxido de cálcio e os metais presentes na madeira tratada com CCA. O ensaio P11 apresenta retenção inferior a 40% para todos os metais. Contudo, em ensaios similares conduzidos por Helsen *et al.* (1999), a retenção dos metais é próxima a 90%. Esta variação pode estar relacionada à concentração inicial de metais presente na madeira. Os referidos autores utilizaram

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

concentrações de 14200 mg/kg de Cr, 5930 mg/kg de Cu e 11500 g/kg de As, em torno de 10 vezes maior do que as concentrações disponíveis neste estudo. As concentrações relatadas por Kim *et al.* (2012) são 2 a 3 vezes maiores do que as testadas neste trabalho. Helsen *et al.* (1999) observaram que o aumento da concentração de metais na madeira reduz a volatilização dos metais. Desta forma, o resultado obtido no experimento P11, reflete esta tendência, ou seja, devido à menor concentração de metais nas amostras avaliadas neste trabalho, há uma menor retenção de metais no *char*. Isto pode ser um indicativo de que a concentração de metais disponível na madeira é diretamente proporcional à retenção destes metais no *char*.

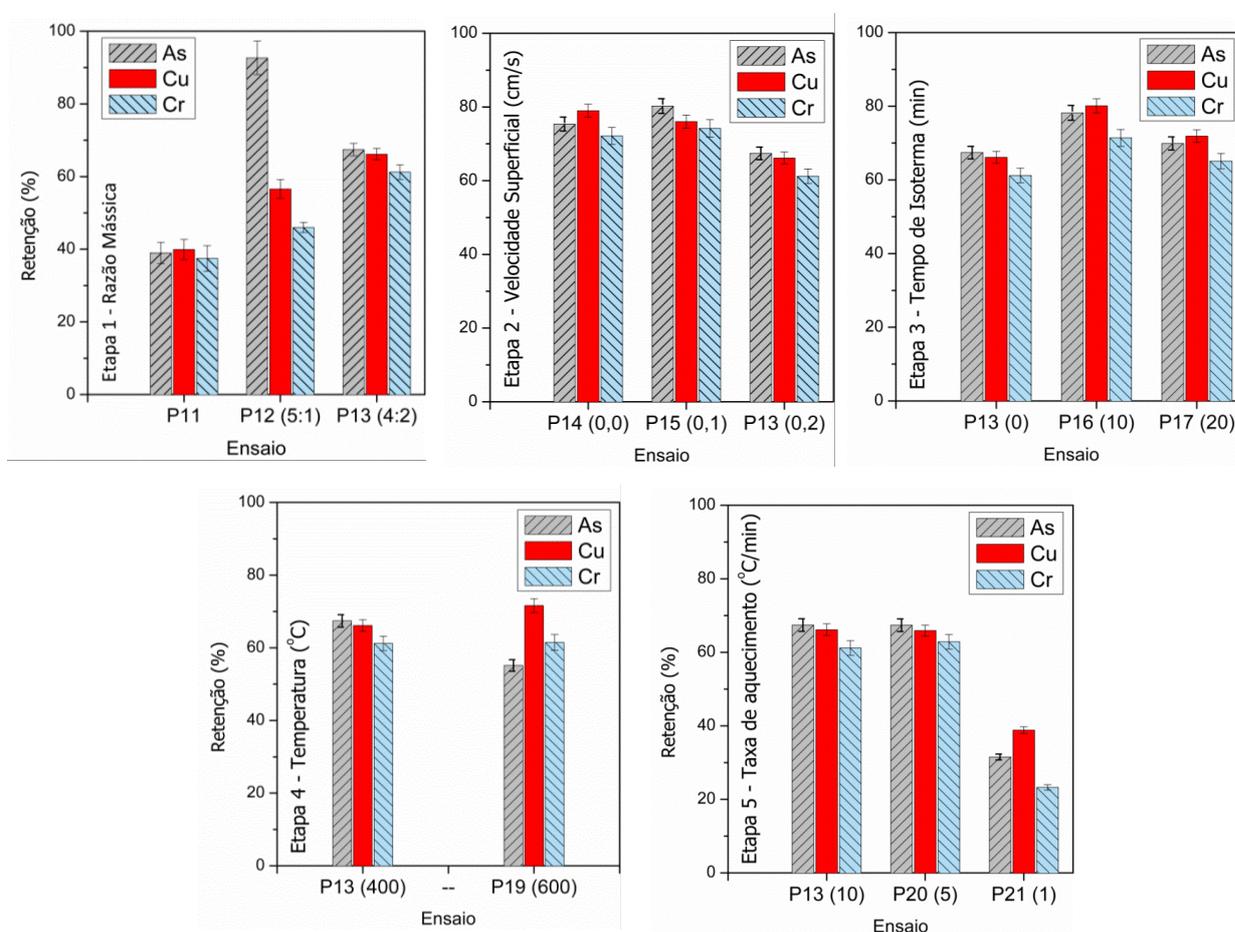


Figura 40. Retenções dos metais As/Cu/Cr no *char* (P11) e no *char* com CaO (demais ensaios), quando utilizada madeira com granulometria grossa (3-8 mm). A abscissa identifica o número do ensaio e entre parênteses a variável testada.

Ao longo da Etapa 2 é possível identificar que o aumento da velocidade superficial não teve influencia significativa sobre a retenção dos metais, sendo mais pronunciada uma redução da retenção dos metais quando a velocidade superficial foi de $0,2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. O aumento

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

da velocidade superficial pode ter diminuído a resistência à transferência de massa no filme gasoso estagnado em torno das partículas.

Na Etapa 3 da Figura 40, a retenção dos metais foi superior na isoterma de 10 min a 400 °C. Helsén *et al.* (1999) evidenciaram um comportamento semelhante e sugeriram que acima de um determinado ponto crítico (isoterma de 10 min e temperatura de 400 °C) há um aumento na volatilização dos metais. Cuypers & Helsén (2011) obtiveram uma retenção de 88% de As a 370 °C e isoterma de 10 min e 83% de As a 370 °C e isoterma de 20 min. Os referidos autores concluíram que o tempo de isoterma não alterou significativamente a retenção dos metais no *char*.

No decorrer da Etapa 4 foi avaliado o efeito da temperatura final de pirólise na retenção dos metais no *char*. A análise desta etapa foi prejudicada, pois o ensaio P18 a 500 °C apresentou resultados não conclusivos. A partir do resultado obtido é possível observar que a retenção dos metais não variou significativamente quando a temperatura final foi aumentada para 600°C. Este resultado confirma a eficácia do uso do CaO para a retenção dos metais. Helsén *et al.* (2003), Kakitani *et al.* (2004) e Cuypers & Helsén (2011) afirmaram que temperaturas de operação superiores a 400 °C para pirólise de madeira com CCA (sem a adição de nenhum catalisador) promovem a intensa volatilização do arsênio e a diminuição da retenção de Cu e Cr. De modo contrário, Wang *et al.* (2010) afirmou que a taxa máxima de reação na pirólise com a utilização de CaO foi de 600 °C. Neste estudo, o resultado obtido a 600 °C confirmou que a presença do CaO mantém a retenção dos metais próxima a observada a 400 °C.

Na Etapa 5 da Figura 40, as retenções dos metais não apresentaram diferenças significativas ao longo da variação da taxa de aquecimento, com exceção do ensaio P21. Como as retenções dos metais são fracamente influenciadas pelo tempo de isoterma (como discutido na Etapa 3), é possível assumir que o aumento da taxa de aquecimento influencia o tempo necessário para que se atinja a temperatura final do processo. Nos ensaios desta etapa, o aumento da taxa de aquecimento de 1 para 10 °C·min⁻¹ reduziu o tempo de aquecimento de 245 para 64 min. O aumento da taxa de aquecimento propiciou, em média, uma retenção 33% maior de metais. Comportamento semelhante foi relatado no estudo de Cuypers e Helsén (2011).

A Figura 41 apresenta os resultados da retenção dos metais em função da granulometria das partículas. Na abscissa são identificados os ensaios e entre parênteses a temperatura, a taxa de aquecimento e o tempo de isoterma.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

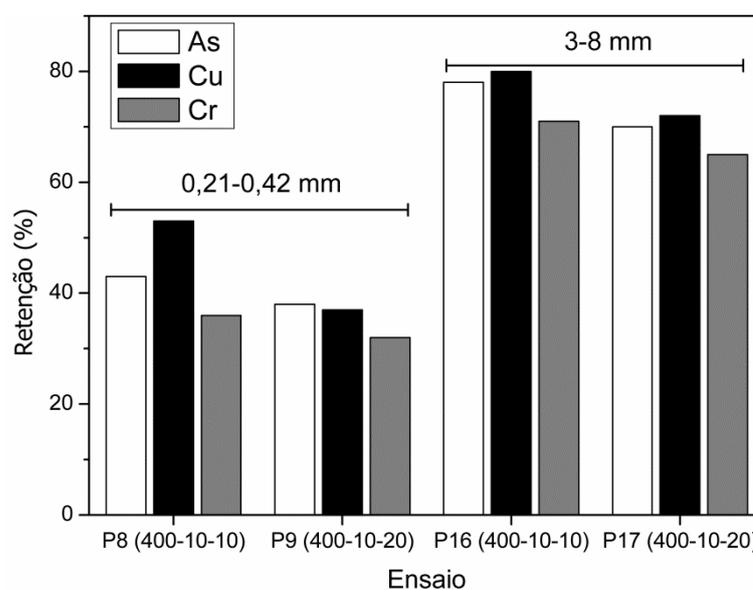


Figura 41. Comparativo da retenção dos metais nos diferentes tamanho de partícula.

Os ensaios P8 e P9 fazem parte dos ensaios iniciais de pirólise e foram conduzidos com granulometria entre 0,21-0,42 mm, enquanto os ensaios P16 e P17 foram executados com partículas de 3-8 mm. A retenção média dos metais foi 32% superior nos ensaios conduzidos com a maior granulometria. Assim, é possível identificar que o tamanho de partícula possui grande influência na retenção dos metais. Isto está provavelmente relacionado à resistência imposta à transferência de massa devido às dimensões das partículas. De acordo com Cuyper & Helsen (2011), partículas maiores apresentaram maior resistência à transferência de massa e, portanto, ofereceram maior resistência à volatilização dos metais. Os referidos autores obtiveram retenções próximas a 100% com partículas entre 3-9 cm.

De modo geral, os efeitos preponderantes na retenção dos metais no *char* foram a granulometria elevada das partículas, a adição de CaO e a taxa de aquecimento.

5.4.3 Cromatografia gasosa e poder calorífico superior do gás combustível

As Figuras 42 e 43 apresentam os cromatogramas obtidos nos ensaios P11, P12 e P13. Nas imagens foi inserida informação sobre os picos, indicando a qual gás o mesmo está relacionado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

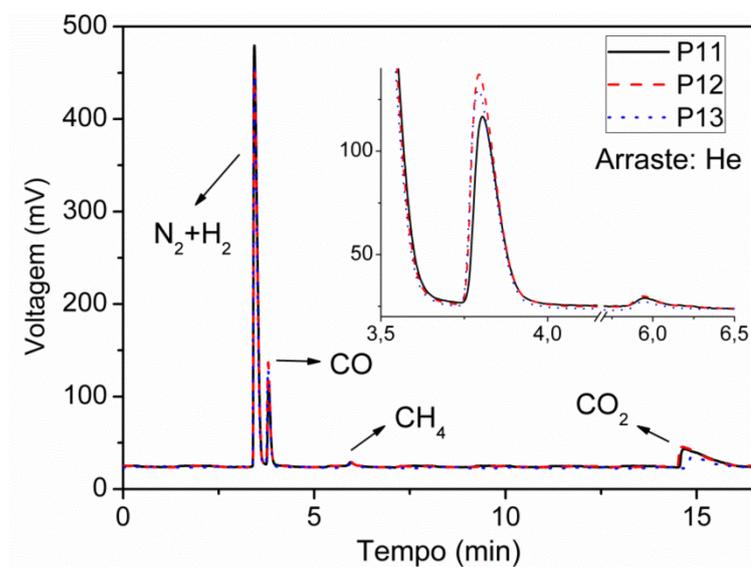


Figura 42. Cromatograma dos experimentos P11, P12, e P13 utilizando a configuração do método 1 (coluna: Supelco, detector: TCD, *split*: 1:20).

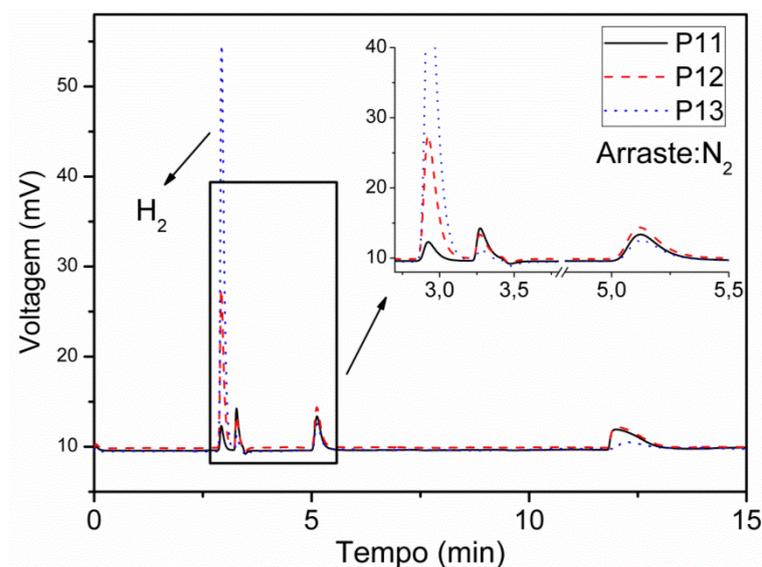


Figura 43. Cromatograma dos experimentos P11, P12, e P13 utilizando a configuração do método 2 (coluna: Supelco, detector: TCD, *split*: 1:5).

As áreas sob a curva dos picos foi utilizada para quantificação dos gases. O valor da concentração dos gases foi fornecido pelo equipamento, após a comparação da corrida cromatográfica com uma das curvas de calibração previamente desenvolvidas (Método 1 ou Método 2 – Tabelas 6 e 7, seção 4.5.6). As concentrações dos gases são apresentadas nas Tabelas 27 e 28.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 27. Análises cromatográficas para o primeiro lote de experimentos de pirólise.

Ensaio	T _{cg} (°C)	H ₂ (%, mol/mol)	CO (%, mol/mol)	CH ₄ (%, mol/mol)	CO ₂ (%, mol/mol)	Total	⁽¹⁾ N ₂ (%)
P7	300	0,83	1,95	0,58	3,00	6,36	93,64
	400	6,05	13,71	3,53	2,50	25,79	74,21
	500	6,67	8,55	8,46	1,97	25,66	74,34
P8	300	1,28	2,55	0,54	0,42	4,80	95,20
	400	6,86	14,11	1,59	5,59	28,16	71,84
P9	300	0,20	0,72	1,26	0,50	2,69	97,31
	400	0,02	2,83	1,42	2,62	6,89	93,11

T_{cg}: temperatura de coleta dos gases (°C).

(1) Calculado por diferença.

Tabela 28. Análises cromatográficas para o segundo lote de experimentos de pirólise.

Ensaio	T _{cg} (°C)	H ₂ (%, mol/mol)	CO (%, mol/mol)	CH ₄ (%, mol/mol)	CO ₂ (%, mol/mol)	Total	⁽¹⁾ N ₂ (%)
P11	400	0,46	12,13	1,66	18,38	32,64	67,40
P12	400	2,79	16,00	2,65	19,00	40,45	59,50
P13	400	10,15	15,02	2,15	8,05	35,37	64,60
P14	400	0,00	0,00	0,12	0,30	0,43	99,60
P15	400	3,67	18,00	0,82	9,18	31,66	68,30
P16	400	5,45	17,97	5,06	11,75	40,24	59,80
P17	400	4,29	8,23	4,27	5,88	22,66	77,30
P18	500	3,43	0,85	0,83	0,30	5,42	94,58
P19	600	1,36	1,31	3,11	0,30	6,09	93,91
P20	400	1,33	9,88	2,65	8,03	21,89	78,10
P21	400	0,67	0,48	0,86	0,00	2,01	97,99

T_{cg}: temperatura de coleta dos gases (°C).

(1) Calculado por diferença.

A partir das concentrações quantificadas na análise de CG (Tabelas 27 e 28), o poder calorífico foi calculado com base nos calores de combustão apresentados na Tabela 8 e mediante a aplicação da Equação 43 (seção 4.5.7). Na Figura 44 são apresentados os valores em base livre de N₂ para o poder calorífico do gás combustível gerado a partir da pirólise de madeira tratada com CCA no ensaio P7.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

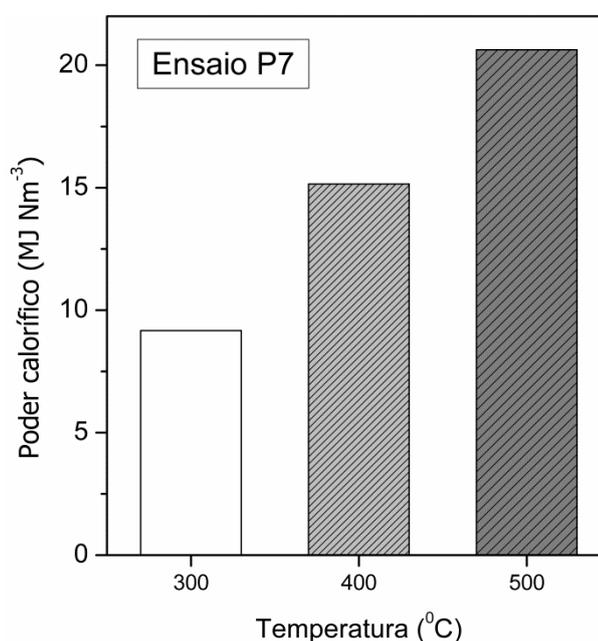


Figura 44. PCS do gás combustível gerado no ensaio P7.

Na presença de CaO, a produção de CO foi inibida em temperaturas inferiores a 600 °C, enquanto houve um acréscimo da produção de CH₄, sendo que a sua taxa de produção máxima ocorreu a 600 °C. Foi possível verificar que o CaO é extremamente efetivo na melhora do poder calorífico do gás produzido na pirólise e atua como agente redutor das quantidades produzidas de CO e CO₂. Wang *et al.* (2010) verificaram um comportamento semelhante para temperaturas inferiores a 600 °C, uma grande quantidade de CO₂ e H₂O produzidos ao longo da pirólise foram removidos.

O poder calorífico em base livre de N₂ é apresentado na Figura 45, para o segundo conjunto de experimentos (Tabela 27). A abscissa identifica o número do ensaio e entre parênteses a variável testada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

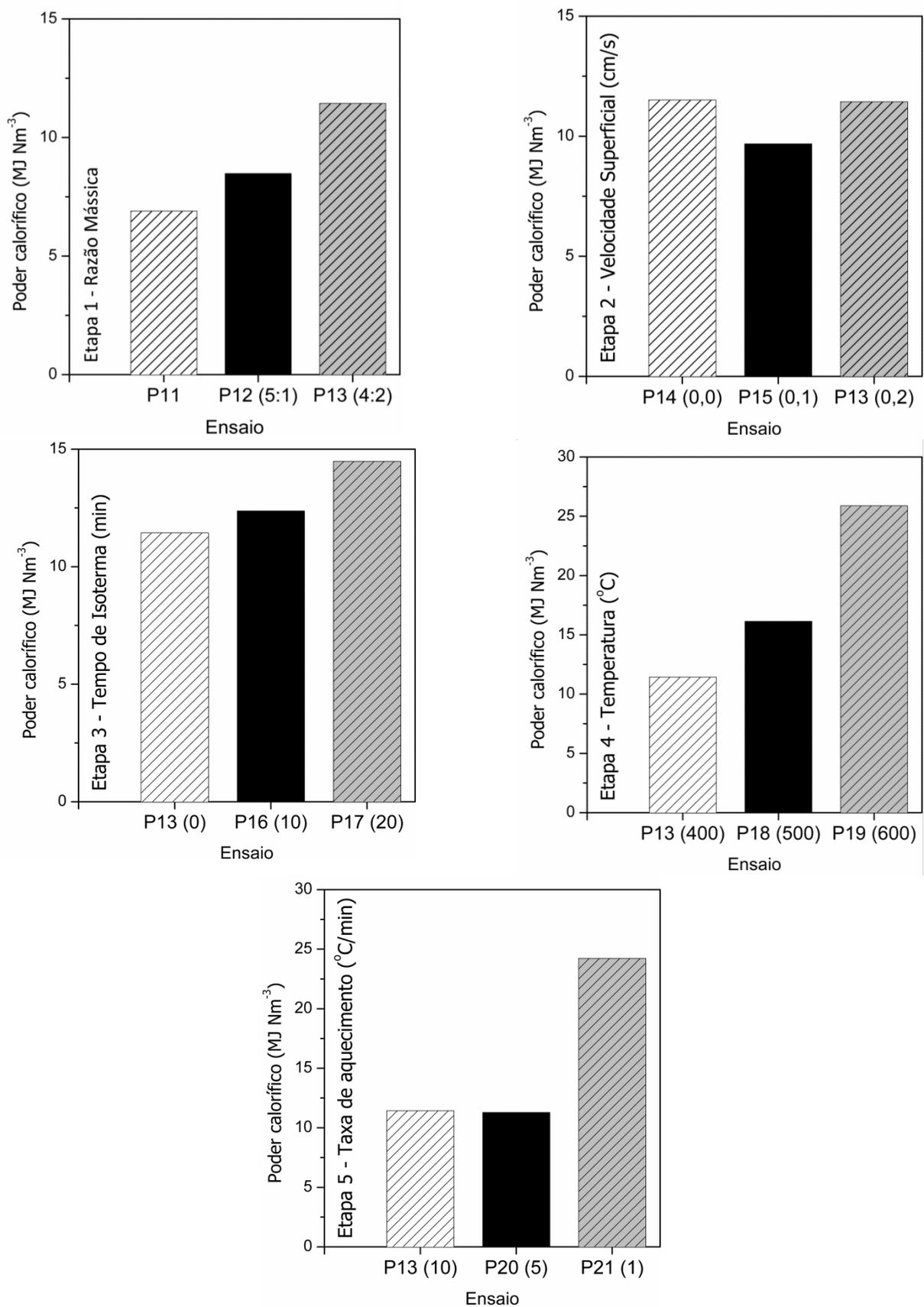


Figura 45. PCS do gás combustível gerado no segundo conjunto de experimentos de pirólise. A abscissa identifica o número do ensaio e entre parênteses a variável testada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com as cinco etapas apresentadas na Figura 45, os efeitos mais significativos no aumento do PCS foram a adição de CaO e a elevação da temperatura. Zhao *et al.* (2014) verificaram que com o aumento da razão mássica entre o pó de madeira e o CaO (entre 0 a 1) ocorre um incremento da concentração de H₂ e CH₄ e uma redução da concentração de CO₂ e CO no gás combustível.

6 CONCLUSÕES

Neste item são apresentadas as conclusões obtidas a partir deste trabalho com base nos objetivos específicos propostos no capítulo 2.

“a) quantificar os componentes da madeira (holocelulose, lignina e extrativos) presentes em diferentes frações do poste de madeira tratada com CCA.”

Os resultados indicaram diferenças na composição química das frações testadas (alburno externo-C1, alburno interno-C2 e cerne-C3), especialmente nos teores de extrativos e holocelulose, o que pode ter causado maior variação em suas características de degradação.

Na análise imediata foi observado um teor mais elevado de cinzas na parte externa da madeira (C1). O elevado teor de matéria volátil e o baixo teor de cinzas tornam a madeira tratada com CCA atrativa para o processo de pirólise.

Nos espectros de FTIR foram detectadas todas as bandas de absorção características de fibras de madeira, de forma que a madeira tratada com CCA possui propriedades similares a de uma biomassa convencional.

No TGA executado para diferentes tamanhos de partícula foi possível concluir que quanto menor a partícula, menor será a temperatura inicial de degradação. Na análise de DTG foi possível observar um ombro próximo a 276 °C (despolimerização das hemiceluloses) e um pico acentuado a 354 °C referente à degradação da celulose.

“b) determinar a concentração dos metais Cu/Cr/As presentes em diferentes frações do poste de madeira tratada com CCA.”

Nas análises do teor de metais por ICP foi possível comprovar que a concentração de metais tende à zero na linha central do poste. Portanto é de grande importância que a fração externa (C1) receba o tratamento e o descarte adequado, por apresentar a maior concentração de metais. Além disto, a baixa concentração de metais nas frações C2 e C3 permite que as mesmas sejam utilizadas em processos convencionais.

“c) realizar o estudo cinético da reação de pirólise nas diferentes frações do poste de madeira, verificando o impacto da presença de metais sobre os parâmetros cinéticos (energia de ativação/mecanismo controlador da reação).”

A energia de ativação das amostras foi calculada segundo os métodos de Kissinger e Flynn-Wall-Ozawa. A energia de ativação determinada pelo método de Kissinger foi próxima

6 CONCLUSÕES

a $156 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A E_a média calculada no método de FWO foi de aproximadamente $153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para C1, $182 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para C2 e $170 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para C3. Os mecanismos de reação no estado sólido verificados no método de Criado foram comandados em sua maioria por processos de difusão.

“d) desenvolver o processo de produção de óxido de cálcio (CaO) calcinado, com propriedades adequadas para a fixação dos metais (Cu/Cr/As) no char produzido no processo de pirólise de madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo.”

Sob condições controladas de operação (temperatura, tempo de residência e vazão de ar) o carbonato de cálcio (CaCO_3) foi calcinado visando a obtenção de óxido de cálcio (CaO) com área superficial apreciável. Os ensaios preliminares de calcinação indicaram que o CaO com maior área superficial foi obtido a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ com um tempo de residência de 5 min. Nos novos experimentos executados foi possível observar uma variação significativa na área superficial específica das amostras de cal calcinado. Entretanto, o valor médio da área obtida nos experimentos é no mínimo 25% superior aos produtos comerciais testados.

“e) avaliar o efeito de diferentes parâmetros de operação (temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, razão madeira/CaO e velocidade superficial) sobre a retenção dos metais no char produzido durante o processo de pirólise da madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo.”

Na primeira série de ensaios de pirólise verificou-se que à medida que CaO foi adicionado ao sistema, a emissão de metais e a produção de óleo foram inferiores. No segundo lote dos ensaios de pirólise, os efeitos preponderantes para a retenção dos metais no char foram a granulometria elevada das partículas, a adição de CaO e a taxa de aquecimento.

“f) avaliar a influência da presença dos compostos de cálcio (CaO) sobre o poder calorífico do gás combustível produzido durante o processo de pirólise da madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo.”

Devido à adição de CaO foi produzido gás combustível com baixa concentração de CO_2 e com poder calorífico próximo a $25 \text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$. A grande vantagem na utilização do CaO na pirólise de madeira com CCA é a possível operação a altas temperaturas, sem a emissão excessiva de metais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nesta dissertação, os seguintes pontos poderiam ser mais aprofundados:

- a) testar parâmetros diferenciados (temperatura, taxa de aquecimento e vazão de ar) nos processos de calcinação do carbonato de cálcio de forma a verificar a sua influência sobre a quantidade de óxido de cálcio formado (taxa de conversão) e a área superficial específica obtida;
- b) verificar os efeitos da variação de parâmetros de processo na calcinação sobre a morfologia do óxido de cálcio formado, por meio de microscopia e difração de raios-X;
- c) aplicar diferentes métodos de cálculo na cinética de degradação para a melhor comparação entre a E_a das amostras nas três frações de madeira tratada com CCA;
- d) utilizar partículas com granulometrias superiores as testadas (maior do que 3-8 mm) no decorrer da pirólise;
- e) avaliar de forma mais ampla o efeito da temperatura final de pirólise sobre a retenção/emissão dos metais presentes na madeira tratada com CCA, especialmente em temperaturas inferiores à 400 °C.

REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**. Resíduos sólidos – Classificação. Rio de Janeiro, 77 p. 2004.

ABPM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRESERVADORES DE MADEIRA. Disponível em <<http://www.abpm.com.br/>>. Acesso em: 20 jan 2014.

ABRAF – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. **Anuário Estatístico da ABRAF 2012 ano base 2011**, Brasília, D. F. Disponível em: <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABRAF12/ABRAF12-BR.pdf>>. Acesso em: 20 jan 2014.

ABRUZZI, R. C.; PIRES, M. R.; DEDAVID, B. A.; KALIL, S. B. Relação das propriedades mecânicas e densidade de postes de madeira de eucalipto com seu estado de deterioração. **Revista Árvore**, Viçosa/MG, v. 36, n. 6, p. 1173-1181, 2012.

ADEL, ABEER M.; ABD EL-WAHAB, ZEINAB H.; IBRAHIM, ATEF A.; AL-SHEMY, MONA T.. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II: Physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 83, n. 2, p. 676–687, 2011.

ÅKERHOLM, M.; HINTERSTOISSER, B.; SALMÉN, L. Characterization of the crystalline structure of cellulose using static and dynamic FT-IR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, [S.l.], v. 339, p. 569–578, 2004.

ALVAREZ, R. S. Removal of copper, chromium and arsenic from preservative-treated wood by chemical extraction-fungal bioleaching. **Waste Management**, [S.l.], v. 29, p. 1885–1891, 2009.

AMEN-CHEN, C.; PAKDEL, H.; ROY, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 79, p. 277-299, 2001.

ARENILLAS, A.; RUBEIRA, F.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. Influence of char structure on reactivity and nitric oxide emissions. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 77, p. 103-109, 2002.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1102-84(2013)**: Standard Test Method for Ash in Wood. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

_____. **ASTM D1106-96(2013)**: Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

_____. **ASTM D1107-96(2013)**: Standard Test Method for Ethanol-Toluene Solubility of Wood. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

REFERÊNCIAS

_____. **ASTM D1108-96(2013)**: Standard Test Method for Dichloromethane Solubles in Wood. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

_____. **ASTM D1762-84(2013)**: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

_____. **ASTM D3172-13**: Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

_____. **ASTM D3173-11**: Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

_____. **ASTM D3174-12**: Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

_____. **ASTM D3175-11**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

_____. **ASTM E870-82(2013)**: Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

_____. **ASTM D7582-12**: Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

_____. **ASTM D5291-10**: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

_____. **ASTM D5373-14e1**: Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

_____. **ASTM D5865-13**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ÁVILA, I.; CRNKOVIC, P. M.; MILIOLI, F. E. Metodologia para o estudo da porosidade de dolomita em ensaio de sulfatação interrompida. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1732-1738, 2010.

BARRETT, E. P.; JOYNER L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of American Chemical Society**, [S.l.], v. 73, p. 373–380.

BASU, P. **Combustion and Gasification in Fluidized Bed**. Taylor & Francis Groups. Boca Raton, Florida, 467 p., 2006.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis**. Burlington: Academic Press, 2010.

REFERÊNCIAS

- BECIDAN, M.; SKREIBERG, O.; HUSTAD, J. E. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 78, p. 207-213, 2007.
- BHATTACHARYA, P.; MUKHERJEE, A. B.; JACKS, G.; NORDQVIST, S. Metal contamination at a wood preservation site: characterization and experimental studies on remediation. **The Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 290, p. 165–180, 2002.
- BIANCHI, O.; CASTEL, C. DAL; OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLIG, É. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria – TGA. **Polímeros**, [S.l.], v. 20, n. especial, p. 395–400, 2010.
- BIANCHI, O.; MARTINS, J. N.; FIORIO, R.; OLIVEIRA, R. V. B.; CANTO, L. B. Changes in activation energy and kinetic mechanism during EVA crosslinking. **Polymer Testing**, [S.l.], v. 30, p.616-624, 2011.
- BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; VOLK, J. Physical, chemical and surface properties of wheat husk, rye husk and soft wood and their polypropylene composites. **Composites Part A**, [S.l.], v. 41, p. 480–488, 2010.
- BRIDGWATER, A. V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 29, p. 285-296, 1996.
- BRIDGWATER, A. V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 51, p. 3-22, 1999.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 91, p. 87-102, 2003.
- BRIDGWATER, A. V. **Biomass Pyrolysis**, International Energy Agency Bioenergy. Rotorua, New Zealand, 20 p., 2007.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, [S.l.], v. 38, p. 68–94, 2012.
- BROETTO, C. C. **Projeto, construção e avaliação de um reator protótipo de leito fluidizado para pirólise de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA)**. 2013. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2013.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Journal of American Chemical Society**, [S.l.], v. 60, p. 309, 1938.
- BULL, D. C., HARLAND, P. W., VALLENCE, C., FORAN, G. J. EXAFS study of chromated cooper arsenate timber preservative in wood. **Journal Wood Science**, [S.l.], v. 46, p. 248-252, 2000.
- BULL, D. C. The chemistry of chromated copper arsenate II. Preservative-wood interactions. **Wood Science and Technology**, [S.l.], v. 34, p. 459-466, 2001.

REFERÊNCIAS

- CAPART, R.; KHEZAMI, L.; BURNHAM, A. K. Assessment of various kinetic models for the pyrolysis of a microgranular cellulose. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 417, p. 79–89, 2004.
- CEN – EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **CEN BT/TF 143**: Organic Contaminants (Tar) in biomass producer gases. CEN, [S.l.], 2005.
- CLAUSEN, C. CCA removal from treated wood using a dual remediation process. **Waste Management & Research**, [S.l.], v. 18, p. 485-488, 2000.
- COOPER, P. A.; UNG, Y. T.; TIMUSK, C. Comparison of empty-cell and full-cell treatment of red-pine and lodgepole-pine pole sections with CCA-peg. **Forest Product Journal**, [S.l.], v. 44, p. 13-18, 1994.
- CORDEIRO, C. S.; DA SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogeneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quimica Nova**, [S.l.], v. 34, p. 477-486, 2011.
- COSTA, A. **Coletânea de Anatomia da Madeira**, Universidade do Estado de Santa Catarina. 42 p. 2001. Disponível em: <<http://www.joinvielle.udesc.br/sbs/professores/arlando/material/APOSTILANATOMIA1.pdf>>. Acesso em: 15 mar 2012.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Particle Technology and Separation Process**. Volume 2. 5ªed. Butterworth Heinemann. 1183 p. 2002.
- CPFL – COMPANHIA PAULISTA DE FORNECIMENTO DE LUZ. Resíduos sólidos gerados pela RGE. Disponível em <http://relatorioanual.cpfl.com.br/relatorioanual/2011/Documentos%20Compartilhados/CPFL_RA11_PORT.pdf>. Acesso em: 20 jan 2014.
- CPFL – COMPANHIA PAULISTA DE FORNECIMENTO DE LUZ. **Padrão Técnico CPFL n.º 1513**. Poste de Eucalipto Preservado, v. 2.3, p. 1-7, 2009.
- CRÉPY, L.; MIRI, V.; JOLY, N.; MARTIN, P.; LEFEBVRE, J.. Effect of side length on structure and thermomechanical properties of fully substituted cellulose fatty esters. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 83, p. 1812–1820, 2011.
- CRIADO, J. M.; MALEK, J.; ORTEGA, A. Applicability of the master plots in kinetic analysis of non-isothermal rate. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 147, p.377-85, 1989.
- CRIADO, J. M. A unified theory for the kinetic analysis of solid state reactions under any thermal pathway. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.l.], v. 72, p. 901-6, 2003.
- CUYPERS, F.; HELSEN, L. Pyrolysis of chromated copper arsenat (CCA) treated wood waste at elevated pressure: Influence of particle size, heating rate, residence time, temperature and pressure. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 92, p. 111–122, 2011.

REFERÊNCIAS

- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. **Energy Fuels**. [S.l.], v.18, p 590–598, 2004.
- D'ALMEIDA, A. L. F. S.; BARRETO, D. W.; CALADO, V.; D'ALMEIDA, J. R. M. Thermal analysis of less common lignocellulose fibers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 91, p. 405–408, 2008.
- DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, n. 50, p. 2782-2801, 2009.
- DOYLE, C. D. Kinetic analysis of thermogravimetric data. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 5, p. 285-292, 1961.
- EL-FATAH, S. A.; GOTO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T. Supercritical fluid extraction of hazardous metals from CCA wood. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 28, p. 21-27, 2004.
- ELYOUNSSI, K.; COLLARD, F. X.; MATEKE, J. N.; BLIN, J. Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: A thermogravimetric study. **Fuel**, v. 92, p. 161-167, 2012.
- ERCEG, M.; KOVACIC, T.; KLARIC, I. Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/aliphatic-aromatic copolyester blends. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 90, p. 86-94, 2005.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.
- FIORIO, R. **Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo POSS via extrusão reativa**. 2011. 115 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais)–Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, [S.l.], v. 70, p. 487-523, 1966.
- FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; NETO, C. P.; BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. Controlled Heterogeneous Modification of cellulose fibers with fatty acids: Effect of reaction conditions on the extent of esterification and fiber properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 100, p. 1093–1102, 2006.
- FU, P.; YI, W.; BAI, X.; LI, Z.; HU, S.; XIANG, J. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 102, p. 8211–8219, 2011.
- FU, P.; HU, S.; XIANG, J.; SUN, L.; SU, S.; WANG, J. Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 98, p. 177-183, 2012.

REFERÊNCIAS

- GALVÃO, A. P. M.; MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOS, P. P. **Processos práticos para preservar a madeira**. Colombo: Embrapa Floresta (Documentos 96). 49p. 2004.
- GANDINI, A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. **Macromolecules**, [S.l.], v. 41, p. 9491–9504, 2008.
- GOMES, J. J. **Influência de variáveis de processo nas propriedades mecânicas dos compósitos PEAD/Pinus e PEAD/Algarobeira**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)–Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2008.
- GUERRERO, M.; RUIZ, M. P.; ALZUETA, M. U.; BILBAO, R.; MILLERA, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 74, p. 307–314, 2005.
- GÜNAY, K. A.; THEATO, P.; KLOK, H.-A. Standing on the shoulders of Hermann Staudinger: Post-polymerization modification from past to presente. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 51, n. 1, p. 1–28, 2013.
- GUO, R.; YANG, J.; LIU, D.; LIU, Z. Transformation behavior of trace elements during coal pyrolysis. **Fuel Processing Technology**. [S.l.], v.77-78, p. 137-143, 2002.
- GUO, X.; WANG, S.; WANG, K.; LIU, Q.; LUO, Z. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, [S.l.], v. 38, p. 42–46, 2010.
- GURGEL, L. V. A. **Hidrólise ácida de bagaço de cana-de-açúcar: estudo cinético de sacarificação de celulose para produção de etanol**. 2010. 291 f. Tese (Doutorado em Ciências)–Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- HAN, Y.; BOATENG, A. A.; QI, P. X.; LIMA, I. M.; CHANG, J. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 118, p. 196–204, 2013.
- HELSEN, L.; BULCK, E. V.; HERY, J. S. Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis. **Waste Management**, [S.l.], v. 18, p. 571–578, 1998.
- HELSEN, L.; BULCK, E. V.; MULLENS, S.; MULLENS, J. Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood: thermogravimetric analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 52, p. 65-86, 1999.
- HELSEN, L.; BULCK, E. V. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 53, p. 51-79, 2000.
- HELSEN, L.; BULCK, E.; BAEL, M. K.; MULLENS, J. Arsenic release during pyrolysis of CCA treated wood waste: current state of knowledge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 68-69, p. 613-633, 2003.

REFERÊNCIAS

- HELSEN, L.; BULCK, E. Review of disposal Technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated Wood waste, with detailed and analyses of thermochemical conversion processes. **Environmetal Pollution**, [S.l.], v. 134, p. 301–314, 2005.
- HELSEN, L. The Chartherm process, what's in the name? **Waste Management**, [S.l.], v. 29, p. 1649–1657, 2009.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 4044-4098, 2006.
- HULT, E.-L.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T. Cellulose fibril aggregation – an inherent property of kraft pulps. **Polymer**, [S.l.], v. 42, p. 3309-3314, 2001.
- HULT, E.-L.; IVERSEN, T.; SUGIYAMA, J. Characterization of the supermolecular structure of cellulose in wood pulp fibers. **Cellulose**, [S.l.], v. 10, p. 103-110, 2003.
- IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO S/A (Ed.). **Celulose e papel**: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A, 1988, 559 p., v. 1.
- ISHIDA, Y.; GOTO, K.; YOKOI, H.; TSUGE, S.; OHTANI, H.; SONODA, T.; ONA, T. Direct analysis of phenolic extractives in wood by thermochemolysis-gas chromatography in the presence of tetrabutylammonium hydroxide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 78, p. 200-206, 2007.
- JADHAV, R. A.; FAN, L.-S. Capture of Gas-Phase Arsenic Oxide by Lime: Kinetic and Mechanistic Studies. **Environmental Science & Technology**, [S.l.], v. 35, p. 794–799, 2001.
- JANDURA, P.; RIEDL, B.; KOKTA, B. V. Thermal degradation behavior of cellulose fibers partially esterified with some long chain organic acids. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 70, p. 387-394, 2000.
- JANIN, A.; BLAIS, J.; MERCIER, G.; DROGUI, P. Optimization of a chemical leaching process for decontamination of CCA-treated wood. **Journal of hazardous materials**, [S.l.], v. 169, p. 136-45, 2009.
- JANIN, A.; COUDERT, L.; RICHE, P.; MERCIER, G.; COOPER, P.; BLAIS, J. F. Application of a CCA-treated wood waste decontamination process to other copper-based preservative-treated wood after disposal. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 186, p. 1880–1887, 2011.
- KAKITANI, T.; HATA, T.; KAJIMOTO, T.; IMAMURA, Y. Two possible pathways for the release of arsenic during pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v.113, p. 247–252, 2004.
- KAKITANI, T.; HATA, T.; KAJIMOTO, T.; IMAMURA, Y. Designing a purification process for chromium-, copper- and arsenic- contaminated wood. **Waste Management**, v. 26, p. 453-458, 2006.

REFERÊNCIAS

- KAKITANI, T.; HATA, T.; KAJIMOTO, T.; KOYANAKA, H.; IMAMURA, Y. Characteristics of a bioxalate chelanting extraction process for removal of chromium, copper and arsenic from treated wood. **Journal of Environmental Management**, [S.l.], v. 90, p. 1918–1923, 2009.
- KARTAL, S. N. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction. **Waste Management**, v. 23, p. 537–546, 2003.
- KARTAL, S. N.; HWANG, W. J.; IMAMURA, Y. Evaluation of effect of leaching medium on the release of copper, chromium, and arsenic from treated wood. **Building and Environment**, v. 42, p. 1188–1193, 2007.
- KAZI, F. K. M.; COOPER, P. A. Method to recover and reuse chromated copper arsenate wood preservative from spent treated wood. **Waste Management**, v. 26, p. 182–288, 2006.
- KERCHER, A. K.; NAGLE, D. C. TGA modeling of the thermal decomposition of CCA treated lumber waste. **Wood Science and Technology**, v. 35, p. 325–341, 2001.
- KIM, H.-S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 451, p. 181–188, 2006.
- KIM, J.-Y.; KIM, T.-S.; EOM, I.; KANG, S.; CHO, T.; CHOI, I.; CHOI, J. Characterization of pyrolytic products obtained from fast pyrolysis of chromate copper arsenate (CCA)- and alkaline copper quaternary compounds (ACQ)-treated wood biomasses. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 227–228, p. 445–452, 2012.
- KIM, K. H.; KIM, T. S.; LEE, S. M.; CHOI, D.; YEO, H.; CHOI, I. G.; CHOI, J. W. Comparison of physicochemical features of biooils and biochars produced from various woody biomasses by fast pyrolysis. **Renewable Energy**, [S.l.], v. 50, p. 188–195, 2013.
- KINATA, S. E.; LOUBAR, K.; BOUSLAMTI, A.; BELLONCLE, C.; TAZEROUT, M. Influence of impregnation method on metal retention of CCB-treated wood in slow pyrolysis process. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 233–234, p. 172–176, 2012.
- KINATA, S. E.; LOUBAR, K.; PARASCHIV, M.; BOUSLAMTI, A.; BELLONCLE, C.; TAZEROUT, M. Slow pyrolysis of CCB-treated wood for energy recovery: Influence of chromium, copper and boron on pyrolysis process and optimization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 104, p. 210–217, 2013.
- KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 29, p. 1702–1706, 1957.
- KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, [S.l.], v. 57, p. 217, 1956.

REFERÊNCIAS

- KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewand te Chemie International Edition**, [S.l.], v. 44, p. 3358–3393, 2005.
- KO, C.H.; CHEN, P.J.; CHEN, S.H.; CHANG, F.C.; LIN, F.C.; CHEN, K.K. Extraction of chromium, copper, and arsenic from CCA-treated wood using biodegradable chelating agents. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1528–1531, 2010.
- KOO, W.; JUNG, S.; KIM, J. Production of bio-oil with low contents of copper and chlorine by fast pyrolysis of alkaline copper quaternary-treated wood in a fluidized bed reactor. **Energy**, [S.l.], v. 68, p. 555-561, 2014.
- KUMAR, G.; PANDA, A. K.; SINGH, R. K. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, [S.l.], v. 38, p. 162–167, 2010.
- KUO, J.-H.; LIN, C.-L.; WEY, M.-Y. Effect of particle agglomeration on heavy metals adsorption by Al- and Ca-based sorbents during fluidized bed incineration. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 92, p. 2089–2098, 2011.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. Tradução da 3ª edição americana. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2011.
- LIU, Z.-S.; PENG, T.-H.; LIN, C.-L. Impact of CaO and CaCO₃ addition on agglomeration/defluidization and heavy metal emission during waste combustion in fluidized-bed. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 118, p. 171–179, 2014.
- LOBÃO, M. S.; LÚCIA, R. M. D.; MOREIRA, M. S. S.; GOMES, A. Caracterização das propriedades físico-mecânicas da madeira de eucalipto com diferentes densidades. **Revista da Árvore**, Viçosa/MG, v. 28, n. 6, p. 889-894, 2004.
- MAGALHÃES, W. L. E.; PEREIRA, J. C. D. **Métodos de substituição de seiva para preparação de mourões**. Colombo: EMBRAPA. (Comunicado técnico, 97), 2003.
- MAMLEEV, V.; BOURBIGOT, S.; YVON, J. Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The main step of mass loss. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 80, p. 151-165, 2007.
- MARTINI, P. R. R. **Conversão Pirolítica de Bagaço Residual da Indústria de Suco de Laranja e Caracterização Química dos Produtos**. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2009.
- MARTINS, A.; DINIZ, J.; STAHL, J. A.; CARDOSO, A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. **Química Nova**, [S.l.], v.30, n.º. 4, p. 873-878, 2007.
- MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. **A degradação da Madeira e a sua Preservação**. Instituto Brasileiro de Pesquisa Florestal, Brasília, 1988.

REFERÊNCIAS

- MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the decomposition and thermal behavior of extractive components of *Robibia pseudoacacia*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 79, p. 61–70, 2007.
- MILTON, F. **The preservation of wood**. A self study manual for wood treaters. College of Natural Resources, University of Minnesota, 1995. 102 p.
- MOGHADDAM, A. H.; MULLIGAN, C. N. Leaching of heavy metals from chromated copper arsenate (CCA) treated wood after disposal. **Waste Management**, [S.l.], v. 28, p. 628-637, 2008.
- MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. de. Análise da madeira de *Pinus oocarpa* Parte I – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 461–470, 2005.
- MORTARI, D. A.; CRNKOVIC, P. M.; ÁVILA, I.; MILIOLI, F. E. Interpretação do mecanismo de difusão no processo gás-sólido da reação de dessulfurização. **Química Nova**, [S.l.], v. 33, n. 9, p. 1887-1891, 2010.
- MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; GOLDBERG, N. M.; LIMA, I. M.; LAIRD, D. A.; HICKS, K. B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, [S.l.], v. 34, p. 67-74, 2010.
- OLIVEIRA, R. M. de. **Utilização de técnicas de caracterização de superfícies em madeiras tratadas termicamente**. 2009. 123 f. Tese (Doutorado em Ciências)–Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- ONAY, O.; BEIS, S. H.; KOÇKAR, Ö. M. Fast pyrolysis of rape seed in a well-swept fixed-bed reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 59, p. 995-1007, 2001.
- ONAY, O.; KOÇKAR, O. M. Slow, fast and flash pyrolysis of rapeseed. **Renewable Energy**, [S.l.], n. 28, p. 2417-2433, 2003.
- ONAY, O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 88, p. 523–531, 2007.
- O’SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, [S.l.], v. 4, p. 173–207, 1997.
- OUAJAI, S.; SHANKS, R. A. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 89, p. 327-335, 2005.
- OZAWA, T. A. New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [S.l.], v. 38, p. 1881-1886, 1965.
- _____. A New Method of Quantitative Differential Thermal Analysis. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, [S.l.], v. 39, p. 2071-, 1966.

REFERÊNCIAS

- PAES, J. B.; MORESCHI, J. C.; LELLES, J. G. Avaliação do tratamento preservativo em moirões de *Eucalyptus viminalis* Lab. e de bracatinga (*Mimosa scabrella* Benth.) pelos métodos de substituição de seiva. **Ciência Florestal** (Santa Maria), v. 15, p. 75-86, 2005.
- PAN, H.; HSE, C. Y.; GAMBRELL, R.; SHUPE, T. F. Fractionation of heavy metals in liquefied chromated copper arsenate (CCA)-treated wood sludge using a modified BCR-sequential extraction procedure. **Chemosphere**, [S.l.], v. 77, p. 201-206 2009.
- PANDEY, K. K. A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photo-degradation of wood. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 87, p. 375–379, 2005.
- PATERSON, W. L. Computation of the exponential trap population integral of glow curve theory. **Journal of Computational Physics**, [S.l.], v. 7, p.187-90, 1971.
- PEDERSEN, A. J.; KRISTENSEN, I. V.; OTTOSEN, L. M.; RIBEIRO, A. B.; VILLUMSEN, A. Electrodialytic remediation of CCA-treated waste wood in pilot scale. **Engineering Geology**, [S.l.], v. 77, p. 331-338, 2005.
- PEREIRA, L. S.; FERREIRA, G. E. A indústria da cal no Brasil. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17, 2009, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2009, p. 178-184.
- PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; CRIADO, J. M. The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral. **Journal of Thermal Analysis**, [S.l.], v. 60, p. 909-915, 2000.
- PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers handbook**. Ed. 7. Editora McGraw-Hill, 1997.
- PIZZI, A. The chemistry and kinetic behavior of Cu-Cr-As/B wood preservatives. IV. Fixation of CCA to wood. *Journal of Polymer Science*. **Polymer Chemistry Edition**, [S.l.], v. 20, p. 739-764, 1982.
- PIZZI, A., OROVAN, E., SINGMIN, M., JANSEN, A., VOGEL, M.V. Experimental variation in the distribution of CCA preservative in the lignin and holocellulose as a function of treating conditions (temperature, concentration, pH, species, and time). *Holzforsch. Holzverw*, v. 36, p. 67–77, 1984.
- POLETTI, M. **Obtenção e caracterização de compósitos preparados com poliestireno expandido reciclado e pó de madeira**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado em Materiais)–Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2009.
- POLETTI, M.; DETTENBORN, J.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**, [S.l.], v. 13, p. 375–379, 2010.
- POLETTI, M.; PISTOR, V.; ZENI, M.; ZATTERA, A. J. Crystalline properties and decomposition kinetics of cellulose fibers in wood pulp obtained by two pulping processes. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 96, n. 4, p. 679–685, 2011.

REFERÊNCIAS

- POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Kinetics and degradation mechanisms. **Bioresource Technology**, [S.l.], 2012.
- POPESCU, C.-M. SINGUREL, G.; POPESCU, M.-C.; VASILE, C.; ARGYROPOULOS, D. S.; WILLFÖR, S. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 77, p. 851–857, 2009.
- POPESCU, C.-M.; LARSSON, P. T.; OLARU, N.; VASILE, C. Spectroscopic study of acetylated kraft pulp fibers. **Carbohydrate Polymers**, [S.l.], v. 88, p. 530-536, 2012.
- POPESCU, M.-C.; POPESCU, C.-M.; LISA, G.; SAKATA, Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. **Journal of Molecular Structure**, [S.l.], v. 988, p. 65–72, 2011.
- RADIVOJEVIC, S.; COOPER, P. A. The effects of wood species and treatment retention on kinetics of CCA-C fixation reactions. **Wood Science and Technology**, [S.l.], v. 44, p. 269-282, 2010.
- RGE – Rio Grande Energia. Disponível em: <<http://www.rge-rs.com.br>>. Acesso em: 02 mar 2014.
- RIEGEL, I.; MOURA, A. B. D.; DAL, F.; MORISSO, P.; MELLO, F. S.; IZABEL, R. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 32, p. 533-543, 2008.
- RIGO DA SILVA, C. A. **Desenvolvimento e aplicação de uma metodologia para a caracterização e análise estrutural de concretos de cimento Portland**. 410 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) –Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1998.
- RODOLFO JÚNIOR, A. **Estudo da processabilidade e das propriedades de PVC reforçado com resíduos de Pinus**. 2005. 222 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia)–Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ROWEL, R. M. (Ed.). **Wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 473 p.
- SALVADOR, C. Enhancement of CaO for CO₂ capture in an FBC environment. **Journal of Chemical Engineering**, [S.l.], v. 96, p. 187–195, 2003.
- SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. de. **Rochas e minerais industriais**. Capítulo 16 – Calcário e Dolomito. 2 Ed. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM): Rio de Janeiro, p. 363-391, 2005.
- SANTINI, E. J. **Biodeterioração e Preservação da Madeira**. Universidade Federal de Santa Maria/CEPEF/FATEC, 1988.

REFERÊNCIAS

- SENUN, G. I.; YANG, K. T. [Artigo]. **Journal of Thermal Analysis**, [S.l.], v. 11, p. 445-7, 1977.
- SHEBANI, A. N.; REENEN, A. J. van; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 471, p. 43–50, 2008.
- _____. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood – LLDPE composites. **Thermochimica Acta**, [S.l.], v. 481, p. 52–56, 2009.
- SIAU, J. F. **Wood: influence of moisture on physical properties**. Virginia: Polytech. Inst. Dep. of Wood Science and Forest Product, 227p. 1995.
- SILVA, J. C. Madeira Preservada – Impactos Ambientais. **Revista da Madeira**, v. 100, nov. 2006.
- SILVÉRIO, F. O. BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, n. 6, p. 1009–1016, 2006.
- SLEET, H. A.; HEASMAN, L.; QUEVAUVILLER, P. H. Harmonization of Leaching/Extraction tests. **Studies in Environmental Science**, [S.l.], v. 70, p. 281-292, 1997.
- SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, [S.l.], v.97, p. 491-491, 2012.
- SOLO-GABRIELE, H. M.; TOWNSEND, T. G.; MESSICK, B.; CALITU, V. Characteristics of chromated copper arsenate-treated wood ash. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 89, p. 213–232, 2002.
- SONG, J.; DUBEY, B.; JANG, Y. C.; TOWNSEND, T.; SOLO-GABRIELE, H. Implication of chromium speciation on disposal of discarded CCA-treated wood. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, p. 280–288, 2006.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUNCH, S. R. **Fundamentals of analytical chemistry**, 9th. Belmont: Brooks/Cole, 2014.
- STERLING, R. O.; HELBLE, J. J. Reaction of arsenic vapor species with fly ash compounds: kinetics and speciation of the reaction with calcium silicates. **Chemosphere**, [S.l.], v. 51, p. 1111–1119, 2003.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 204 cm-97** (Reapproved 2007): Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta, 1997.
- _____. **T 222 OM-02**: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta, 2002.
- _____. **T 211 OM-02**: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C. Atlanta, 2002.

REFERÊNCIAS

- _____. **T 264cm-07**: Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta, 2007.
- _____. **T 257 cm-12**: Sampling and preparing wood for analysis. Atlanta, 2012.
- TELMO, C.; LOUSADA, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. **Biomass & Bioenergy**, [S.l.], v. 35, p. 1663–1667, 2011.
- TIPTIPAKORN, S. DAMRONGSAKKUL, S.; ANDO, S.; HEMVICHIAN, K.; RIMDUSIT, S. Thermal degradation behaviors of polybenzoxazine and silicon-containing polyimide blends. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 92, p. 1265–1278, 2007.
- US-EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **USEPA 3050B**: Acid digestion of sediments, sludges and soils. [S.l.], 1996.
- _____. **USEPA 6010C**. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. [S.l.], 1996.
- VIDAURRE, G.; VITAL, B. R.; SILVA, J. de C.; OLIVEIRA, J. T. S. Madeira serrada de eucalipto. **Revista da Madeira**, Curitiba, n.102, p. 8-12, jan. 2007.
- VUYYURU, K. R., STRASSER, P. Oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous and electrochemical catalysis. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 195, p. 144–154, 2012.
- WANG, D.; XIAO, R.; ZHANG, H.; HE, G. Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v.89, p. 171–177, 2010.
- WANG, H.; YANG, J.; LONG, S.; WANG, X.; YANG, Z.; LI, G. Studies on the thermal degradation of poly (phenylene sulfide sulfone). **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 83, p. 229–235, 2004.
- WANG, J.; TOMITA, A. A Chemistry on the Volatility of Some Trace Elements during Coal Combustion and Pyrolysis. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 17, p. 954–960, 2003.
- WEI, L.; XU, S.; ZHANG, L.; ZHANG, H.; LIU, C.; ZHU, H.; LIU, S. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 87, p. 863–871, 2006.
- WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. The influence of temperature and heating rate in the slow pyrolysis of biomass. **Renewable Energy**, [S.l.], v. 7, n. 3, p. 233-250, 1996.
- WITTOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. **Ceramics International**, [S.l.], v. 37, n. 8, p. 3291-3298, 2011.
- WRIGHT, M. M.; SATRIO, J. A.; BROWN, R. C. DAUGAARD, D. E.; HSU, D. D. **Techno-Economic Analysis of Biomass Fast Pyrolysis to Transportation Fuels**, National Renewable Energy Laboratory. Colorado, 2010.

REFERÊNCIAS

YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 93, p. 90-98, 2008.

YOKOI, H.; NAKASE, T.; GOTO, K.; ISHIDA, Y.; OHTANI, H.; TSUGE, S.; SONODA, T.; ONA, T. Rapid characterization of wood extractives in wood by thermal desorption-gas chromatography in the presence of tetra methyl ammonium acetate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 67, p.191–200, 2003.

ZHAO, B.; ZHANG, X.; CHEN, L.; SUN, L.; SI, H.; CHEN, G. High quality fuel gas from biomass pyrolysis with calcium oxide. **Bioresource Technology**, [S.l.], v. 156, p. 78–83, 2014.

ZOLEZZI, M.; NICOLELLA, C.; FERRARA, S.; IACOBUCCI, C.; ROVATTI, M. Conventional and fast pyrolysis of automobile shredder residues (ASR). **Waste Management**, [S.l.], n. 24, p. 691–699, 2004.