

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

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE MADEIRA
TRATADA COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO (CCA)
PARA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

Michele Leoratto Botomé

Caxias do Sul, 2016.

Michele Leoratto Botomé

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE MADEIRA
TRATADA COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO (CCA)
PARA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)**

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 pelo Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz.

Caxias do Sul, 2016.

B749p Botomé, Michele Leoratto

Produção de carvão ativado a partir de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (cca) para adsorção de dióxido de carbono (co2) / Michele Leoratto Botomé. – 2016.

68 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2016.

Orientação: Marcelo Godinho.

Coorientação: Robinson Carlos Dudley Cruz.

1. Madeira tratada com CCA. 2. Pirólise. 3. Carvão ativado. 4. Adsorção de CO2. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Cruz, Robinson Carlos Dudley, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UCS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Michele Leoratto Botomé

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE MADEIRA
TRATADA COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO (CCA)
PARA ADSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)**

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 pelo Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz.

Orientador: _____
Prof. Dr. Marcelo Godinho

Co-Orientador: _____
Prof. Dr. Robinson Carlos Dudley Cruz

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Carlos Roberto Altafini
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Ing. Antônio Cezar Faria Vilela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que me apoiaram e incentivaram durante este período de realização do Mestrado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Godinho, pela ajuda, dedicação e confiança depositada para a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Robinson Cruz, pela ajuda e apoio.

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

Aos Me. Daniela De Conto, Glaiton Tuzzin e Janaína Junges pela ajuda e incentivo.

Aos bolsistas de iniciação científica Christian Manera e Lucas Fabiano de Matos pela dedicação.

À Doutoranda Daniele Perondi, obrigada pelos conselhos e pelo verdadeiro incentivo.

À Dra. Patrícia Poletto pela imensa ajuda. Serei eternamente grata pelo apoio e incentivo.

Às funcionárias da UCS Julcimára Santos Rossi e Jocelei Duarte.

Aos meus pais Atilio Francisco Leoratto e Maria Luiza Leoratto por sempre acreditarem em minhas buscas.

Ao meu marido Fabio Luis Botomé, pelo imenso apoio e incentivo. Agradeço por sempre acreditar em mim, mesmo nos momentos que até eu duvidei.

TRABALHOS REALIZADOS

ORIENTAÇÕES

Lucas Fabiano de Matos. Geração energética a partir da conservação termoquímica de madeira tratada com CCA. 2014/2015. Bolsista de Iniciação Científica (BIC-UCS/PGEPROTEC). Graduando em Engenharia Química - Universidade de Caxias do Sul. Co-orientadora: Michele Leoratto Botomé.

TRABALHOS EM CONGRESSO

Lucas de Matos, Michele Botomé, Marcelo Godinho. Valorização de resíduos do setor elétrico (Madeira tratada com CCA). **IN:** Encontro de Jovens Pesquisadores, 2015, Caxias do Sul. Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET).

Michele Leoratto Botomé, Janaína Junges, Marcelo Godinho. Conversão termoquímica de madeira tratada com CCA em reator em leito fixo. **IN:** Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, 8, 2015, Aracaju.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	
LISTA DE QUADROS	
LISTA DE FIGURAS	
RESUMO	
ABSTRACT	
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO TEÓRICA	4
3.1 MADEIRA	4
3.1.1 Composição da madeira	5
3.1.2 Resíduos de madeira tratada com CCA	8
3.2 PIRÓLISE.....	9
3.3 CARVÃO ATIVADO	12
3.4 ADSORÇÃO DE CO ₂ POR CARVÃO ATIVADO	16
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 MATERIAIS	21
4.2 MÉTODOS.....	23
4.2.1 Preparação das amostras	23
4.2.2 Análise Imediata	24
4.2.3 Análise Elementar	24
4.2.4 Análise do poder calorífico superior (PCS) das amostras sólidas e do gás combustível	24
4.2.5 Análise termogravimétrica	25
4.2.6 Análise cromatográfica dos gases	26
4.2.7 Análise de caracterização da área superficial	26
4.2.8 Metodologia dos ensaios para a produção de carvão ativado	27
4.2.8.1 Pirólise	29
4.2.8.2 Análise de concentração de metais	32
4.2.8.3 Impregnação de H ₃ PO ₄	34
4.2.8.4 Ativação física	35

4.2.9 Adsorção de CO₂	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA TRATADA COM CCA.....	38
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	39
5.3 CONCENTRAÇÃO DE METAIS	41
5.4 PRODUTOS DA PIRÓLISE DA MADEIRA TRATADA COM CCA.....	43
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE	44
5.5.1 Char	44
5.5.2 Gás combustível	45
5.6 PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO CARVÃO ATIVADO	49
5.7 ADSORÇÃO DE CO ₂	55
6 CONCLUSÕES	58
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	60
REFERÊNCIAS	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características dos principais tipos de pirólise (adaptado de BASU, 2010)	10
Tabela 2. Valores de poder calorífico superior para compostos presentes no gás proveniente da pirólise (adaptado de PERES <i>et al.</i> , 2013)	25
Tabela 3. Métodos cromatográficos utilizados para a detecção e quantificação dos gases.....	26
Tabela 4. Composição e nomenclatura das amostras utilizadas nos experimentos de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo.....	27
Tabela 5. Temperaturas e tempos de reação referentes às coletas de gás durante a pirólise...	32
Tabela 6. Razões de impregnação de ácido no <i>char</i>	34
Tabela 7. Nomenclatura adotada para as amostras de carvão ativado.....	36
Tabela 8. Caracterização das amostras de madeira tratada com CCA	38
Tabela 9. Poder calorífico superior das amostras da madeira tratada com CCA analisado experimentalmente e calculado pelas correlações 6 a 9	39
Tabela 10. Concentração específica de metais nas amostras de madeira tratada com CCA ...	41
Tabela 11. Concentração específica de metais (Cu/Cr/As) e rendimento de <i>char</i>	41
Tabela 12. Massa de metais nas diferentes correntes do processo integral de pirólise da madeira tratada com CCA	42
Tabela 13. Concentração de metais nas fases vapor e particulada	42
Tabela 14. Rendimento dos produtos da pirólise de madeira.....	43
Tabela 15. Caracterização do <i>char</i> produzido nos ensaios de pirólise de madeira tratada com CCA em reator de leito fixo	44
Tabela 16. Concentração específica média de metais no <i>char</i> obtido a partir das pirólises de diferentes amostras (A3 e A23)	45
Tabela 17. Desempenho geral das amostras de carvão ativado.....	55

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Nomenclatura e sigla das amostras de madeira tratada com CCA.....	23
--	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Seção transversal do tronco de uma árvore e sua estrutura global (Basu, 2010).....	4
Figura 2. Estrutura química da celulose (Mohan <i>et al.</i> , 2006)	5
Figura 3. Principais componentes da hemicelulose (Mohan <i>et al.</i> , 2006).....	6
Figura 4. Estrutura química da lignina presente em uma espécie folhosa (<i>hardwood</i>) (Mohan <i>et al.</i> , 2006).....	7
Figura 5. Representação esquemática da estrutura química do <i>char</i> proveniente da pirólise (Du <i>et al.</i> , 2014).....	11
Figura 6. Diferentes tipos de poros: (T) poro de transporte; (A) poro aberto; (F) poro fechado; (G) poro tipo gaiola (Gregg; Sing, 1982)	12
Figura 7. Principais isotermas de adsorção (Rocha, 2006)	17
Figura 8. Nomenclatura das 11 frações do poste.....	21
Figura 9. Seções do poste de madeira tratada com CCA	22
Figura 10. Fluxograma de obtenção das amostras a partir do poste tratado com CCA	22
Figura 11. Fluxograma do processo de preparação das amostras individuais de madeira tratada com CCA	24
Figura 12. Fluxograma dos experimentos desenvolvidos para a produção do carvão ativado.....	28
Figura 13. Distribuição granulométrica das amostras (A23/A3) utilizadas nos ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA.....	29
Figura 14. Reator de leito fixo para pirólise da madeira tratada com CCA	30
Figura 15. Reator tubular.....	30
Figura 16. Borbulhador de vidro borossilicato	31
Figura 17. Coletor (<i>trap</i>) utilizado para a coleta de gases não condensáveis.....	32
Figura 18. Representação do processo de filtração à vácuo do <i>char</i> impregnado de H ₃ PO ₄	35
Figura 19. Reator de leito fixo para ativação do <i>char</i> proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA	35
Figura 20. Componentes presentes no interior do reator de leito fixo	36
Figura 21. Comportamento da decomposição térmica da madeira tratada com CCA	40
Figura 22. Influência da temperatura e do tempo de isoterma (700 °C) sobre a concentração (em base livre de N ₂) dos gases não condensáveis: (a/b) concentração molar (vol %); (c/d) concentração mássica (m.m ⁻¹ %).....	46

Figura 23. Produção de gases não condensáveis: (a) à diferentes temperaturas; (b) à diferentes tempos de isoterma (700 °C)	48
Figura 24. Efeito da temperatura sobre o poder calorífico superior do gás combustível gerado nos ensaios de pirólise	49
Figura 25. Influência do tempo e da temperatura de ativação sobre a área superficial (S_{BET}) do carvão ativado impregnado com H_3PO_4 na razão 2:1	50
Figura 26. Relação entre tempo de isoterma, temperatura e respectivos rendimentos de carvão ativado impregnado com H_3PO_4 na razão 2:1	50
Figura 27. Relação entre a área superficial e o rendimento de carvão ativado impregnado com H_3PO_4 na razão 2:1	51
Figura 28. Efeito do tempo de isoterma e temperatura sobre o volume de microporos (0,3-1 nm) presentes no carvão ativado impregnado com H_3PO_4 na razão 2:1	51
Figura 29. Relação entre área superficial e volume de microporos: (a) diâmetro médio do poro de 1 a 2 nm; (b) diâmetro médio do poro de 0,3 a 1 nm.....	52
Figura 30. Relação entre área superficial e razão de impregnação de H_3PO_4 no carvão ativado à 900 °C e isoterma de 240 minutos	52
Figura 31. Efeito da razão de impregnação de H_3PO_4 sobre o volume de microporos (0,3-1 nm)	53
Figura 32. Isotermas de adsorção de diferentes amostras de carvão ativado	54
Figura 33. Capacidade de adsorção de CO_2 de diferentes amostras de carvão ativado	56
Figura 34. Ciclos de adsorção/dessorção de CO_2 da amostra de carvão ativado produzido a partir da madeira tratada com CCA (C23(2:1)900/240).....	57

RESUMO

O arseniato de cobre cromatado (CCA) é um dos preservantes mais utilizados em postes de madeira de redes de distribuição de energia elétrica, devido a sua elevada eficiência na preservação da madeira. Os postes de madeira tratada com CCA devem ter uma destinação final adequada, para evitar impactos ao meio ambiente, devido à presença dos metais. A conversão termoquímica (pirólise) pode ser uma alternativa para a destinação final desse resíduo. Neste trabalho, postes de madeira utilizados por 20 anos na rede de distribuição de energia elétrica do Estado do Rio Grande do Sul, fornecidos pela Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL), foram seccionados e medida sua concentração de metais. As 2 frações mais internas do poste (ao longo do seu raio) apresentaram menores concentrações de metal (4,00 mg.kg⁻¹ de cobre, 4,19 mg.kg⁻¹ de cromo e 4,72 mg.kg⁻¹ de arsênio) e foram utilizadas para os ensaios de conversão termoquímica (pirólise). As frações sólida, líquida e gasosa foram quantificadas e caracterizadas. O elevado teor de matéria volátil (83,53%, m.m⁻¹ para A23 e 83,23%, m.m⁻¹ para A3) e baixo teor de cinzas (0,62%, m.m⁻¹ para A23 e 0,61 %, m.m⁻¹ para A3) tornam as amostras de madeira tratada com CCA, uma matéria-prima atrativa para o processo termoquímico. O processo de pirólise foi conduzido na ausência de oxigênio à temperatura de 700 °C, minimizando a liberação de metais e apresentando os seguintes rendimentos: *char* (25,3^{±1.1}%, m.m⁻¹); óleo pirolítico (44,2^{±0.6}%, m.m⁻¹); gás combustível (30,6^{±1.7}%, m.m⁻¹). A concentração máxima de gases não condensáveis (77% vol) provenientes da pirólise de madeira tratada com CCA, bem como o máximo valor de poder calorífico superior do gás combustível (15,32 MJ.Nm⁻³), foram observados na temperatura de 500 °C. Com o incremento de temperatura (700 °C) houve uma redução da produção de gases não condensáveis (14% vol), bem como do poder calorífico superior do gás combustível (14,16 MJ.Nm⁻³). Entretanto, com o aumento da temperatura foi observado um aumento da concentração de H₂ nos gases não condensáveis. Foi observado que mais de 68% (em massa) dos metais ficam retidos no *char*, os quais permanecem estáveis à lixiviação, permitindo a utilização segura do *char* para a obtenção de carvão ativado. O gás gerado apresentou razão molar H₂/CO de 6 a 8, favorável à redução de óxidos de ferro em processos de redução da indústria siderúrgica. O *char* produzido no processo de pirólise foi impregnado com H₃PO₄ e ativado fisicamente na presença de CO₂, a temperaturas de 800 e 900 °C, para a produção de carvão ativado. A temperatura de 900 °C, isoterma de 240 min e razão de impregnação de H₃PO₄ de 1:1 foram responsáveis pela formação de um carvão ativado com elevada área superficial (1324 m².g⁻¹). Com o aumento do tempo de isoterma de 60 a 240 min (900 °C / Impregnação H₃PO₄ Razão 2:1) verificou-se o incremento do volume de microporos de diâmetro de 0,3 a 1 nm (0,159 a 0,209 cm³.g⁻¹). O carvão ativado produzido foi avaliado quanto a capacidade de adsorção de CO₂ a pressão atmosférica e temperatura de 25 °C. Os resultados indicaram que as amostras de carvão ativado obtidos da madeira tratada com CCA apresentaram elevada capacidade de adsorção de CO₂ variando entre 69 a 83 mg.g⁻¹. A presença de metais (Cr/Cu) no carvão ativado pode ter contribuído para o aumento da adsorção de CO₂.

Palavras-chave: madeira tratada com CCA, pirólise, carvão ativado, adsorção de CO₂.

ABSTRACT

Chromated copper arsenate (CCA) is the most used preservative in wooden poles of electricity distribution network, due to its high efficiency in the wood preservation. The CCA-treated wooden poles may be properly disposed to avoid damage to the environment due to the metals. The thermochemical process (pyrolysis) can be an alternative to the disposal of this waste. In this work, CCA-treated wooden poles, in service for 20 years in the electricity distribution network in Rio Grande do Sul, provided by Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL), were fractionated and the metal concentration was measured. The samples of the internal sapwood and heartwood presented low metal concentrations (4.00 mg.kg⁻¹ of copper, 4.19 mg.kg⁻¹ of chromium and 4.72 mg.kg⁻¹ of arsenic) and were subject to the pyrolysis. The solid, liquid and gaseous fractions were measured and characterized. The high content of volatile matter (83.53 wt.% to A23 and 83.23 wt.% to A3) and low ash content (0.62 wt.% to A23 and 0.61 wt.% to A3) make the samples of CCA- treated wood an attractive raw material for thermochemical process. The pyrolysis process was conducted in the absence of oxygen at 700 °C to minimize the metal release and presenting mass fractions with the following yields: char (25.3^{±1.1} wt.%), pyrolytic oil (44,2^{±0.6} wt.%) and gas fuel (30.6^{±1.7} wt.%). The maximum concentration of non-condensable gas (77 vol%) from the pyrolysis of CCA-treated wood and the maximum high heating value of the fuel gas (15.32 MJ.N⁻¹m⁻³) were observed in temperature of 500 °C. With temperature increasing (700 °C) the generation of non-condensable gases (14 vol%) and the high heating value of the fuel gas (14.16 MJ.N⁻¹m⁻³) were reduced. However, with temperature increasing the concentration H₂ increased. Most than 68 wt.% of metals are retained in the char. It is possible to use of the activated carbon from char due resistance to leaching. The gas generated presented a molar ratio H₂/CO of 6 to 8 is favorable to the iron oxide reduction in reduction process in steel industry. The char produced from the pyrolysis process was impregnated with H₃PO₄ and physically activated in the presence of CO₂ at temperatures of 800 to 900 °C for activated carbon production. The temperature of 900 °C, isotherm of 240 min and 1:1 impregnation H₃PO₄ were responsible to formation of an activated carbon with a high surface area (1324 m².g⁻¹). With the increased of time isotherm of 60 to 240 min (900 °C / 2:1 impregnation H₃PO₄) there was obtained increased microporous volume with 0.3 a 1 nm diameter (0.159 to 0.209 cm³.g⁻¹). The activated carbon produced was evaluated in CO₂ adsorption assays at atmospheric pressure and 25 °C. The results indicated that the activated carbons obtained from the CCA-treated wood showed high CO₂ adsorption capacity ranging 69-83 mg.g⁻¹. The presence of metals (Cr/Cu) can be contributed to the high CO₂ adsorption.

Keywords: CCA-treated wood, pyrolysis, activated carbon, CO₂ adsorption.

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono (CO₂) é o principal gás promotor do efeito estufa produzido por meio de atividades humanas (geração de eletricidade/transporte/indústria), e o aumento da sua concentração na atmosfera contribui diretamente para o aquecimento global (RASHIDI; YUSUP, 2016).

Para a redução da emissão de gases de efeito estufa, vêm sendo desenvolvidas tecnologias de adsorção de CO₂. O carvão ativado é um material carbonoso que pode ser produzido a partir da conversão termoquímica de fontes renováveis (biomassa) e apresenta grande potencial de captura do CO₂ (CREAMER *et al.*, 2016).

O carvão ativado pode ser utilizado para a adsorção de CO₂ de gases exaustos de processos de combustão, devido sua estabilidade a longo prazo e capacidade de regeneração (RASHIDI; YUSUP, 2016).

A madeira utilizada em postes de distribuição de energia elétrica emprega preservantes, em especial o arseniato de cobre cromatado (CCA), devido a sua elevada eficiência de manutenção das propriedades da madeira (SONG *et al.*, 2006; KO *et al.*, 2010; GRIECO; BALDI, 2011). O arsênio (As) e o cobre (Cu) atuam como biocidas, enquanto o cromo (Cr) atua como agente de fixação para ligar o metal à madeira (TOWNSEND *et al.*, 2004).

A média anual de geração de resíduos provenientes da rede de distribuição de energia elétrica Rio Grandense é de 372 toneladas (CPFL, 2014). A disposição final de resíduos de madeira tratada com CCA (postes) apresenta-se como um desafio, devido à lixiviação dos metais. No Brasil não há legislação regulando a correta destinação da madeira tratada com CCA. A combustão da madeira tratada com CCA pode causar a volatilização dos metais presentes na madeira, não sendo um processo recomendado para a destinação final deste tipo de resíduo (KAKITANI *et al.*, 2004; SONG *et al.*, 2006).

O tratamento térmico da madeira tratada com CCA em atmosfera não oxidante (pirólise) apresenta-se como excelente alternativa para a destinação final dos resíduos de madeira tratada com CCA, tendo em vista a geração de produtos de apreciável valor energético (MARTINS *et al.*, 2007). Os produtos gerados (sólido carbonoso, óleo pirolítico e gás combustível) no processo de pirólise são de grande interesse energético. O sólido carbonoso (*char*) possui ampla aplicabilidade industrial e valor energético apreciável. Pode ser utilizado como substrato para a produção de carvão ativado, ou ainda como precursor para a produção de peneiras moleculares de carbono (HELSEN *et al.*, 1999; JIANZHONG *et al.*, 2014). O óleo pirolítico gerado no processo de pirólise pode ser empregado como alternativa de fontes não-renováveis para a

1 INTRODUÇÃO

produção de combustíveis (ZHONG *et al.*, 2010). O gás combustível gerado no processo de pirólise é composto basicamente de hidrogênio (H₂), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e monóxido de carbono (CO). Os referidos gases podem apresentar propriedades adequadas para sua utilização em síntese química (*Fisher-Tropsch*), ou ainda como fonte de calor em sistemas de combustão (PERES *et al.*, 2013).

Há muitos estudos reportados na literatura que avaliam a conversão termoquímica de madeira tratada com CCA (HELSEN *et al.*, 1999; HELSEN *et al.*, 2003; KAKITANI *et al.*, 2004; CUYPERS; HELSEN, 2011; KIM *et al.*, 2012).

Em geral, os estudos disponíveis na literatura usam madeira tipo Pinus, e as amostras são impregnadas com os metais em laboratório. Os experimentos de conversão termoquímica foram conduzidos a baixas temperaturas (<500 °C), com o objetivo de evitar a volatilização dos metais (HELSEN *et al.*, 1998; KINATA *et al.*, 2012; KOO *et al.*, 2014; GRESS *et al.*, 2015; KARTAL *et al.*, 2015). A presença de hidróxidos metálicos (AlCl₃/FeCl₃/MgCl₂) no *char* obtido da pirólise de biomassa auxilia na captura de CO₂ (CREAMER *et al.*, 2016).

No presente trabalho foram utilizadas amostras de um poste de madeira do tipo Eucalipto da rede de distribuição de energia elétrica, em serviço há aproximadamente 20 anos. A madeira havia sido tratada com CCA antes da colocação do poste na rede. As 2 frações mais internas do poste (ao longo do seu raio) apresentaram menores concentrações de metal (Cr/Cu/As), e foram utilizadas para os ensaios de conversão termoquímica (pirólise). O sólido carbonoso (*char*) obtido no processo de pirólise da madeira tratada com CCA foi utilizado para a obtenção de um carvão ativado com propriedades adequadas (área superficial/distribuição tamanho de poros) para a adsorção de CO₂, bem como o gás combustível (H₂/CO/CH₄/CO₂) produzido durante a pirólise foi caracterizado e quantificado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir carvão ativado a partir do *char* obtido no processo de pirólise da madeira tratada com CCA proveniente de postes de distribuição de energia elétrica para a adsorção de CO₂.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- a) caracterizar as amostras (frações internas do poste) de madeira tratada com CCA;
- b) caracterizar as diferentes correntes (*char*/gás combustível) do processo de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo;
- c) determinar a distribuição dos metais nas diferentes correntes (*char*/óleo pirolítico/gás combustível) do processo de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo;
- d) determinar a distribuição dos metais nas fases particulada e vapor provenientes do processo de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo;
- e) avaliar o efeito dos parâmetros (temperatura/tempo de residência/razão de impregnação do reagente químico) do processo de ativação do *char* sobre as propriedades (área superficial/distribuição e tamanho de poros) do carvão ativado;
- f) avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ do carvão ativado.

3 REVISÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados tópicos teóricos fundamentais, bem como trabalhos publicados pertinentes ao estudo presente. São apresentados inicialmente conceitos relacionados à madeira e a sua preservação. Processos termoquímicos utilizados no tratamento de resíduos, tais como a pirólise e ativações químicas e físicas são abordados para evidenciar o desenvolvimento do carvão ativado estudado. Por fim, são evidenciados os processos de adsorção.

3.1 MADEIRA

A madeira é formada por células alongadas, com configuração de fuso e dispostas de forma paralela (BASU, 2010). A Figura 1 apresenta a secção transversal de um tronco de árvore, com sua estrutura global.

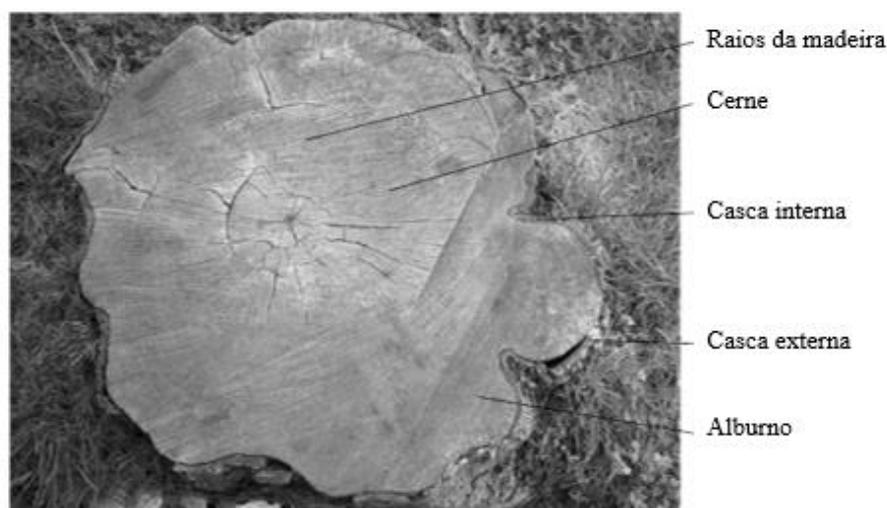


Figura 1. Seção transversal do tronco de uma árvore e sua estrutura global (Basu, 2010)

Há duas classes principais para a distinção botânica das árvores, sendo o grupo *Angiospermae*, representante das espécies folhosas, como o gênero *Eucalyptus* (*hardwood*), pertencente à família *Myrtaceae* e o grupo *Gymnospermae* (*softwood*), representante das espécies coníferas, tais como o gênero *Pinus* pertencente à família *Pinaceae* (BIERMANN, 1996).

A madeira é considerada uma das fontes renováveis de energia de maior importância, além, de ser amplamente utilizada em diversos produtos (GRIECO; BALDI, 2011). A madeira é um polímero natural, constituído basicamente de fibras de celulose incorporadas em uma

3 REVISÃO TEÓRICA

matriz de lignina. Os principais componentes da madeira são a celulose (α -celulose), a hemicelulose e a lignina (JOHN; THOMAS, 2008).

3.1.1 Composição da madeira

Todas as espécies de madeira possuem como componentes principais a celulose, a hemicelulose e a lignina, bem como por extrativos e sais minerais. A celulose é um componente presente em todas as madeiras, independentemente de sua espécie. As espécies folhosas (*hardwood*) apresentam maior quantidade de celulose, hemicelulose e extrativos que as espécies coníferas (*softwood*), enquanto as espécies coníferas apresentam maior quantidade de lignina em sua estrutura (DEMIRBAS, 2001).

A celulose é um polímero natural formado por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) e considerado como elemento estrutural central da madeira, correspondendo a 40-45% da massa seca em espécies coníferas e correspondendo a 38-49% em espécies folhosas (TELMO; LOUSADA, 2011; ROWELL, 2005). Os três grupos hidroxila presentes em cada unidade repetitiva e sua capacidade de formar pontes de hidrogênio desempenham um papel importante no direcionamento da estrutura cristalina e nas propriedades físicas da celulose, desenvolvendo elevada capacidade hidrofílica. Sua estrutura microcristalina apresenta regiões cristalinas de elevada ordenação molecular e regiões amorfas de baixa ordenação molecular (JOHN; THOMAS, 2008). A Figura 2 apresenta a estrutura química da celulose.

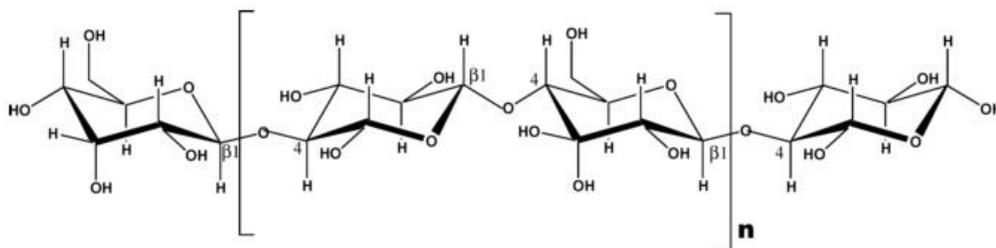


Figura 2. Estrutura química da celulose (Mohan *et al.*, 2006)

Hemiceluloses são polissacarídeos derivados de diferentes cadeias de açúcares, atuando como uma matriz de sustentação para a microestrutura da celulose. Apresentam estrutura amorfa, desempenhando suscetibilidade às reações químicas, hidrofília e degradação térmica (JOHN; THOMAS, 2008; TELMO; LOUSADA, 2011). A hemicelulose apresenta sua degradação térmica na faixa de temperatura de 225 a 325 °C, enquanto que a celulose degrada termicamente a temperaturas entre 325 e 375 °C (WONGSIRIAMNUAY; TIPPAYAWONG,

3 REVISÃO TEÓRICA

2010). O teor de hemicelulose presente na massa seca da madeira corresponde a 20-30% (TELMO; LOUSADA, 2011). A Figura 3 apresenta alguns dos compostos (açúcares) presentes na hemicelulose.

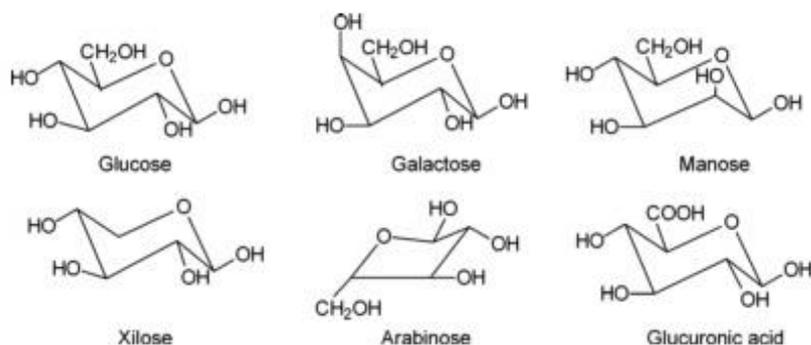


Figura 3. Principais componentes da hemicelulose (Mohan *et al.*, 2006)

A lignina é um polímero amorfo com constituintes alifáticos e aromáticos, que contribui como principal aglutinante das fibras celulósicas e no aumento da resistência mecânica da madeira (MOHAN *et al.*, 2006). É o terceiro polímero natural mais abundante na natureza, após a celulose e hemicelulose. A lignina apresenta características hidrofóbicas e possui elevada massa molar, e desempenha importante papel como matéria-prima na produção de bioprodutos e biocombustíveis. O teor de lignina presente na massa seca da madeira pode variar de 20-40% (JOHN; THOMAS, 2008; TELMO; LOUSADA, 2011). A degradação térmica da lignina ocorre à temperaturas entre 250 e 500 °C, apresentando maior resistência térmica em relação à hemicelulose (180-350 °C) e a celulose (275-350 °C) (MOHAN *et al.*, 2006; SHEBANI *et al.*, 2008).

As diferentes espécies de madeira (folhosas e coníferas) não possuem a mesma estrutura de lignina (MOHAN *et al.*, 2006). Na Figura 4 é possível observar a estrutura química típica da lignina presente em uma espécie folhosa.

3 REVISÃO TEÓRICA

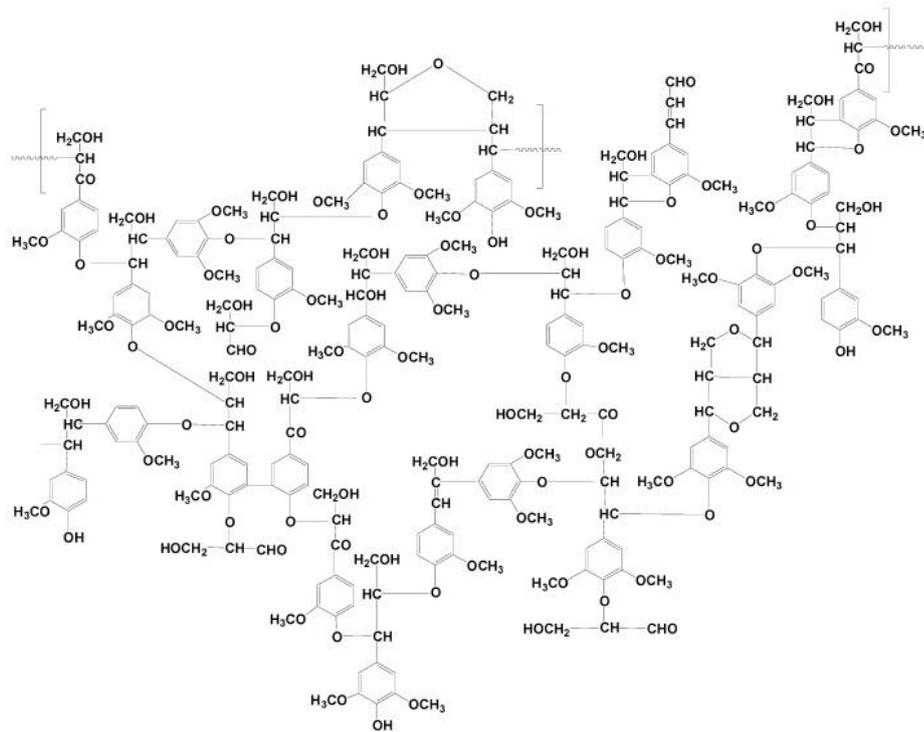


Figura 4. Estrutura química da lignina presente em uma espécie folhosa (*hardwood*) (Mohan *et al.*, 2006)

A madeira é composta ainda por extrativos orgânicos, que atuam como intermediário no metabolismo da planta, e ainda como reserva energética da planta. Os extrativos incluem ceras, gorduras, resinas, amido e pigmentos (GUO *et al.*, 2010). Os extrativos orgânicos influenciam diretamente nas propriedades da madeira (SHESHMANI, 2013).

Os extrativos podem ser extraídos da madeira por meio de solventes polares (água, cloreto de metileno ou álcool) ou por solventes não polares (tolueno ou hexano) (MOHAN *et al.*, 2006). O teor de extrativos presente na massa seca da madeira pode variar de 1-10% e atender até 20% em massa úmida, dependendo da espécie da madeira (MÉSZÁROS *et al.*, 2007; SHEBANI *et al.*, 2008; GUO *et al.*, 2010; SHESHMANI, 2013).

Segundo Rowell (2005), o maior teor de extrativos presentes na madeira encontra-se na casca, podendo chegar a 27,5% dependendo da espécie de madeira e do método de extração. A região interna da madeira (cerne) contém maior teor de extrativos que o alburno.

Minerais inorgânicos são encontrados em pequenas quantidades na madeira (0,015 a 0,2% de massa em base seca) (MOHAN *et al.*, 2006). Porém, é possível verificar a presença de até 4,8% de cinzas na madeira de eucalipto (HEIDARI *et al.*, 2014a). Os principais elementos presentes nos minerais inorgânicos são cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K), sendo que os mesmos estão presentes na madeira na forma de carbonatos e sulfatos, essenciais para o seu crescimento (ROWELL, 2005).

3 REVISÃO TEÓRICA

O teor de umidade presente na madeira verde é dado pela soma do teor de umidade nos vazios celulares (água livre) e o teor de umidade na parede celular (água ligada) (ROWELL, 2005).

A madeira do gênero *Eucalyptus* (natural da Austrália) representa 8% das florestas plantadas do mundo, incluindo mais de 600 espécies (HILLIG *et al.*, 2006). No Brasil, predominam as espécies *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus citriodora*, do gênero *hardwood*, devido ao seu rápido crescimento, adaptação às diversas condições climáticas e tipos de solo, facilidade de propagação, bem como a utilização para diferentes finalidades (BROETTO, 2013).

3.1.2 Resíduos de madeira tratada com CCA

Preservantes, tais como o arseniato de cobre cromatado (CCA), são agregados à madeira, com a finalidade de contribuir com a sua integridade estrutural contra insetos, fungos e umidade (SONG *et al.*, 2006; HELSEN, 2009). O CCA é responsável por manter inalteradas características como condutividade elétrica e combustibilidade, além de evitar a presença de resíduos sobre a superfície da madeira, bem como a liberação de vapores e odores (KARTAL *et al.*, 2007; KO *et al.*, 2010; JANIN *et al.*, 2011).

O CCA é composto por óxido de cobre (CuO), trióxido de cromo (CrO₃) e pentóxido de arsênio (As₂O₅). A quantidade dos metais adicionados na madeira pode variar de 4 a 40 kg/m³ (SONG, *et al.*, 2006). Conforme o Padrão Técnico nº 1513 (2009), seguido pela Companhia Paulista de Força e Luz (CPFL), a penetração do preservante deve atender até a região correspondente ao alburno da madeira, ao longo do poste. A retenção do preservante, não pode ser inferior a 9,6 kg.m⁻³ para cada poste (CPFL, 2013).

A fixação do CCA ocorre pela redução do cromo hexavalente (Cr⁶⁺) para o cromo trivalente (Cr³⁺), seguindo pela precipitação/adsorção do arsênio (As⁵⁺) e do cobre (Cu²⁺), formando complexos químicos com a estrutura de madeira (KARTAL, 2003; SONG *et al.*, 2006, RADIVOJEVIC; COOPER, 2009).

Os processos sob pressão são muito eficientes para o tratamento preservativo, permitindo o controle da retenção e penetração do preservante à madeira, e podem ser classificados em célula cheia (*Bethell*) e célula vazia (*Rueping e Lowry*). No processo em célula cheia, a madeira é submetida a um vácuo de 560 a 630 mmHg em autoclave durante 1 hora. Após, a madeira é totalmente coberta pelo preservante, seguida pela pressurização

3 REVISÃO TEÓRICA

(aproximadamente 14 bar) por um período médio de 2 a 4 horas. Por fim, o excesso de preservante é removido sob vácuo. Já o processo em célula vazia (*Rueping*) incide na aplicação da pressão inicial de aproximadamente 4 bar na autoclave e na alimentação posterior da solução preservante à pressão atmosférica. A pressão interna da autoclave é incrementada à aproximadamente 14 bar e finalizando pela remoção do excesso de preservante sob vácuo. O processo em célula vazia (*Lowry*) se difere ao processo *Rueping*, apenas na forma de aplicação do preservante, sendo o mesmo alimentado diretamente na autoclave, evitando a etapa onde a madeira é submetida à pressão (HELSEN *et al.*, 2003; KAKITANI *et al.*, 2009; KINATA *et al.*, 2012).

A eficiência de um tratamento preservativo é determinada pela capacidade de penetração e pela distribuição e quantidade de preservante retido pela madeira, sendo que a capacidade de penetração e a taxa de retenção do preservante na madeira dependem da temperatura, umidade relativa e espécie da madeira e o tipo de preservante. A penetração do preservante deve ser superior a 10 mm de profundidade ao longo da madeira e a sua retenção não deve ser inferior a 6,5 kg de produto por m³ de madeira, para garantir o fornecimento ideal de proteção à madeira (SANDRI *et al.*, 2012).

Os resíduos de madeira tratada com CCA (resíduo perigoso) necessitam de atenção quanto sua destinação final, porém, normalmente são carbonizados ou dispostos em aterros (CUYPERS *et al.*, 2009; JANIN *et al.*, 2011).

Segundo CPFL (2014), no ano de 2014 foram removidas da rede de distribuição de energia elétrica 64.825 cruzetas, enquanto que 55.036 postes (concreto e madeira) também foram removidos da rede. No estado do Rio Grande do Sul, aproximadamente 950 postes de eucalipto e 20 postes de madeira de aroeira foram removidos das redes de distribuição até junho de 2012.

A gestão de resíduos de madeira tratada com CCA pode ocorrer por meio de diversos processos tecnológicos: extrações química e biológica, eletrólise e processos termoquímicos (pirólise e gaseificação) (KAKITANI *et al.*, 2004; HELSEN, 2009; KO *et al.*, 2010; JANIN *et al.*, 2011).

3.2 PIRÓLISE

Pirólise é uma decomposição térmica irreversível dos componentes orgânicos da biomassa, induzida em um ambiente ausente de oxigênio. As reações primárias (baixas

3 REVISÃO TEÓRICA

temperaturas) de decomposição da biomassa geram gases condensáveis e um sólido carbonoso (*char*), enquanto as reações secundárias (altas temperaturas) são responsáveis pelo craqueamento do alcatrão (*tar*), formando gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂ e CH₄), óleo de pirólise e *char* secundário (DEMIRBAS, 2001; BASU, 2010).

Considerando os parâmetros de operação (tempo de residência, taxa de aquecimento e temperatura), o processo de pirólise se classifica em diferentes tipos (lenta, intermediária e rápida), proporcionando diferentes rendimentos dos principais produtos (sólido carbonoso, óleo pirolítico e gás combustível) (MOHAN *et al.*, 2006; BASU, 2010). Na Tabela 1 são apresentadas as principais características dos diferentes tipos de pirólise.

Tabela 1. Características dos principais tipos de pirólise (adaptado de BASU, 2010)

Processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura final (°C)
Carbonização (<i>slow pyrolysis</i>)	Dias	Muito baixa	400
Convencional	5-30 min	Baixa	600
Rápida (<i>fast pyrolysis</i>)	< 2 s	Muito alta	500
<i>Flash pyrolysis</i>	< 1 s	Alta	< 650
Vácuo	2-30 s	Média	400

Tendo em vista o tipo de contato entre o gás de arraste e o sólido, bem como o rendimento dos produtos esperados, diferentes tipos de reator são desenvolvidos. De forma geral, os seguintes reatores são utilizados em processos de pirólise: leito fixo, leito fluidizado borbulhante ou circulante, ultra-rápido, ablativo, cone rotativo e à vácuo. Os reatores de leito fluidizado borbulhante são utilizados para obtenção de elevados rendimentos de óleo, podendo atingir 75% (em massa). Os reatores de leito fluidizado circulante envolvem o arraste dos sólidos, e o seu consequente abate em um ciclone. Taxas de aquecimento elevadas (1000 a 10000 °C.s⁻¹) e reduzidos tempos de residência (70 a 200 ms) são parâmetros essenciais para a obtenção de elevados rendimentos de produto líquido (óleo) em um processo de pirólise (BASU, 2010).

O reator de leito fixo é muito utilizado para a obtenção de um elevado rendimento de sólido carbonoso (*char*) em processos de pirólise, devido a possibilidade de operação à baixas taxas de aquecimento e elevados tempos de residência (BASU, 2010). A representação esquemática da estrutura química do *char* (Figura 5) apresenta agrupamentos aromáticos de 7-8 anéis finalizados por grupos carbonila e hidroxila (DU *et al.*, 2014).

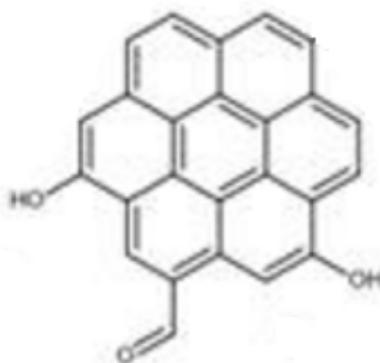


Figura 5. Representação esquemática da estrutura química do *char* proveniente da pirólise (Du *et al.*, 2014)

Estudos vêm sendo conduzidos para a pirólise de madeira tratada com CCA. Helsen *et al.* (1999) desenvolveram a pirólise de amostras de madeira de *Pinus sylvestris* com e sem preservante (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 liberação de metais depende diretamente da temperatura final e do tempo de isoterma durante o processo de pirólise. Para temperaturas abaixo de 400 °C e tempos de reação (isoterma) inferiores a 10 minutos, o lançamento de Cr e Cu é negligenciável, e o lançamento de As é inferior a 10%. Porém, acima de 400 °C, há um aumento na volatilização dos metais.

Cuypers; Helsen (2011) avaliaram o efeito do tamanho da partícula, a influência da taxa de aquecimento (5 a 20 °C·min⁻¹), da pressão (0 e 5 bar), do tempo de isoterma (10-40 min) e da temperatura (330 a 430 °C) sobre a volatilização do arsênio e do cromo presentes na madeira tratada com CCA em um processo de pirólise. Os autores concluíram que as partículas maiores promovem uma maior retenção de arsênio e do cromo durante a pirólise, devido a maior resistência à transferência de massa. O aumento da taxa de aquecimento (de 5 para 20 °C·min⁻¹) aumenta a retenção de cromo. O aumento da pressão (5 bar) de operação resulta em um incremento (de 5%) na retenção de arsênio, em função da maior resistência à transferência de massa. O aumento da temperatura (até 390 °C) provoca uma diminuição da retenção de arsênio. De forma geral, os autores verificaram que a resistência à transferência de massa e a formação de As₄O₆ são cruciais para o controle da volatilização do arsênio, enquanto que a resistência à transferência de calor e o tempo de isoterma mostram-se importantes para o controle da volatilização do cromo.

3 REVISÃO TEÓRICA

3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado possui ampla aplicabilidade industrial e valor apreciável, sendo muito utilizado em processos de catálise e separação, devido a sua elevada capacidade de adsorção (JIANZHONG *et al.*, 2014). Propriedades como área superficial, volume e tamanho de poro estão diretamente associadas à capacidade de adsorção do carvão ativado (YORGUN; YILDIZ, 2015).

Os poros podem ser classificados como abertos ou fechados. O poro aberto apresenta uma comunicação com a superfície externa. Quando o poro aberto possibilita o fluxo de um fluido, o poro é classificado como poro de transporte, ou o mesmo pode apresentar braços, não contribuindo para o transporte, e sendo classificado como poro tipo gaiola. O poro fechado não apresenta comunicação à superfície externa, conforme é apresentado na Figura 6.

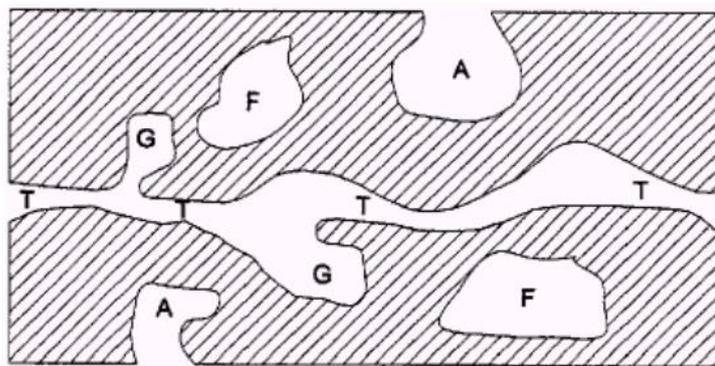


Figura 6. Diferentes tipos de poros: (T) poro de transporte; (A) poro aberto; (F) poro fechado; (G) poro tipo gaiola (Gregg; Sing, 1982)

Materiais adsorventes são classificados conforme seu tamanho de poro, sendo que os microporosos (diâmetro de poro $< 20 \text{ \AA}$) são utilizados para a adsorção de gases e vapores. Materiais mesoporosos ($20 \text{ \AA} < \text{diâmetro de poro} < 500 \text{ \AA}$) tem vantagens na adsorção de moléculas maiores (corantes), enquanto que os materiais macroporosos (diâmetro médio $> 500 \text{ \AA}$) normalmente são utilizados para o transporte de moléculas (WU *et al.*, 2005).

O carvão ativado pode ser obtido através dos processos de ativação química ou física. No processo de ativação física, o *char* obtido em um processo de pirólise (carbonização) é submetido a um processo de gaseificação controlada à elevadas temperaturas (800 a 900 °C) na presença de vapor d'água, dióxido de carbono (CO₂) ou ar (RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 1995; LUA *et al.*, 2004).

3 REVISÃO TEÓRICA

Durante o processo de ativação física ocorre a reação carbono-CO₂, sendo que o CO₂ reage com o carbono fixo (C) presente no *char*, formando monóxido de carbono (CO), conforme a Reação 1. Esta reação é responsável pela formação de novos poros na estrutura do *char*, promovendo o aumento da sua área superficial, bem como a sua capacidade de adsorção (LUA *et al.*, 2004).



Processos de ativação física na presença de vapor d'água ocorrem segundo a Reação 2 (DEGROOT; RICHARDS, 1989). A reação carbono-H₂O promove o desenvolvimento de mesoporos e macroporos na estrutura do *char*, enquanto que na ativação com CO₂ há a formação de uma estrutura predominantemente microporosa (RODRÍGUEZ-REINOSO *et al.*, 1995).



Em geral, a ativação química compreende um processo em uma única etapa, onde ocorre a impregnação de agentes químicos (ácido fosfórico (H₃PO₄), hidróxido de potássio (KOH), cloreto de zinco (ZnCl₂), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃)) ao substrato (biomassa) (NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 1997; JIANZHONG *et al.*, 2014; YORGUN; YILDIZ, 2015). Os agentes químicos auxiliam na formação da porosidade da estrutura do *char*, por meio de desidratação e degradação (YORGUN; YILDIZ, 2015). Porém, são reportados estudos onde a ativação química é conduzida em duas etapas, ou seja, há uma etapa inicial de produção do *char* (pirólise/carbonização), com subsequente impregnação do *char* com o agente químico (NaOH). Tendo em vista que o *char* possui uma estrutura porosa mais desenvolvida que o substrato (biomassa), há um aumento da difusão do agente químico no interior do sólido, e conseqüentemente a produção de um carvão ativado com propriedades (área superficial) mais adequadas para a adsorção (VARGAS *et al.*, 2011).

Depois da impregnação do agente químico de ativação, o *char* é submetido ao processo térmico (pirólise ou ativação física). Por fim, o agente químico é removido por meio de lavagem com ácido/base ou água deionizada (YORGUN; YILDIZ, 2015).

3 REVISÃO TEÓRICA

Diversos trabalhos são reportados na literatura utilizando o ácido fosfórico como agente de ativação (TANCREDI *et al.*, 1996b; PATNUKAO; PAVASANT, 2008; KONGSUWAN *et al.*, 2009; HEIDARI *et al.*, 2014b). Segundo Liu *et al.* (2012), durante o processo térmico (pirólise ou ativação física), em temperaturas acima de 213 °C o ácido fosfórico desidrata e forma o ácido pirofosfórico. Com o aumento da temperatura (acima de 300 °C), o ácido pirofosfórico se decompõe em ácido metafosfórico, conforme observa-se nas Reações 3 e 4.



O ácido metafosfórico ocupa o volume livre do material, sendo extraído por meio de lavagem com água deionizada.

Estudos vêm sendo conduzidos para a produção de carvão ativado a partir de madeira tipo Eucalipto. Patnukao; Pavasant (2008) obtiveram um carvão ativado a partir de casca de eucalipto. Inicialmente, o agente químico de ativação (H_3PO_4) foi impregnado à amostra a uma razão 1:1 (massa amostra/massa agente químico). A solução foi agitada manualmente durante 3 minutos à temperatura ambiente. A amostra devidamente impregnada com o ácido, foi submetida à carbonização em forno elétrico a diferentes temperaturas (350, 400, 450, 500, 550, e 600 °C) por 1 hora. Os autores observaram que o carvão ativado obtido a partir de temperaturas mais elevadas (> 500 °C) apresenta qualidade inferior, bem como o colapso dos microporos. O efeito da razão de impregnação (1:0,3, 1:0,5, 1:0,8, 1:1, 1:2 e 1:3) também foi investigado. O produto (carvão ativado) obtido das ativações química/física foi lavado com água destilada quente até atingir o pH 6-7 (neutro). A secagem ocorreu a temperatura de 105 °C por 4 horas.

Os autores concluíram que a maior a área superficial ($1239\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) foi atingida para a ativação do eucalipto com uma razão de impregnação 1:1. Desta forma, sugeriram que a ativação a partir da casca de eucalipto não seja realizada com uma razão de impregnação inferior a 1:1. Quanto à distribuição de tamanho de poro, verificaram que a fração de microporos é reduzida com o aumento do teor de ácido durante o processo de ativação.

Kongsuwan *et al.* (2009) analisaram o potencial do carvão ativado produzido a partir de resíduos de casca de eucalipto impregnado com H_3PO_4 , para a sorção de íons de cobre (Cu(II)) e chumbo (Pb(II)). Uma razão de impregnação de 1:1 (massa amostra/massa ácido) foi utilizada

3 REVISÃO TEÓRICA

nos experimentos. A mistura foi carbonizada em forno tipo mufla a 500 °C por 1 hora. A lavagem do carvão ativado ocorreu por meio de água destilada quente até o pH da solução pós lavagem se tornar neutro (pH 6-7). A secagem do carvão ativado ocorreu em estufa a 105 °C por 4 horas. O carvão ativado desenvolvido apresentou área superficial estimada pelo método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) de 1239,38 m².g⁻¹ e volume específico de poro de 1,572 cm³.g⁻¹.

Tancredi *et al.* (1996a) conduziram experimentos iniciais de pirólise de serragem de madeira de eucalipto, à temperaturas distintas (400, 600 e 800 °C), à fluxo constante de N₂ (100 mL.min⁻¹), taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e tempo de residência de 2 horas. O *char* obtido da pirólise à 800 °C apresentou melhor desenvolvimento de microporosidade e foi ativado fisicamente, variando a atmosfera (CO₂, vapor d'água e uma mistura de agentes de ativação CO₂-O₂). O fluxo de CO₂ e CO₂-O₂ foi mantido em 200 mL.min⁻¹, enquanto que o fluxo de vapor d'água foi de 0,144 mL.min⁻¹. O carvão ativado obtido a partir da ativação com CO₂ apresentou área superficial (BET) de 1190 m².g⁻¹, rendimento de 47% e volume total de poros de 0,52 cm³.g⁻¹. Já o carvão ativado obtido a partir da ativação com CO₂-O₂ apresentou área superficial (BET) de 1440 m².g⁻¹, rendimento de 61%, volume total de poros de 0,48 cm³.g⁻¹ e 5,2 % em volume de O₂. O carvão ativado obtido a partir da ativação com vapor d'água apresentou área superficial (BET) de 1190 m².g⁻¹, rendimento de 56% e volume total de poros de 0,39 cm³.g⁻¹.

Os resultados de Tancredi *et al.* (1996a) indicam que a presença de O₂ (3,4 e 5,2% em volume) na ativação, aumenta a meso e macroporosidade do carvão ativado em relação à ativação com CO₂ somente. Da mesma forma, a ativação à base de vapor d'água contribui para o alargamento dos microporos e o desenvolvimento de meso e macroporos se comparada à estrutura do carvão ativado obtido a partir da ativação com CO₂. Desta forma, segundo Tancredi *et al.* (1996a), a madeira de eucalipto se apresenta como excelente matéria-prima na formação de carvão ativado para adsorção em fase líquida, devido sua compatibilidade de área superficial ao carvão ativado comercial.

Silva *et al.* (2014) compararam dois tipos de carvão ativado (comercial e a partir de eucalipto) como suportes do catalisador (Pt e PtSn) para a reação de eletro-oxidação do etanol. Obtiveram um carvão ativado a partir da ativação física da madeira de eucalipto, na presença de CO₂ e temperatura de 800 °C por 2 horas. Os autores destacaram o resultado de área superficial BET do carvão ativado a partir de eucalipto (787 m².g⁻¹), evidenciando um desempenho superior, quando comparado ao carvão ativado comercial (216 e 230 m².g⁻¹).

3 REVISÃO TEÓRICA

Tancredi *et al.* (1996b) avaliaram diferentes temperaturas (400, 600 e 800 °C) de pirólise de serragem de eucalipto, submetida ao fluxo constante de N₂ e tempo de residência de 2 horas. O processo de ativação física (gaseificação) ocorreu em atmosfera de CO₂ (60 mL.min⁻¹). Os autores concluíram que quanto maior a perda de massa durante o processo de ativação, maior o valor de área superficial, destacando o carvão ativado obtido da pirólise de 600 °C (1250 m².g⁻¹).

Estudos de produção de carvão ativado a partir de madeira tipo Eucalipto para a captura de CO₂ também têm sido reportados na literatura. Resíduos de eucalipto obtidos a partir do processo de usinagem da madeira foram utilizados para a produção de carvão ativado (HEIDARI *et al.*, 2014a). Foram avaliadas diferentes razões H₃PO₄:Eucalipto (1,5, 2 e 2,5 g.g⁻¹). Após a impregnação pelo ácido fosfórico, a amostra foi carbonizada à temperatura de 450 °C, taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹, tempo de residência de 1 hora e fluxo constante de N₂. Com o intuito de remover impurezas, o *char* foi submetido à solução de HCl e água destilada à 60 °C por 2 horas. A lavagem ocorreu com água destilada quente e fria até a solução pós lavagem atender pH de 6-7. A segunda etapa do estudo envolve a mistura do *char* obtido da carbonização com outro agente de ativação (KOH) por 1 hora e razão KOH:C de 3,5 g.g⁻¹. O produto resultante desta nova ativação química foi pirolisado a 900 °C, taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e isoterma de 1 hora. O procedimento de lavagem foi o mesmo mencionado acima.

Os autores também desenvolveram um carvão ativado utilizando cloreto de zinco (ZnCl₂) como agente químico de ativação. A razão de impregnação de ZnCl₂ por massa de eucalipto foi de 0,75, 1,5 e 2,5 g.g⁻¹. A solução permaneceu a 85 °C por 7 horas. A ativação foi conduzida a 500 °C, taxa de aquecimento de 15 °C.min⁻¹ e isoterma de 2 horas. A lavagem do *char* resultante ocorreu da mesma forma conduzida no processo de ativação com H₃PO₄.

Os autores concluíram que o melhor resultado de área superficial BET (2595 m².g⁻¹) e maior volume de microporos (1,236 cm³.g⁻¹) foi da amostra impregnada com KOH (relação de impregnação 3:5), após ativação química com H₃PO₄ (razão de impregnação 2 g.g⁻¹), sendo ideal para adsorção de CO₂ (4,1 mmolCO₂.g⁻¹).

3.4 ADSORÇÃO DE CO₂ POR CARVÃO ATIVADO

Adsorção é um processo físico-químico de transferência de espécies (adsorbato) de uma fase fluida (líquida ou gasosa) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). A partir das forças envolvidas na interação entre o adsorbato e o adsorvente, o processo de adsorção pode

3 REVISÃO TEÓRICA

ser classificado como físico ou químico. Na adsorção física, as forças atuantes são as forças de Van der Waals, não alterando as propriedades do adsorbato e do adsorvente. Já a adsorção química envolve interações químicas fracas, sendo responsável pela formação de uma única camada sobre a superfície sólida (YANG, 2003).

A partir das isotermas de adsorção pode-se determinar a área superficial, o volume dos poros e distribuição de poros do material adsorvente, bem como o tipo de interação entre adsorbato e adsorvente. A isoterma de Langmuir e de Brunauer, Emmett e Teller (BET), representada pela Reação 5, é comumente utilizada no estudo da adsorção de gases em sólidos porosos (ROCHA, 2006).

$$\frac{q_s}{q_m} = \frac{C}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{P}{P_0}\right]} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

onde, q_s é a quantidade de gás adsorvido por unidade de massa do adsorvente ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), q_m é a quantidade de gás adsorvido por unidade de massa do adsorvente quando a monocamada está completa ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), P_0 é a pressão inicial do sistema relativa à temperatura (Pa), P é a pressão medida no estado de equilíbrio (Pa) e C é a constante que indica a interação entre adsorvente e adsorbato.

As isotermas de adsorção são classificadas conforme Figura 7.

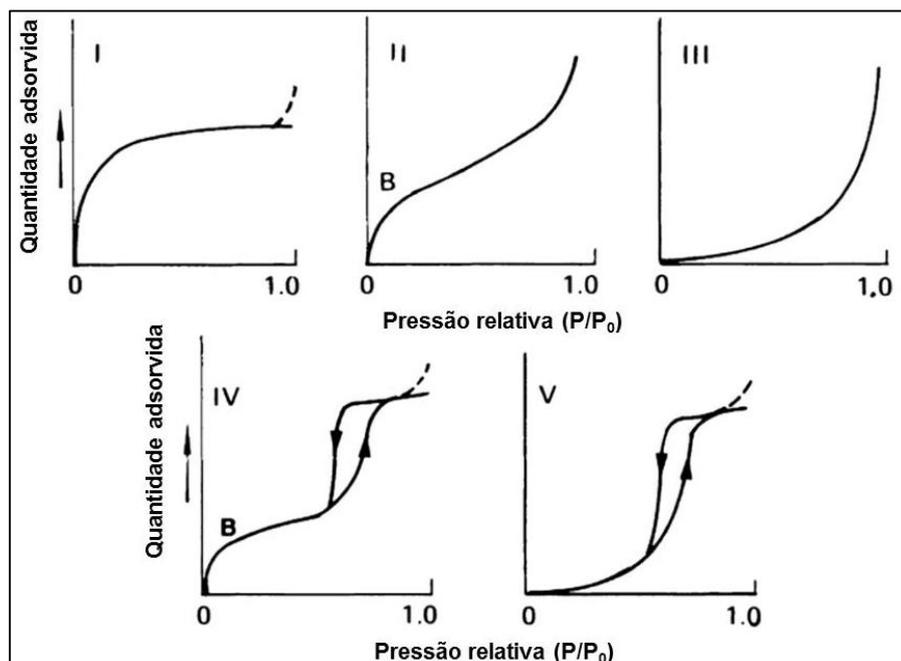


Figura 7. Principais isotermas de adsorção (Rocha, 2006)

3 REVISÃO TEÓRICA

O tipo I (isoterma de Langmuir) caracteriza materiais adsorventes com poros de diâmetros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm), correspondendo à formação da monocamada completa. A formação de multicamadas é representada pela isoterma do tipo II. A isoterma tipo III representa uma adsorção inicial lenta, enquanto que as isotermas do tipo IV e V representam o fenômeno da condensação capilar, característico de materiais mesoporosos (diâmetro de 2 nm a 50 nm), onde a dessorção não coincide com a adsorção (histerese). (ROCHA, 2006).

A adsorção apresenta-se como uma técnica econômica e promissora para a captura de CO₂, devido à baixa energia requerida e ampla faixa de temperatura e pressão. Zeólitas, nanotubos de carbono, carvões ativados, sílicas e óxidos metálicos são constantemente utilizados em pesquisas para a adsorção do CO₂. O carvão ativado destaca-se pela sua estrutura microporosa, elevada área superficial, baixo custo e fácil regeneração com baixa necessidade energética (ZHANG *et al.*, 2010).

A adsorção dos gases (CO₂/CH₄) provenientes do gás combustível ocorre de forma que o CO₂ é o composto mais adsorvido, seguido de CH₄, devido as diferentes interações entre os adsorbatos e o adsorvente, dadas diretamente pela polaridade e momento quadrupolo. A molécula de CO₂ apresenta um momento quadrupolo de $-13,71 \times 10^{40}$ cm² e polaridade de $29,10 \times 10^{25}$ cm³, enquanto que a molécula de CH₄ apresenta polaridade inferior ($25,90 \times 10^{25}$ cm³). Este fato favorece a interação eletrostática entre o dióxido de carbono e a superfície do adsorvente (HEYMANS *et al.*, 2012).

Lascas de eucalipto foram carbonizadas sobre atmosfera de nitrogênio durante 2 horas em forno vertical. Foi utilizada a taxa de aquecimento de 4 °C.min⁻¹ e diferentes temperaturas (600 a 1100 °C). O *char* proveniente do processo de carbonização foi misturado com alcatrão e solvente orgânico, em um evaporador rotativo e seco a 110 °C. A partir desta mistura, foram produzidos pellets por meio do processo de extrusão, e os mesmos submetidos ao tratamento térmico sobre o fluxo de CO₂, taxa de aquecimento de 11 °C.min⁻¹, temperatura de 600 °C e isoterma de 6 minutos (ARRIAGADA *et al.*, 2005). Os autores verificaram que a medida que a temperatura de carbonização aumenta (acima de 600 °C), a capacidade de adsorção de gases (CH₄/CO₂) diminui. A peneira molecular de carbono obtida a partir do *char* proveniente da carbonização a 700 °C apresenta adsorção de CO₂ próximo a 55 mg.g⁻¹.

O *char* obtido da pirólise (600 °C) de biomassa lignocelulósica (bagaço de cana-de-açúcar/madeira de nogueira), com elevada área superficial (388 e 401 m².g⁻¹, respectivamente)

3 REVISÃO TEÓRICA

apresenta capacidade de adsorção de CO₂ promissora para a redução de emissões do gás de estufa (CREAMER *et al.*, 2014).

O carvão ativado apresenta-se como fonte promissora à adsorção de CO₂ de processos de combustão, à pressão atmosférica e baixa temperatura. Para otimizar a captura de CO₂ proveniente de gases de combustão, faz-se a impregnação de metais no carvão ativado, devido as reações químicas ocorridas entre os óxidos metálicos e as moléculas de CO₂, à temperatura elevada. Metais de transição (Cu, Co, Ni, Fe e Cr) são considerados reforços da adsorção de CO₂, devido a elevada afinidade entre os elementos. Enquanto que, os metais alcalinos (Ca e Mg) são responsáveis pela formação de uma superfície de base, a qual possui elevada afinidade com moléculas de CO₂, e assim, contribuindo para o aumento da capacidade de adsorção (RASHIDI; YUSUP, 2016).

Hosseini *et al.* (2015) relataram que a presença de óxido de cobre no carvão ativado pode aumentar a capacidade de adsorção de moléculas ácidas. Os autores verificaram o desempenho do carvão ativado impregnado com Cu/Zn na adsorção de CO₂, onde os átomos de oxigênio presente nas moléculas de CO₂ entram em contato com Cu²⁺ e Zn²⁺ do carvão ativado. A redução da distância entre os cátions e CO₂ favorece o processo de adsorção.

A capacidade de adsorção do carvão ativado sem a impregnação de metais, na temperatura de 30 °C, pressão de 100 kPa e 15% de concentração de CO₂, foi de 1,52 mol.kg⁻¹, enquanto que após a impregnação de 20% de metais (Cu/Zn), a capacidade de adsorção aumentou para 2,26 mol.kg⁻¹. A presença de grupos funcionais carbono-oxigênio, devido ao agente de oxidação (HNO₃), na superfície do carvão ativado é um dos fatores mais importantes para a deposição dos metais.

Heidari *et al.* (2014) produziram carvão ativado a partir da ativação química em H₃PO₄ da madeira de eucalipto com uma razão de impregnação (eucalipto:ácido) de 1:2. A carbonização da biomassa ocorreu à 450 °C e isoterma de 1 hora. Os autores obtiveram um carvão ativado com área superficial de 1889 m².g⁻¹, volume de microporos de 1,063 cm³.g⁻¹ e capacidade de adsorção de CO₂ de 131 mg.g⁻¹ (1 bar de pressão).

Somy *et al.* (2009) impregnaram amostras de um carvão ativado comercial com Cr₂O e Fe₂O₃, bem como a deposição de Zn sobre as amostras previamente impregnadas. O óxido metálico Cr₂O apresentou-se como uma espécie eficaz na adsorção de CO₂. Observou-se um aumento na adsorção de CO₂ (aproximadamente 20%) para a amostra Cr₂O, quando passa pelo processo de lavagem, com o intuito de remover impurezas e componentes alcalinos.

3 REVISÃO TEÓRICA

Não foram encontrados na literatura trabalhos de pirólise de madeira do tipo eucalipto tratada com CCA. Os estudos reportados na literatura utilizam madeiras do tipo Pinus, e realizam a impregnação do preservante de forma controlada em laboratório. No presente trabalho foram utilizados postes de madeira do tipo eucalipto tratados com CCA através de processos sob pressão em autoclave.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as etapas realizadas no desenvolvimento deste trabalho são descritas neste capítulo. Apresenta-se a metodologia de amostragem e caracterização da madeira tratada com CCA, os parâmetros de processo utilizados na pirólise, bem como a impregnação química e ativação física do *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA. Por fim, são descritos os métodos analíticos empregados na caracterização dos produtos obtidos da pirólise da madeira tratada com CCA, bem como do carvão ativado obtido da ativação do *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA.

4.1 MATERIAIS

As amostras utilizadas no presente trabalho foram obtidas de um poste de madeira tratada com CCA, removido da rede de distribuição de energia elétrica do estado do Rio Grande do Sul, após ficar exposto a intempéries por aproximadamente 20 anos. O poste é de madeira do tipo eucalipto (*Eucalyptus grandis*).

O poste de madeira tratada com CCA foi dividido em 11 frações ao longo de seu comprimento, desde a fração A (base do poste) até a fração K (topo do poste), conforme representado pela Figura 8. Os experimentos foram conduzidos com as frações C e G, representativas da base e o meio do poste, respectivamente.

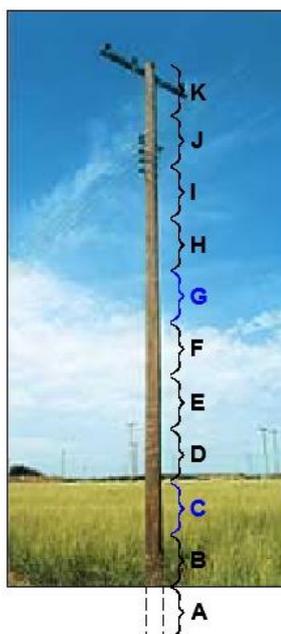


Figura 8. Nomenclatura das 11 frações do poste

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As frações do poste (C e G) foram seccionadas em discos de aproximadamente 200 mm de espessura. Os discos foram divididos nas seguintes seções (Figura 9):

- seção 1, que representa a extremidade externa do disco (parte acinzentada) e possui diâmetro de 220 mm;
- seção 2, que representa o entremeio do disco (região conhecida como alburo) e possui diâmetro de 160 mm;
- seção 3, que representa a parte mais interna do disco (região conhecida como cerne) e possui diâmetro de 60 mm.

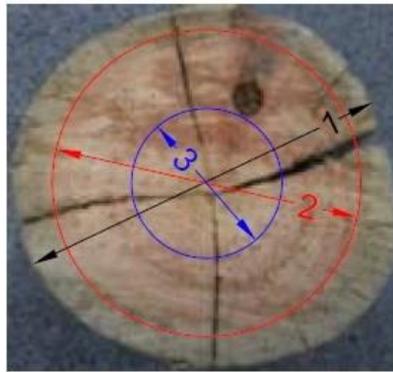


Figura 9. Seções do poste de madeira tratada com CCA

Para a obtenção das amostras de madeira tratada com CCA utilizadas no desenvolvimento do trabalho, foram adotados os procedimentos apresentados na Figura 10.

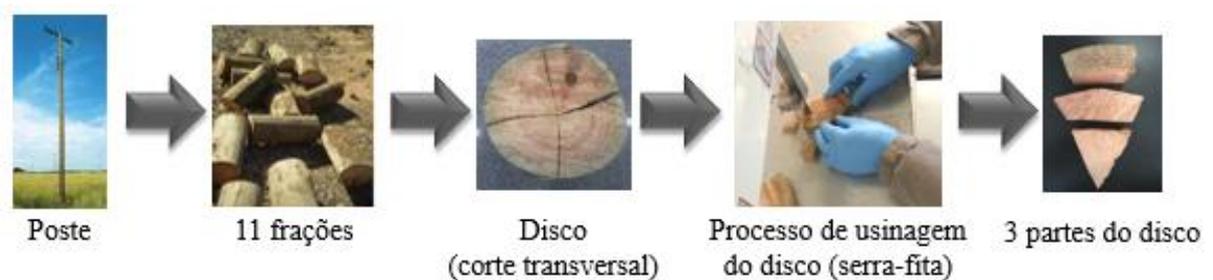


Figura 10. Fluxograma de obtenção das amostras a partir do poste tratado com CCA

Considerando as frações do poste de madeira (C e G), bem como as suas respectivas seções (1, 2 e 3), foi definida a nomenclatura empregada para as amostras de madeira tratada com CCA (Quadro 1).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Quadro 1. Nomenclatura e sigla das amostras de madeira tratada com CCA

Sigla	Nomenclatura
C1	Fração referente à base do poste e parte externa do disco
C2	Fração referente à base do poste e parte do entremeio do disco
C3	Fração referente à base do poste e parte interna do disco
G1	Fração referente ao meio do poste e parte externa do disco
G2	Fração referente ao meio do poste e parte do entremeio do disco
G3	Fração referente ao meio do poste e parte interna do disco

As amostras C1 e G1, referentes à seção mais externa do disco e que possuem maior teor de metais do tratamento com CCA não serão avaliadas neste trabalho. Tais amostras foram consideradas em Junges (2015).

4.2 MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido em etapas distintas: pirólise de amostras das seções 2 e 3 (frações internas) do poste de madeira tratada com CCA em um reator de leito fixo, impregnação de H_3PO_4 no *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA e ativação física do *char* impregnado.

4.2.1 Preparação das amostras

As amostras de madeira tratada com CCA (C2, C3, G2 e G3) foram submetidas à secagem em estufa da marca Quimis, modelo B252, 1100 W, a 105 °C por 48 horas para a remoção da umidade. Posteriormente, as mesmas foram cominuídas em dois diferentes moinhos de facas, sendo o primeiro moinho de facas da marca Primotécnica (modelo P1001, com 4 hp e 1000 rpm) e o segundo moinho de facas de bancada da marca Marconi (modelo MA580, com 2 Hp e 1200 rpm).

A redução do tamanho médio das partículas das amostras possibilitou a separação granulométrica por meio de um classificador vibratório (marca Produtest) por 20 minutos a cada batelada. Foram utilizadas as peneiras de 35 (0,5 mm) e 65 (0,21 mm) *mesh*, marca Granutest e peneiras de 28 (0,595 mm) e 100 (0,149 mm) *mesh* da marca Bertel. As peneiras foram dispostas na ordem de 28, 35, 65, 100 *mesh* e fundo, para a obtenção de amostra com tamanho médio de partícula de 0,372 mm, segundo procedimento descrito pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI), nas normas T 264 e T 257.

O processo descrito foi executado no Laboratório de Polímeros (LPol) da Universidade de Caxias do Sul (UCS) e está representado na Figura 11.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

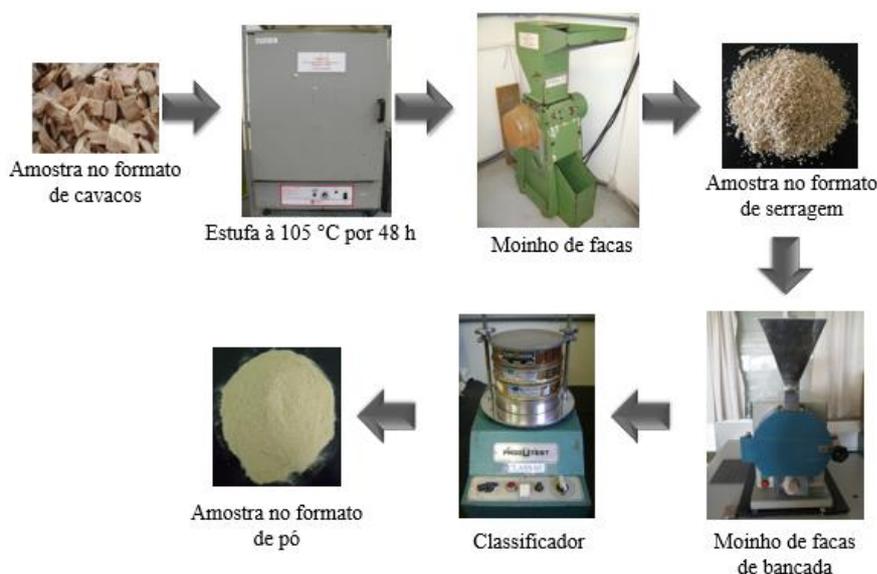


Figura 11. Fluxograma do processo de preparação das amostras individuais de madeira tratada com CCA

4.2.2 Análise Imediata

As amostras de madeira tratada com CCA, de *char* (produto do processo de pirólise), de *char* impregnado com H_3PO_4 , bem como as amostras de carvão ativado, foram submetidas em triplicata aos procedimentos descritos na norma ASTM D 1762 no LEBio/UCS, para a determinação dos teores de umidade, cinzas e matéria volátil.

4.2.3 Análise Elementar

As frações mássicas dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) foram obtidas por análise elementar. As análises elementares de amostras de madeira tratada com CCA, de *char* (produto do processo de pirólise), de *char* impregnado com H_3PO_4 , bem como as amostras de carvão ativado, foram realizadas na Bioagri (Canoas/RS) e no Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As análises foram feitas conforme as normas ASTM D 5291/5373 (para C, N e H) e ASTM D 4239 (para S), por meio do equipamento da marca Vario Macro.

4.2.4 Análise do poder calorífico superior (PCS) das amostras sólidas e do gás combustível

Os ensaios para a determinação do poder calorífico superior (PCS), em base úmida, das amostras de madeira tratada com CCA foram realizados pelo LEBio/UCS, por meio de uma bomba calorimétrica, da marca VBMW, segundo norma ASTM D 5865.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A determinação do poder calorífico superior do *char* obtido a partir da pirólise da madeira tratada com CCA foi realizada pela Bioagri (Canoas/RS), por meio de bomba calorimétrica Isoperibol, segundo norma ASTM D 5865.

Para questão comparativa, o poder calorífico superior foi determinado a partir de diferentes correlações empíricas fornecidas pela literatura. As correlações de Channiwala; Parikh (2002) (Reação 6) e de Dulong (Reação 7) consideram a composição elementar da amostra, enquanto as correlações de Cordero *et al.* (2001) (Reação 8) e de Parikh *et al.* (2005) (Reação 9) consideram a análise imediata da amostra (KIESELER *et al.*, 2013).

$$PCS = 0,3491.C + 1,1783.H + 0,1005.S - 0,1034.O - 0,0151.N - 0,0211.CZ \quad (6)$$

$$PCS = 0,3383.C + 1,443 \times \left(H - \frac{O}{8}\right) \quad (7)$$

$$PCS = 0,3583.CF + 0,1708.MV \quad (8)$$

$$PCS = 0,3536.CF + 0,1559.MV - 0,0078.CZ \quad (9)$$

onde, C é a fração mássica de carbono, H é a fração mássica de hidrogênio, S é a fração mássica de enxofre, O é a fração mássica de oxigênio, N é a fração mássica de nitrogênio, CZ é a fração mássica de cinzas, CF é a fração mássica de carbono fixo e MV é a fração mássica de matéria volátil presente na amostra.

A análise do poder calorífico superior do gás combustível gerado a partir da pirólise da madeira tratada com CCA foi obtido pelo somatório do produto da fração molar de cada um de seus componentes (H₂, CO, CH₄) pelo seu respectivo calor de combustão. A metodologia de cálculo foi executada em base livre de nitrogênio. A Tabela 2 apresenta o calor de combustão dos gases não condensáveis.

Tabela 2. Valores de poder calorífico superior para compostos presentes no gás proveniente da pirólise (adaptado de PERES *et al.*, 2013)

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

4.2.5 Análise termogravimétrica

As amostras de madeira tratada com CCA foram submetidas à análise térmica (TGA/DTG). O experimento foi conduzido no LEBio/UCS, com amostras de diâmetro de

4 MATERIAIS E MÉTODOS

partícula inferior a 0,250 mm e massa inicial de aproximadamente 10 mg. O ensaio foi realizado em uma balança termogravimétrica STA 449 F3 Jupiter® da marca Netzsch em atmosfera inerte (N₂), a uma vazão volumétrica de 50 mL.min⁻¹, com cadinho de alumina e conduzido na taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A temperatura do experimento variou desde a temperatura ambiente (20°C) até a temperatura final de 700 °C. Após atingir a temperatura final (700°C) a amostra foi submetida a uma isoterma de 2 horas.

4.2.6 Análise cromatográfica dos gases

A análise dos gases não condensáveis (H₂/CO/CH₄/CO₂) provenientes da pirólise da madeira tratada com CCA foi realizada em um Cromatógrafo Gasoso (marca Dani Master GC) provido de Detector por Condutividade Térmica (TCD – *Thermal Conductivity Detector*), presente no LEBio/UCS. Foi utilizada uma coluna capilar da *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 peneiras moleculares de carbono (CMS – *Carbon Molecular Sieve*). Para as injeções das amostras, foi utilizada uma micro seringa da marca Hamilton, do tipo Gastight, com agulha removível e volume máximo de 1 ml.

Foram necessários dois métodos cromatográficos distintos para a quantificação dos gases não condensáveis (Tabela 3).

Tabela 3. Métodos cromatográficos utilizados para a detecção e quantificação dos gases

Parâmetros	Método de identificação dos gases CO, CH ₄ e CO ₂	Método de identificação do gás H ₂
Detector	TCD	TCD
Gás de arraste	He	N ₂
Fluxo de gás (mL.min ⁻¹)	3	3
Temperatura do forno (°C)	35	35
Temperatura do injetor (°C)	100	100
Temperatura do detector (°C)	100	100
Volume de gás injetado (mL)	0.5	0.5
Razão de Split	1:20	1:5

4.2.7 Análise de caracterização da área superficial

A área superficial do carvão ativado obtido a partir da ativação do *char* produzido na pirólise da madeira tratada com CCA foi estimada pelo método de Brunauer, Emmet e Teller

4 MATERIAIS E MÉTODOS

(BET), com pressão relativa no intervalo de $0,04 < P/P_0 < 0,34$. A distribuição de tamanho de poro foi determinada por isothermas de N_2 e CO_2 , por meio da teoria funcional da densidade não-local (NLDFT). O volume total de poros foi determinado a partir da quantidade de nitrogênio adsorvido em $P/P_0 = 0,99$, segundo o modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH). A área de microporos (S_{micro}) e o volume de microporos (V_{micro}) foram estimados por meio do *t-plot*.

As análises foram conduzidas no LEBio/UCS, por meio do equipamento Quantachrome Instruments (modelo 1200e), gerindo o processo de adsorção/dessorção de nitrogênio à $-196\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram submetidas a um procedimento de preparação, antes dos ensaios, definido como degaseificação. A degaseificação tem a finalidade de remover interferentes presentes na superfície do sólido em análise. O processo de degaseificação foi conduzido sob vácuo e temperatura de $380\text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 20 horas.

4.2.8 Metodologia dos ensaios para a produção de carvão ativado

O fluxograma representativo dos experimentos desenvolvidos no LEBio/UCS, envolvendo desde os ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA, bem como a impregnação de H_3PO_4 no *char* proveniente dos ensaios de pirólise e por fim, os ensaios de ativação física do *char* impregnado definem a sequência conduzida para a realização deste trabalho (Figura 12).

As amostras (A3/A23), utilizadas nos ensaios de pirólise, foram compostas pelas frações do poste de madeira tratada com CCA (C2/C3/G2/G3), conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Composição e nomenclatura das amostras utilizadas nos experimentos de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo

Amostras	Massa C3 (g)	Massa G3 (g)	Massa C2 (g)	Massa G2 (g)
A3	250	250	-	-
A23	125	125	125	125

As amostras de *char* produzidas nos quatro ensaios de pirólise foram misturadas, compreendendo a amostra C23, a qual passou primeiramente pelo processo de impregnação de H_3PO_4 na razão 2:1 (massa) e posteriormente ao processo de ativação física à atmosfera de CO_2 nas temperaturas de 800 e $900\text{ }^\circ\text{C}$ e tempos de residência de 60, 120 e 240 minutos. As seis amostras obtidas foram analisadas quanto sua área superficial. A partir da caracterização das

4 MATERIAIS E MÉTODOS

referidas amostras foi possível determinar a melhor condição (900 °C/240 minutos) para o processo da ativação física.

Após a definição das melhores condições operacionais a amostra C23 foi impregnada com H_3PO_4 na razão 1:1 (massa), e posteriormente submetida ao processo de ativação física nas melhores condições operacionais (900 °C/240 minutos). Por fim, a última parte da amostra C23 não foi submetida à impregnação de H_3PO_4 , sofrendo apenas a ativação física à atmosfera de CO_2 na temperatura (900 °C) e tempo de residência (240 minutos).

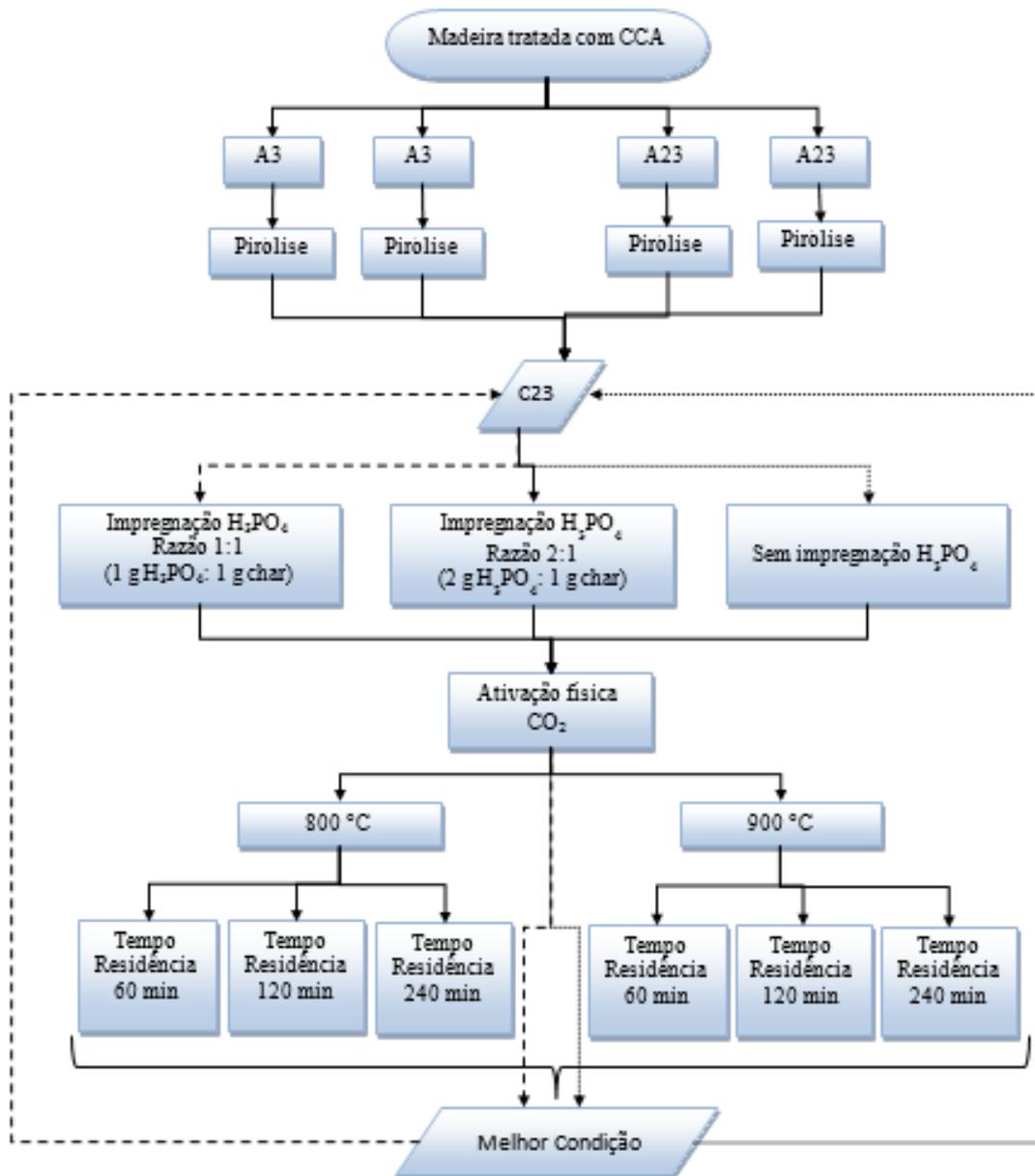


Figura 12. Fluxograma dos experimentos desenvolvidos para a produção do carvão ativado

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.8.1 Pirólise

Os ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA foram conduzidos com o objetivo de avaliar o rendimento (massa do produto final/massa da biomassa alimentada) dos produtos (*char*/óleo/gás combustível), bem como definir as suas propriedades (poder calorífico/análise elementar/análise imediata/concentração de metais).

A granulometria das diferentes amostras (A23/A3) utilizadas nos ensaios de pirólise está compreendida entre as peneiras de 5 (4,000 mm) e 28 (0,589 mm) *mesh*, sendo que a fração mais representativa da amostra (48%) possui um diâmetro médio de partícula de 2,5 mm, conforme apresentado na Figura 13.

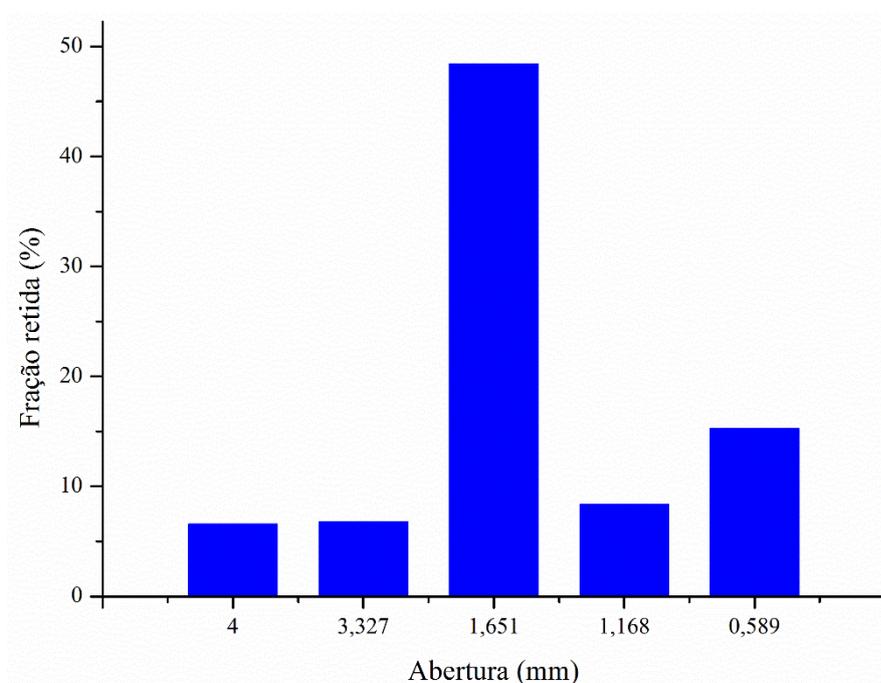


Figura 13. Distribuição granulométrica das amostras (A23/A3) utilizadas nos ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA

Foram conduzidos 4 ensaios de pirólise de madeira tratada com CCA, sendo realizadas duplicatas para cada amostra (A3/A23). Os experimentos de pirólise da madeira tratada com CCA foram conduzidos em um reator de leito fixo (marca Sanchis) (Figura 14). O reator possui 885 mm de altura e 85 mm de diâmetro interno. Uma tela de aço inoxidável é posicionada na parte inferior do leito tubular, com o intuito de fornecer suporte à amostra alimentada. A massa inicial de amostra de madeira tratada com CCA utilizada em todos experimentos foi de 500 g, preenchendo o reator até a altura de 520 mm, conforme é apresentado na Figura 15.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

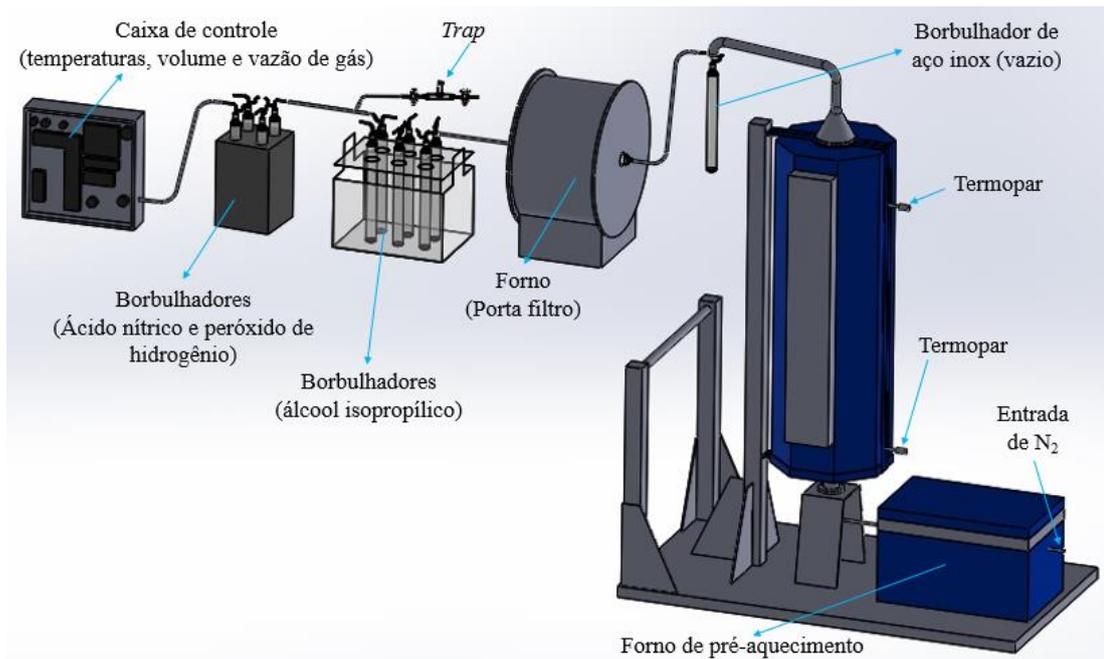


Figura 14. Reator de leito fixo para pirólise da madeira tratada com CCA

O reator possui uma zona de pré-aquecimento do gás inerte (N_2). A referida zona é composta de uma serpentina posicionada no interior de um forno. A vazão de gás inerte (N_2) ao longo dos experimentos foi de $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. O aquecimento do reator é realizado por meio de resistências elétricas (2500 e 2000 W). Os experimentos foram conduzidos com uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura final do leito de $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Após atingida a temperatura final, o reator permaneceu nesta temperatura até 120 minutos. A temperatura de reação é controlada por 2 termopares tipo K posicionados ao longo do reator, sendo o primeiro próximo à tela de aço inoxidável e o segundo próximo ao topo do reator.



Figura 15. Reator tubular

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A condensação do óleo pirolítico foi realizada através do borbulhamento dos vapores provenientes do reator em álcool isopropílico, segundo procedimento indicado pelo *European Committee for Standardization* (CEN) (2005) em norma CEN BT/TF 143. Foram utilizados 7 borbulhadores (*impingers*), sendo que o primeiro borbulhador é de aço inox 304 (propiciando melhor vedação) e os demais borbulhadores (6 borbulhadores) são de vidro borosilicato. Em cada borbulhador foi adicionado 75 mL de álcool isopropílico, exceto o primeiro e o último, que foram mantidos vazios. Os borbulhadores foram dispostos em uma caixa contendo água, gelo e sal, para garantir temperaturas abaixo de 0 °C.

Cada borbulhador (vidro borosilicato) possui diâmetro de 37 mm, 350 mm de altura e diâmetro interno de 8 mm, conforme representado na Figura 16.

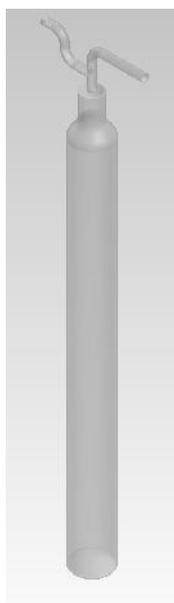


Figura 16. Borbulhador de vidro borosilicato

Os borbulhadores são sequencialmente posicionados. A conexão entre o primeiro borbulhador (aço inox) e a saída dos gases do reator (parte superior do tubo do reator) foi feita através de um tubo de aço inox 304 com diâmetro interno de 15 mm. As demais conexões foram feitas por meio de mangueiras de silicone.

A coleta do gás gerado no processo de pirólise de madeira tratada com CCA foi realizada por meio de um coletor de vidro borosilicato (*trap*) (Figura 17). O coletor fica posicionado à jusante do último borbulhador.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

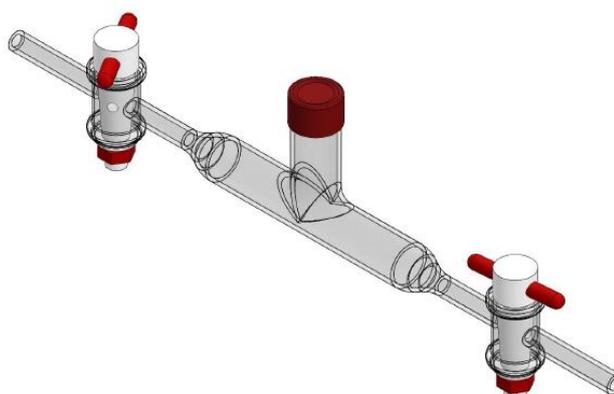


Figura 17. Coletor (*trap*) utilizado para a coleta de gases não condensáveis

Para cada ensaio foram realizadas 5 coletas de gases a diferentes temperaturas e tempos de reação, conforme apresentado pela Tabela 5. Considerou que os gases coletados estão diluídos em N₂ (gás de arraste utilizado durante a reação de pirólise).

Tabela 5. Temperaturas e tempos de reação referentes às coletas de gás durante a pirólise

Coleta	Temperatura do leito (°C)	Tempo (min)
1	500	0
2	600	0
3	700	0
4	700	60
5	700	120

A determinação da emissão de metais durante a pirólise das amostras (A3/A23) da madeira tratada com CCA foi conduzida segundo a norma US-EPA, METHOD 29, *Determination of metals emissions from stationary sources*. Na Figura 14, são apresentados os acessórios (porta filtro, borbulhadores com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e caixa de controle) utilizados para a determinação da concentração de metais.

Após o resfriamento do reator (taxa de resfriamento de aproximadamente 2 °C.min⁻¹ e temperatura inferior de 100 °C), o fluxo de N₂ foi interrompido, sendo o reator aberto e o *char* coletado.

4.2.8.2 Análise de concentração de metais

Para a determinação da distribuição dos metais nas diferentes correntes do processo de pirólise da madeira tratada com CCA, foi realizado um balanço de massa, segundo a Reação 10.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

$$A = B + C + D + E \quad (10)$$

onde, A é a massa de metais presente na alimentação (mg), B é a massa de metais presente no *char* (mg), C é a massa de metais presente no filtro de amostragem (mg), D é a massa de metais presente nos borbulhadores (álcool isopropílico) (mg) e E é a massa de metais na solução de amostragem (5% ácido nítrico + 10% H₂O₂) (mg).

A massa de metais presentes na corrente D foi obtida por diferença, enquanto que a massa de metais presente nas correntes A , B , C e E foram obtidas segundo as Reações 11, 12, 13 e 14, respectivamente.

$$A = F \cdot C_{MA} \quad (11)$$

onde, F é a massa de madeira tratada com CCA alimentada no ensaio (g) e C_{MA} é a concentração de metais na amostra alimentada (mg.g⁻¹).

$$B = X \cdot C_{MC} \quad (12)$$

onde, X é a massa de *char* produzida no experimento (g) e C_{MC} é a concentração de metais no *char* (mg.g⁻¹).

$$C = F \cdot C_{MF} \quad (13)$$

onde, F é a massa coletada no filtro de amostragem (g) e C_{MF} é a concentração de metais no filtro (mg.g⁻¹).

$$E = V \cdot C_{MS} \quad (14)$$

onde, V é o volume da solução de amostragem (L) e C_{MS} é a concentração de metais na solução (mg.L⁻¹).

Para a determinação da concentração de metais (Cu/Cr/As) das correntes do processo de pirólise, foi inicialmente realizada uma digestão das amostras, segundo a norma da *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA), METHOD 3050B, *Acid digestion of sediments, sludges and soils*. A concentração de metais na solução digerida foi determinada por

4 MATERIAIS E MÉTODOS

meio de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Optical Emission Spectroscopy with Inducted Coupled Plasma – ICP-OES*), segundo a norma US-EPA, METHOD 6010B, *Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. As análises foram realizadas pela Bioagri (Canoas/RS).

4.2.8.3 Impregnação de H_3PO_4

Junges (2015) reportou que as diferentes frações (C2 e C3) da madeira tratada com CCA, e utilizadas na composição das amostras A23 e A3, apresentam valores semelhantes de lignina (C2: 26,1%, m.m⁻¹ e C3: 29,1%, m.m⁻¹) e holocelulose (C2: 67,9%, m.m⁻¹ e C3: 64,6%, m.m⁻¹). Desta forma, não são esperadas grandes variações na caracterização das diferentes amostras (A23 e A3) da madeira tratada com CCA. Assim, todas as amostras de *char* produzidas nos ensaios de pirólise das amostras A3 e A23 foram misturadas, formando uma amostra única (C23). A amostra C23 foi dividida em três frações (160 g), sendo que cada fração sofreu a impregnação do agente ativante H_3PO_4 , em diferentes razões mássicas de ácido, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6. Razões de impregnação de ácido no *char*

Amostra	Razão de impregnação	Massa de H_3PO_4 (g)	Massa de <i>char</i> (g)
C23(2:1)	2:1	320	160
C23(1:1)	1:1	160	160
C23	Sem impregnação	0	160

Para a preparação da amostra C23(2:1), o H_3PO_4 (187 mL) foi dissolvido em 500 mL de água deionizada, e a solução adicionada à amostra de *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA (160 g). Enquanto que para a amostra C23(1:1), o H_3PO_4 (93,5 mL) foi dissolvido em 500 mL de água deionizada, e a solução adicionada à amostra de *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA (160 g).

O processo de impregnação de ácido fosfórico ocorreu durante 2 horas, onde a mistura permaneceu em constante agitação. A filtração do *char* impregnado de H_3PO_4 ocorreu por meio de um funil cerâmico e filtro de papel. O *char* foi submetido à uma lavagem constante com água à temperatura ambiente, até a neutralização do pH da solução de lavagem (Figura 18). O material resultante foi seco em estufa a 105 °C por 4 horas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS



Figura 18. Representação do processo de filtração à vácuo do *char* impregnado de H_3PO_4

4.2.8.4 Ativação física

Os ensaios de ativação física do *char* impregnado com H_3PO_4 foram conduzidos com o objetivo de avaliar o rendimento do produto (carvão ativado), bem como definir as suas propriedades (área superficial/distribuição tamanho de poros).

Os experimentos de ativação física do *char* impregnado com H_3PO_4 , obtido por meio da pirólise da madeira tratada com CCA, foram conduzidos em um reator de leito fixo da marca Sanchis (Figura 19) na presença de CO_2 . O reator possui controlador tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo) com rampa de temperatura e precisão de $\pm 0,5$ °C. A temperatura máxima de operação é de 1200 °C, sendo que o aquecimento do forno é realizado por meio de resistência elétrica (potência de 4,6 kW e tensão de 220 V) e controlado por um termopar do tipo K.

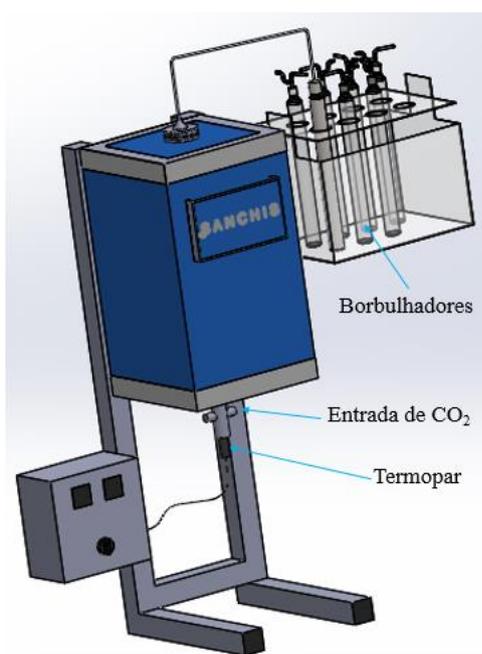


Figura 19. Reator de leito fixo para ativação do *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No interior do reator tubular cerâmico (diâmetro interno de 23 mm e altura de 690 mm) são acoplados um tubo de quartzo (diâmetro interno de 15 mm e altura de 150 mm) e um termopar do tipo T (Figura 20). A região inicial do tubo de quartzo é responsável pelo pré-aquecimento do CO₂.

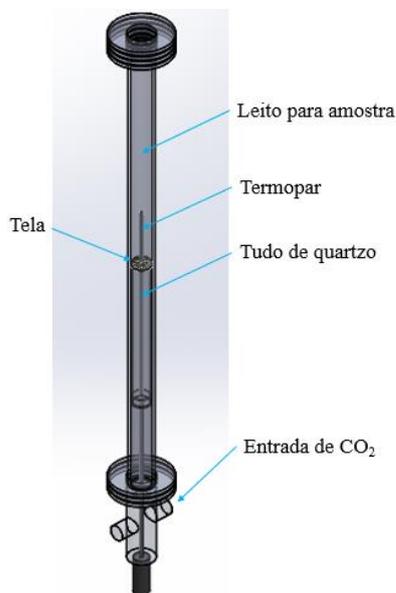


Figura 20. Componentes presentes no interior do reator de leito fixo

A massa inicial de amostra de *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA foi de 15 g. Uma tela de aço inoxidável é posicionada na parte superior do tubo de quartzo, com o intuito de fornecer suporte à amostra alimentada.

A vazão de CO₂, controlada por meio de um rotâmetro, foi de 50 mL.min⁻¹, para todos os experimentos. Os experimentos foram conduzidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹ até as temperaturas finais de 800 e 900 °C. Após atingida as temperaturas finais, o reator permaneceu por 60, 120 e 240 minutos.

As amostras C23(2:1), C23(1:1) e C23 foram utilizadas nos referidos ensaios, seguindo os parâmetros e nomenclatura apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Nomenclatura adotada para as amostras de carvão ativado

Amostra	Relação de impregnação de H ₃ PO ₄	Temperatura final da ativação física (°C)	Isoterma (°C)
C23(2:1)800/60	2:1	800	60
C23(2:1)800/120	2:1	800	120
C23(2:1)800/240	2:1	800	240
C23(2:1)900/60	2:1	900	60
C23(2:1)900/120	2:1	900	120
C23(2:1)900/240	2:1	900	240
C23(1:1)900/240	1:1	900	240
C23 900/240	Sem impregnação	900	240

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.9 Adsorção de CO₂

A capacidade de adsorção de CO₂ (99,98% vol.) do carvão ativado foi determinada em uma balança termogravimétrica STA 449 F3 Jupiter® da marca Netzsch. Foram utilizadas 20 mg de amostra para o procedimento. O ensaio iniciou com fluxo de 50 mL.min⁻¹ de atmosfera de N₂ e temperatura de 120 °C durante 60 minutos, com o intuito de eliminar possíveis compostos voláteis presentes no carvão ativado. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 25 °C e o N₂ foi substituído por CO₂ (fluxo de 50 mL.min⁻¹). Com esse gás, o experimento foi mantido por 30 minutos. Os valores correspondentes à massa de CO₂ adsorvido foram coletados a cada 1,5 segundos e o resultado expresso como mg de CO₂ por g de carvão ativado. Após 30 minutos, o CO₂ foi novamente substituído por N₂, e a temperatura foi aumentada para 120 °C, e mantida por um período de 60 minutos. Dado procedimento foi adotado afim de avaliar a regeneração do carvão ativado, que foi obtida a partir da razão entre a massa de CO₂ capturada após 30 minutos (25 °C) e a massa remanescente de CO₂. Os resultados são expressos em mg de CO₂ adsorvido por g de carvão ativado. O ensaio de cada amostra foi realizado em duplicata e os resultados apresentados correspondem aos seus valores médios.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados referentes à caracterização das amostras da madeira tratada com CCA, bem como os resultados associados à caracterização dos produtos obtidos da pirólise de madeira tratada com CCA em reator de leito fixo. O carvão ativado obtido da impregnação química e ativação física do *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA é caracterizado quanto suas propriedades superficiais e de adsorção de CO₂.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA TRATADA COM CCA

A caracterização (análise elementar/análise imediata/poder calorífico) das amostras A3 e A23 é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8. Caracterização das amostras de madeira tratada com CCA

Amostra	A23	A3
N (% , m.m ⁻¹)	0,34	2,00
C (% , m.m ⁻¹)	44,10	43,90
S (% , m.m ⁻¹)	0,16	0,20
H (% , m.m ⁻¹)	7,05	6,50
O* (% , m.m ⁻¹)	48,36	47,40
Umidade (% , m.m ⁻¹)	10,48	10,68
Cinzas (% , m.m ⁻¹)	0,62	0,61
Matéria Volátil (% , m.m ⁻¹)	83,53	83,23
Carbono Fixo* (% , m.m ⁻¹)	15,85	16,17
Poder Calorífico Superior** (kJ.kg ⁻¹)	14501	15497

* obtido por diferença

** base úmida

Observa-se que as amostras de madeira tratada com CCA (A23/A3) utilizadas nos experimentos de pirólise não apresentaram elevada variação entre si, tanto na sua composição elementar, quanto na sua análise imediata, exceto pelo teor de nitrogênio presente nas amostras. A amostra A3 apresentou concentração de N superior à amostra A23. A concentração de nitrogênio nas diferentes frações da árvore pode ser explicada pela idade da árvore. Quando as árvores são jovens, sua massa está completa por células com elevada demanda de nitrogênio. Com o tempo, as árvores começam a lançar partes e tecidos ineficientes, com elevada concentração de nitrogênio, proporcionando benefícios positivos para todo o organismo. Este processo inclui a formação do cerne (CODER, 2012). Desta forma, a maior concentração de N na amostra A3, possivelmente está associada à idade avançada da árvore utilizada para a

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

fabricação do poste em análise. Os valores da composição elementar das amostras estão próximos aos valores apresentados pela literatura (0,28%, m.m⁻¹ de N, 48,65%, m.m⁻¹ de C, 6,16%, m.m⁻¹ de H, 44,91%, m.m⁻¹ de O) (GUERRERO *et al.*, 2005).

A matéria volátil presente nas amostras de madeira tratada com CCA é semelhante ao observado na literatura para madeira de eucalipto (*Eucalyptus Grandis*) (85,70%, m.m⁻¹) (TANCREDI *et al.*, 1996a), bem como o carbono fixo das amostras tratadas com CCA, as quais se assemelham aos observados na literatura para o *Eucalyptus Grandis* (14,00 e 16,38%, m.m⁻¹) (TANCREDI *et al.*, 1996a; GUERRERO *et al.*, 2005).

A amostra A3, correspondente à parte mais interna do poste de madeira tratada com CCA, apresenta maior poder calorífico superior (15497 kJ.kg⁻¹) em relação à amostra A23 (14501 kJ.kg⁻¹), composta da fração interna e intermediária do poste. Segundo Telmo; Lousada (2011), elevados teores de extrativos proporcionam aumento no poder calorífico da madeira. Segundo Junges (2015), a fração C3 possui 4,1%, m.m⁻¹ de extrativos, enquanto que C2 possui o teor de extrativos de 2,7%, m.m⁻¹. Broetto (2013) determinou o poder calorífico superior de madeira de eucalipto tratada com CCA (17505 kJ.kg⁻¹ em base úmida). A diferença observada pode estar associada ao fato da autora não ter considerado as frações distintas (interna e intermediária) da amostra.

O poder calorífico das amostras (A23 e A3) obtido a partir das correlações empíricas fornecidas pela literatura é apresentado na Tabela 9.

Tabela 9. Poder calorífico superior das amostras da madeira tratada com CCA analisado experimentalmente e calculado pelas correlações 6 a 9

Amostra	Poder Calorífico Superior (kJ.kg ⁻¹)*				
	Este trabalho	Channiwala; Parikh	Dulong	Cordero <i>et al.</i>	Parikh <i>et al.</i>
A23	14501	18695	16364	16191	14916
A3	15497	18060	15681	16183	14912

* base úmida

Observa-se que para a amostra A23 a correlação de Parikh *et al.* é a que apresenta o resultado mais próximo do valor experimental, enquanto que para a amostra A3, a correlação de Dulong apresentou o melhor ajuste ao valor experimental.

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os dados gerados pela análise termogravimétrica são apresentados na Figura 21.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

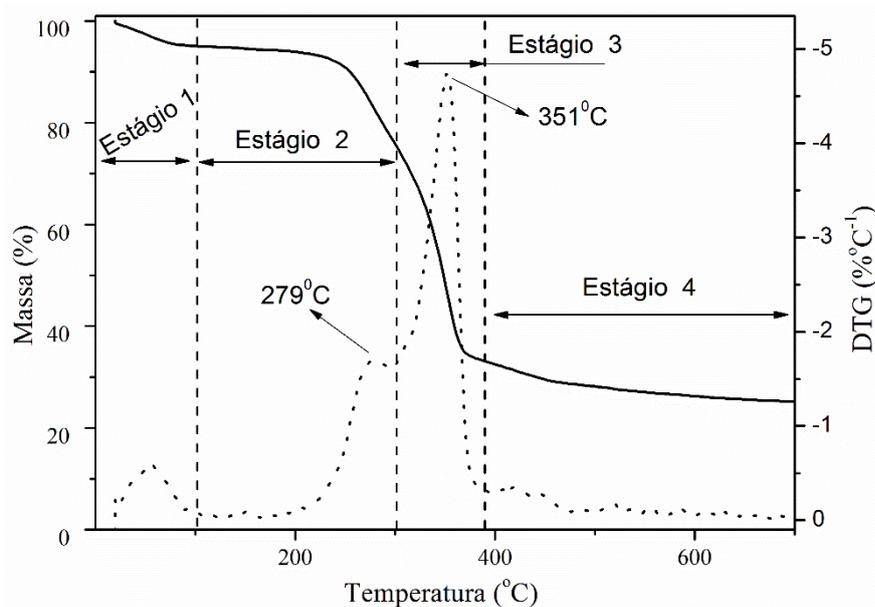


Figura 21. Comportamento da decomposição térmica da madeira tratada com CCA

É possível verificar que inicialmente (estágio 1) ocorre uma perda de massa insignificante ($T < 100\text{ °C}$) atribuída à evaporação da água presente na madeira (SHEBANI *et al.*, 2008). A taxa de perda de massa aumenta consideravelmente entre 250 e 350 °C, evidenciando a degradação térmica da amostra. O primeiro evento de degradação (200-260 °C) é referente à decomposição da hemicelulose e o início da degradação da lignina. Aproximadamente na temperatura de 280 °C (estágio 2) verifica-se o ombro típico da degradação da hemicelulose presente na madeira. A temperatura encontrada (279 °C) assemelha-se a descoberta por Poletto *et al.* (2012) com amostra de *Eucalyptus grandis* (291 °C) e por Helsen *et al.* (1999) com amostra de *Pinus sylvestris* impregnada com CCA (265 °C).

No estágio 3 (320-380 °C) ocorre o processo de degradação da celulose. O pico mais pronunciado (351 °C) é atribuído à taxa máxima de degradação térmica da celulose (SHEBANI *et al.*, 2008; BIANCHI *et al.*, 2010). Em estudo realizado por Poletto *et al.* (2012) com amostra de *Eucalyptus grandis*, a taxa máxima de degradação térmica da celulose ocorreu em 364 °C. Enquanto que para a amostra de *Eucalyptus globules*, Kumar *et al.* (2010) evidenciou a temperatura de 366 °C. A degradação da celulose conduz a formação de vapores primários, os quais sofrem reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação, para a formação de gases secundários (H_2 , CO , CH_4 , CO_2) (SHARMA *et al.*, 2015).

A decomposição da lignina inicia próximo à temperatura de 200 °C, porém sua perda de massa abrange uma ampla faixa de temperatura. A lenta decomposição da lignina (estágio 4) excede a temperatura máxima de degradação dos demais componentes da madeira, podendo

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

atingir temperaturas acima de 600 °C (SHEBANI *et al.*, 2008; KIM *et al.*, 2010; POPESCU *et al.*, 2011). Finalizada a análise termogravimétrica (700 °C), verificou-se a formação de 24% de resíduo (*char*), idêntico ao teor observado (24%) por Poletto *et al.* (2012) com a amostra de *Eucalyptus grandis*.

5.3 CONCENTRAÇÃO DE METAIS

As concentrações de cobre, cromo e arsênio nas amostras A3 e A23 são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10. Concentração específica de metais nas amostras de madeira tratada com CCA

Amostra	Cobre (mg.kg ⁻¹)	Cromo (mg.kg ⁻¹)	Arsênio (mg.kg ⁻¹)
A3	4,00	4,19	4,72
A23	14,07	15,77	17,87

A concentração dos metais na amostra A3 (parte mais interna do poste) é inferior à observada na amostra A23. A amostra A23 é composta das frações 2 e 3, ou seja, da parte intermediária e interna do poste, respectivamente. Segundo Junges (2015), há uma redução da concentração de metais na direção radial do poste, ou seja, a concentração de metais na parte interna do poste é bem inferior a concentração da periferia do poste. A penetração da solução de CCA na madeira ocorre de forma incompleta, considerando que a solução é aplicada a partir da superfície externa da madeira, bem como à presença dos componentes hidrofóbicos nas camadas mais internas (CUYPERS; HELSEN, 2011).

A Tabela 11 apresenta a concentração dos metais presentes no *char* proveniente do processo de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo, bem como o rendimento de *char* obtido nos experimentos.

Tabela 11. Concentração específica de metais (Cu/Cr/As) e rendimento de *char*

Amostra	Rendimento de <i>char</i> (X) (g)	Rendimento de <i>char</i> (X) (%)	C _{MC} (mg.kg ⁻¹)		
			Cobre	Cromo	Arsênio
A23	115,63	23	57,30	49,80	53,90
A3	136,20	27	11,00	10,30	12,40

A amostra A23 possui maior concentração de metais em relação à amostra A3, pois a amostra A23 é composta das frações 2 e 3, ou seja, da parte intermediária e interna do poste,

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

respectivamente. Desta forma, a fração 2, a qual possui maior concentração de metais, contribui para o aumento da concentração de metais no *char*.

O balanço de massa para as diferentes correntes envolvidas na pirólise de madeira tratada com CCA à temperatura de 700 °C é apresentado na Tabela 12. Para a obtenção das concentrações de metal nas diferentes fases (Tabela 13) foi considerado o volume de gás coletado para a amostra A23 (0,1630 Nm³) e para a amostra A3 (0,2553 Nm³).

Tabela 12. Massa de metais nas diferentes correntes do processo integral de pirólise da madeira tratada com CCA

Corrente	A23			A3		
	Cu (mg)	Cr (mg)	As (mg)	Cu (mg)	Cr (mg)	As (mg)
A	6,87	7,70	8,73	1,95	2,04	2,30
B	6,63	5,76	6,23	1,50	1,40	1,69
C	nd	5,31.10 ⁻³	1,51.10 ⁻³	3,60.10 ⁻³	35,82.10 ⁻³	1,65.10 ⁻³
D*	0,25	1,94	2,50	0,45	0,60	0,61
E	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Retenção de metais no <i>char</i> (%)**	96,40	74,75	71,40	76,83	68,68	73,40

nd: não detectado

* obtido por diferença

** (B/A).100

Fu *et al.* (2008) e Helsen *et al.* (1998) reportaram retenções de metais no *char* de 74,5% e 82,3% para As à 600 °C e 400 °C, respectivamente. Dadas retenções são semelhantes as apresentadas na Tabela 12.

Os metais em fase vapor são aqueles presentes nas correntes D e E, enquanto os metais na fase particulada são aqueles na corrente C. A retenção dos metais foi superior a 68% para ambas as amostras. O cobre apresentou a maior retenção no *char* para ambas as amostras. As concentrações dos metais nas diferentes fases são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13. Concentração de metais nas fases vapor e particulada

Amostra	Fase vapor (mg.Nm ⁻³)			Fase particulada (µg.Nm ⁻³)		
	Cu	Cr	As	Cu	Cr	As
A23	1,52	11,90	15,31	nd	32,58	9,28
A3	1,76	2,37	2,39	14,11	140,30	6,46

nd: não detectado

As concentrações de cromo e arsênio na fase vapor da amostra A23 são superiores as observadas para a amostra A3. Todavia, a concentração de cobre foi semelhante em ambas as amostras em fase vapor. Kakitani *et al.* (2004) confirmam que os metais (CCA) presentes no

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

char são estáveis à lixiviação, devido às alterações nas características do cobre, cromo e arsênio, adquiridas durante a pirólise à elevadas temperaturas. Esta estabilidade permite a utilização segura do *char* para a obtenção de carvão ativado.

As concentrações de todos os metais na fase particulada são muito inferiores (na ordem de 1000 vezes) às observadas na fase vapor, indicando que o lançamento dos metais ocorre preferencialmente pela volatilização dos metais presentes na madeira tratada com CCA (Tabela 13). A redução do lançamento de As em fase vapor é um desafio, tendo em vista que durante o processo termoquímico há a redução do As ($As_2O_5 \rightarrow As_2O_3 + O_2$), e o As (III) é a espécie mais volátil (HELSEN; BULCK, 2005). No entanto, com o uso de um sistema de condensação eficiente, é possível obter um gás efluente com baixas concentrações do metal.

5.4 PRODUTOS DA PIRÓLISE DA MADEIRA TRATADA COM CCA

O rendimento dos produtos obtidos da pirólise de madeira tratada com CCA (amostras A3 e A23), bem como os rendimentos avaliados na literatura são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Rendimento dos produtos da pirólise de madeira

Biomassa	Temperatura (°C)	Produtos (% m.m ⁻¹)			Referência
		Char	Óleo	Gás	
Eucalipto tratado – CCA (A23)*	700	24,2 ^{±0,5}	43,6 ^{±4,0}	32,2 ^{±4,5}	Este trabalho
Eucalipto tratado – CCA (A3)*	700	26,3 ^{±1,6}	44,8 ^{±15,2}	28,9 ^{±13,6}	Este trabalho
Eucalipto sem tratamento	500	42	42	16	(Martins <i>et al.</i> , 2007)
Eucalipto sem tratamento	700	22,9	nd	nd	(GUERRERO <i>et al.</i> , 2005)
Eucalipto sem tratamento	800	21,8	nd	nd	(GUERRERO <i>et al.</i> , 2005)
Madeira tratada – Borato de cobre cromatado (CCB)	372	38,6	36,6	24,8	(KINATA <i>et al.</i> , 2013)
Pinus tratado - CCA	350	30,2	57,7	4,6**	(FU <i>et al.</i> , 2007)

*Valor médio de 2 experimentos

**Total de recuperação dos produtos foi de 92,5%

nd: não detectado

Os diferentes valores encontrados para as amostras de madeira tratada estão associados às diferentes condições utilizadas no processo de pirólise (temperatura/taxa de aquecimento/isoterma) e as diferentes características da biomassa. Os experimentos à baixas temperaturas são responsáveis pelos maiores rendimentos de *char* e menores rendimentos de gás. O rendimento de *char* a partir da pirólise à 700 °C variou entre 24 e 26% (em massa), para A23 e A3, respectivamente. Apesar das amostras A3 e A23 ter diferentes concentrações de

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

metais em sua composição, não foi observada uma variação representativa do rendimento do produto (*char*). O rendimento de *char* das amostras A23 e A3 (24,2% e 26,3%, respectivamente) comparadas aos resultados obtidos na pirólise de eucalipto sem tratamento à temperatura de 700 °C (22, 9 % em massa) e à temperatura de 800 °C (21, 8 % em massa) se assemelham.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

5.5.1 *Char*

A análise da Tabela 15 indica que a composição elementar do *char* (C23) é semelhante aos valores (0,62%, m.m⁻¹ de N, 87,99%, m.m⁻¹ de C, 0,87%, m.m⁻¹ de H, 10,52%, m.m⁻¹ de O) apresentados na literatura (GUERRERO *et al.*, 2005). O *char* produzido pelo autor foi obtido a partir da pirólise de madeira de eucalipto (*Eucalyptus Globulus Labill*), utilizando uma temperatura final de 700 °C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e tempo de residência de 1 hora em reator de leito fixo.

Tabela 15. Caracterização do *char* produzido nos ensaios de pirólise de madeira tratada com CCA em reator de leito fixo

Amostra	C23
N (% , m.m ⁻¹)	0,91
C (% , m.m ⁻¹)	87,65
S (% , m.m ⁻¹)	0,10
H (% , m.m ⁻¹)	1,76
O* (% , m.m ⁻¹)	9,58
Umidade (% , m.m ⁻¹)	3,30
Cinzas (% , m.m ⁻¹)	0,68
Matéria Volátil (% , m.m ⁻¹)	3,73
Carbono Fixo* (% , m.m ⁻¹)	92,29
Poder Calorífico Superior** (kJ.kg ⁻¹)	23415

* obtido por diferença

** base úmida

A baixa presença de matéria volátil (3,73%, m.m⁻¹) no *char* indica que a pirólise da madeira tratada com CCA foi praticamente completa. O elevado teor de carbono fixo (92,29%, m.m⁻¹) presente na amostra (C23) corrobora com seu alto valor de poder calorífico (23415 kJ.kg⁻¹). Além disto, a amostra de *char* apresenta teor de carbono fixo próximo ao encontrado por Tancredi *et al.* (1996b) (89,4%, m.m⁻¹), a partir da pirólise de serragem de madeira de eucalipto (*Eucalyptus Grandis*) à temperatura de 800 °C e tempo de residência de 2 horas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O poder calorífico da amostra (C23) se assemelha ao valor (23500 kJ.kg^{-1}) observado para o *char* obtido a partir da torrefação de madeira de eucalipto (*Eucalyptus gunnii*), à taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ até a temperatura de $290 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 minutos de tempo de residência (MCNAMEE et al., 2015).

As amostras A23 e A3 apresentam grande variação na concentração específica de metais em sua composição, conforme foi analisado no item 5.3 (Tabela 11). Desta forma, o *char* resultante dos ensaios de pirólise destas amostras, foi analisado separadamente, conforme é apresentado na Tabela 16.

Tabela 16. Concentração específica média de metais no *char* obtido a partir das pirólises de diferentes amostras (A3 e A23)

Amostra	Cobre (mg.kg^{-1})	Cromo (mg.kg^{-1})	Arsênio (mg.kg^{-1})
Char A23	$41,30^{\pm 16,0}$	$28,21^{\pm 21,6}$	$38,95^{\pm 15,0}$
Char A3	$7,22^{\pm 3,8}$	$6,51^{\pm 3,8}$	$8,98^{\pm 3,4}$

A concentração dos metais no *char* obtido da pirólise da amostra A3 (parte mais interna do poste) é inferior à observada no *char* a partir da pirólise da amostra A23, a qual é composta das frações 2 e 3, ou seja, da parte intermediária e interna do poste. Esta tendência está associada a menor concentração de metais presentes na parte interna do poste, devido ao processo de impregnação sob pressão em autoclave. Conforme esperado, houve uma diminuição da concentração de metais na amostra *char* A3, tendo em vista a menor concentração de metais na amostra A3.

5.5.2 Gás combustível

Tendo em vista a semelhança da composição química das frações (C2 e C3) da madeira tratada com CCA, conforme apresentado no item 4.2.8.3, os resultados da concentração dos gases não condensáveis são apresentados referentes à média dos 4 ensaios de pirólise das amostras A23 (duplicata) e A3 (duplicata).

A influência da temperatura e o tempo (a partir da isoterma a $700 \text{ }^\circ\text{C}$) de coleta dos gases durante a pirólise sobre a concentração molar e sobre a concentração de massa (em base livre de N_2) dos gases não condensáveis produzidos no processo de pirólise das amostras de madeira tratada com CCA (A23 e A3) é apresentada na Figura 22.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

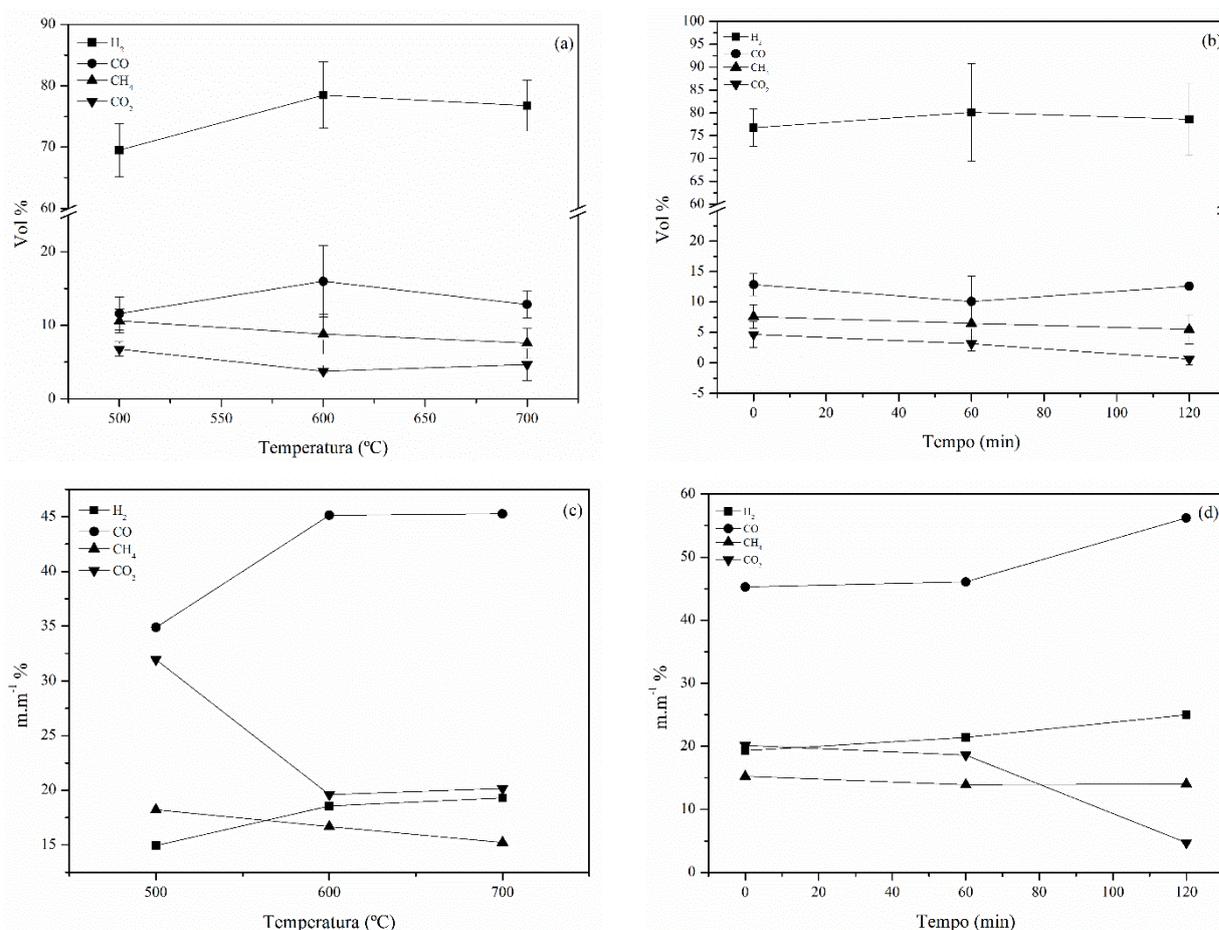


Figura 22. Influência da temperatura e do tempo de isoterma (700 °C) sobre a concentração (em base livre de N₂) dos gases não condensáveis: (a/b) concentração molar (vol %); (c/d) concentração mássica (m.m.⁻¹ %)

Com o aumento da temperatura (500 a 600 °C), houve um incremento da produção de hidrogênio (69,5 para 78,5% vol) e de CO (11,6 a 15,98% vol) e uma redução da concentração de CH₄ (10,6 a 8,82% vol) e de CO₂ (6,76 a 3,77% vol). Nas Figuras 22c e 22d os valores foram calculados a partir do valor médio da concentração molar do gás (Figuras 22a e 22b).

Heidari *et al.* (2014) realizaram experimentos de pirólise de madeira de eucalipto em um reator de leito fluidizado. Os autores relataram que a concentração de CO₂ diminuiu de 47% (em massa) a 450 °C para 22,9% (em massa) a 600 °C, e a concentração de CO aumentou de 19,9 para 44,1% (em massa), com o aumento da temperatura de 450 para 600 °C. O H₂ não foi identificado até a temperatura de 550 °C e apresentou uma concentração de aproximadamente 7% (em massa) a 600 °C. O comportamento da concentração de CO₂ foi semelhante à observada no presente trabalho, onde houve uma redução de 31,9% (em massa) a 500 °C para 19,6% (em massa) a 600 °C, bem como a concentração de CO aumentou de 34,8% (em massa) a 500 °C para 45,1% (em massa) a 600 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A principal diferença entre os resultados encontrados neste trabalho e os dados da literatura está associada com a concentração de H₂. Nos experimentos com madeira de eucalipto tratada com CCA, a concentração de H₂ (18,56% em massa) foi 2,6 vezes maior do que o observado por Heidari *et al.* (2014) a 600 °C (7% em massa), bem como apresenta um ligeiro aumento com o incremento da temperatura. Este fato pode ser explicado pela presença dos metais na madeira tratada com CCA, os quais atuam como catalisadores. Chen *et al.* (2003) relatam que Cr₂O₃ exercem efeito catalítico sobre a produção de H₂, bem como o potássio (K) e o sódio (Na), podem conduzir a efeitos catalíticos positivos sobre a produção de hidrogênio (H₂). Juchelková *et al.* (2015) também observaram uma correlação positiva entre o rendimento de H₂ e o teor de potássio. De acordo com Zabaniotou *et al.* (2008), o efeito catalítico pode ser devido à reação de deslocamento gás-água ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). A 500 °C a reação de deslocamento gás-água não alcança um completo equilíbrio. No entanto, com o auxílio do catalisador, a reação de deslocamento gás-água aproxima-se do limite termodinâmico. Isto significa que a reação inversa não foi favorável, e assim, a produção de H₂ aumenta. López-González *et al.* (2014) relatam um elevado teor de K (cerca de 0,5% em massa) na madeira de eucalipto. Portanto, a presença de Cr e K na madeira de eucalipto tratada com CCA podem ter contribuído para o aumento da concentração de H₂.

No processo de pirólise, a lignina é o principal componente da biomassa responsável pela produção de hidrogênio (H₂) e metano (CH₄). A celulose é responsável pela produção de elevadas concentrações de monóxido de carbono (CO), enquanto que a hemicelulose é responsável pela produção de dióxido de carbono (CO₂) (JUCHELKOVÁ *et al.*, 2015).

Conforme Yang *et al.* (2007), a taxa de produção máxima de CO₂ proveniente da pirólise da hemicelulose, bem como de CO a partir da pirólise de celulose, ocorre em torno de 450 °C. Segundo estes autores, com o incremento da temperatura ocorre uma diminuição da concentração de CO. A taxa máxima de produção de H₂ a partir da pirólise da lignina ocorre em torno de 650 °C, e a taxa máxima de produção do CH₄ ocorre entre 500 e 600 °C.

A elevada concentração de H₂ (Figuras 22a e 22b), principalmente a 700 °C e 60 minutos de isoterma, deve estar associada à degradação da lignina e hemicelulose presentes na madeira tratada com CCA. A taxa máxima de produção de CO a 600 °C (15,98% vol) deve estar associada à degradação da celulose. A taxa máxima de geração do CH₄ ocorre a 500 °C (10,6% vol).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 23 é apresentado o somatório dos gases não condensáveis ($H_2/CO/CH_4/CO_2$) produzidos nos ensaios de pirólise da madeira tratada com CCA (A23 e A3). Considera-se que a taxa de reação máxima ocorre quando o somatório dos gases não condensáveis é máximo.

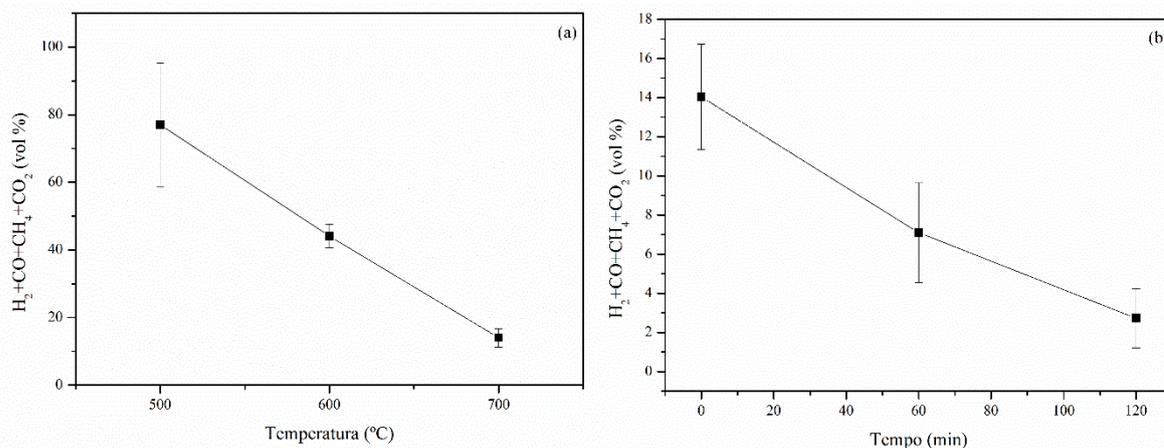


Figura 23. Produção de gases não condensáveis: (a) à diferentes temperaturas; (b) à diferentes tempos de isoterma (700 °C)

Dentre as temperaturas analisadas, a taxa de reação máxima foi observada em 500 °C. Após a taxa de reação máxima ser atingida, observou-se uma redução contínua da produção de gases não condensáveis. Sabe-se que à 500 °C a pirólise primária está quase finalizada e inicia o craqueamento do alcatrão (ANCA-COUCÉ, 2016). Os principais produtos do craqueamento do alcatrão são CO e H_2 . De acordo com Kosov *et al.* (2014), a taxa máxima de decomposição de voláteis pelo craqueamento do alcatrão ocorre no intervalo de temperatura de 300 a 370 °C, enquanto que a temperaturas superiores à 450 °C há uma diminuição representativa desta taxa. Como observado na análise termogravimétrica (Figura 21), após a temperatura de 450 °C há uma diminuição da taxa de reação, indicando uma redução na taxa de formação de gases não condensáveis.

Na Figura 24 são apresentados os valores (em base livre de N_2) referente ao poder calorífico do gás combustível gerado a partir das pirólises A23 e A3. O poder calorífico foi calculado com base nos calores de combustão dos gases e suas respectivas concentrações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

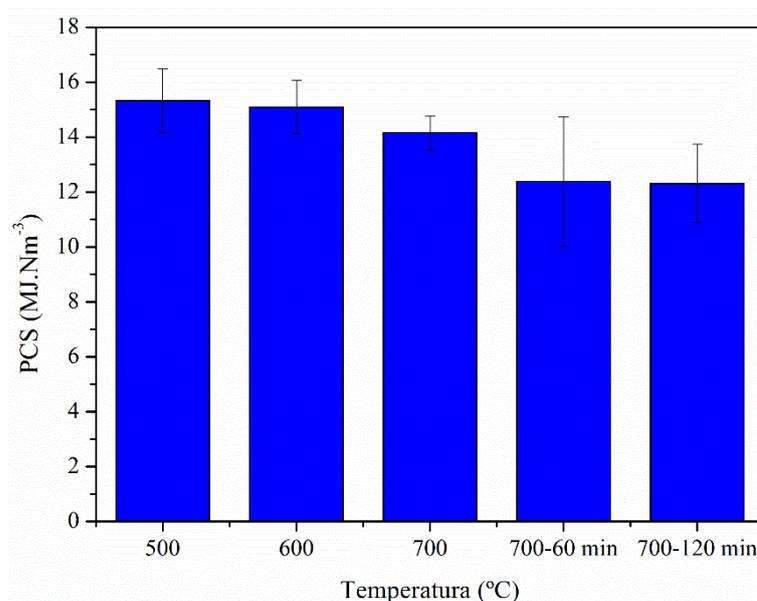


Figura 24. Efeito da temperatura sobre o poder calorífico superior do gás combustível gerado nos ensaios de pirólise

O poder calorífico superior do gás combustível diminui com o incremento da temperatura, bem como no período de temperatura constante (isoterma), reduzindo de 15,3 para 12,3 MJ.Nm⁻³. Conforme Meng *et al.* (2016), o poder calorífico superior do gás combustível é afetado pelos componentes do mesmo. Como mostrado na Figura 22a, com o aumento da temperatura há um incremento da concentração de H₂, enquanto a concentração de CH₄ sofre uma redução. Tendo em vista o maior calor de combustão do CH₄ em base volumétrica (vide Tabela 2), há uma redução do poder calorífico do gás combustível.

Em algumas aplicações, o gás pirolítico depende da razão H₂/CO. A razão molar H₂/CO encontrada neste trabalho variou entre 6 e 8. De acordo com Chen *et al.* (2012) esta razão é adequada para a redução de óxidos de ferro em processos de redução da indústria siderúrgica.

5.6 PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO CARVÃO ATIVADO

As amostras de carvão ativado impregnadas com H₃PO₄ na razão 2:1 foram caracterizadas segundo suas propriedades texturais, com o intuito de identificar sua capacidade de adsorção de CO₂. Na Figura 25 é apresentada a área superficial BET (S_{BET}) das amostras de carvão ativado em função de diferentes condições de ativação do *char*.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

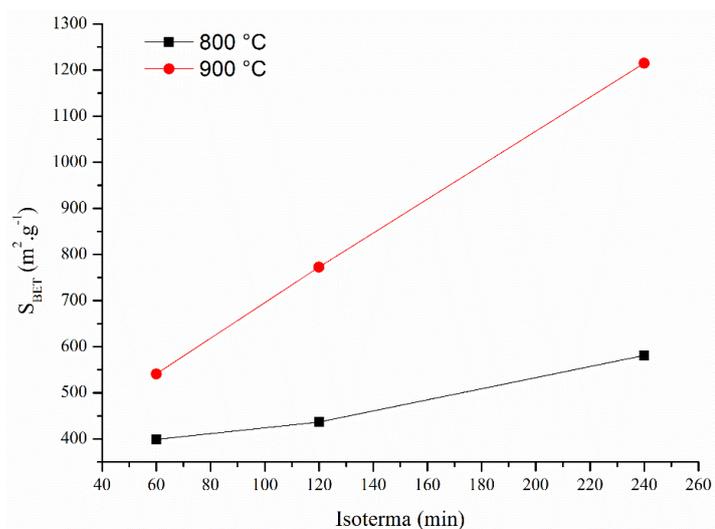


Figura 25. Influência do tempo e da temperatura de ativação sobre a área superficial (S_{BET}) do carvão ativado impregnado com H_3PO_4 na razão 2:1

O aumento da temperatura de ativação, bem como o tempo de ativação contribuíram para o aumento da área superficial. O efeito do tempo de ativação sobre a área superficial foi mais pronunciado a temperatura de 900 °C. Entretanto, o rendimento (massa final de carvão ativado/massa inicial de *char* impregnado com H_3PO_4 na razão 2:1) apresenta uma tendência inversa, ou seja, diminui com o aumento da temperatura e com o tempo de ativação, conforme é apresentado na Figura 26.

Tancredi *et al.* (1996b) obtiveram valores de área superficial variando de 780 a 1190 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ do carvão ativado obtido a partir da pirólise de serragem de eucalipto, submetida à temperatura de 800 °C, tempo de residência de 2 horas e ativação física em atmosfera de CO_2 .

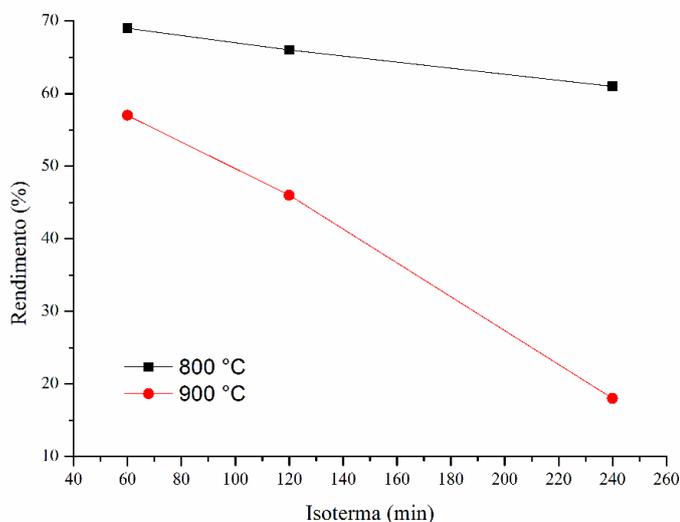


Figura 26. Relação entre tempo de isoterma, temperatura e respectivos rendimentos de carvão ativado impregnado com H_3PO_4 na razão 2:1

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 27 é possível verificar que a área superficial do carvão ativado é inversamente proporcional ao rendimento proveniente do processo de ativação física. Dada tendência pode ser explicada pela reação C-CO₂ ocorrida durante o processo de ativação física, promovendo perda do carbono fixo presente no *char* e consequente aumento da área superficial do substrato (LUA *et al.*, 2004).

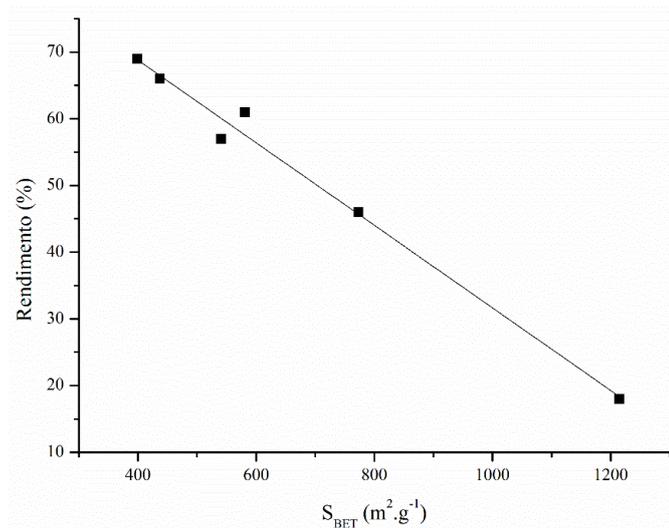


Figura 27. Relação entre a área superficial e o rendimento de carvão ativado impregnado com H₃PO₄ na razão 2:1

Como é observado na Figura 28, a temperatura tem efeito importante sobre o desenvolvimento dos poros, contribuindo para o aumento da área superficial e volume de microporos de diâmetro médio de 0,3 a 1 nm.

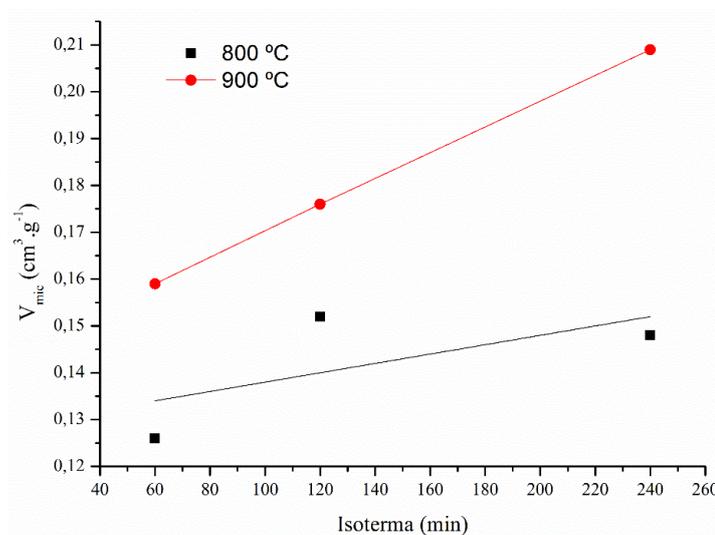


Figura 28. Efeito do tempo de isoterma e temperatura sobre o volume de microporos (0,3-1 nm) presentes no carvão ativado impregnado com H₃PO₄ na razão 2:1

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 29 apresenta a correlação entre o volume de poros e a área superficial. Observou-se que o volume de microporos com diâmetro médio de 1 a 2 nm (Figura 29a), bem como o volume de microporos com diâmetro médio de 0,3 a 1 nm (Figura 29b) aumentam com o acréscimo da área superficial.

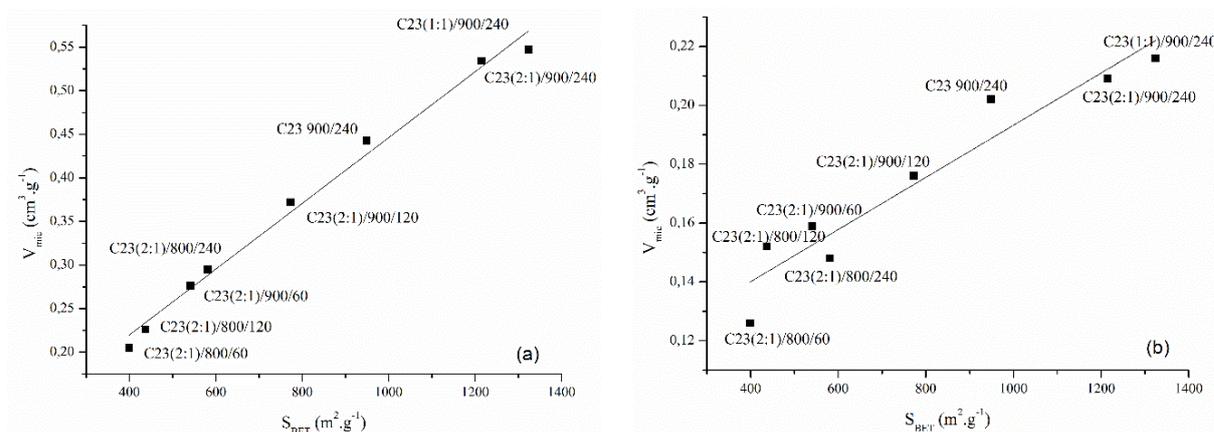


Figura 29. Relação entre área superficial e volume de microporos: (a) diâmetro médio do poro de 1 a 2 nm; (b) diâmetro médio do poro de 0,3 a 1 nm

A presença de microporos de diâmetro médio entre 0,3 e 1 nm confirmam que o carvão ativado produzido a partir da madeira tratada com CCA pode ser utilizado na adsorção de CO_2 .

Foi avaliado o efeito da impregnação de H_3PO_4 nas amostras de carvão ativado a partir do *char* obtido por meio da pirólise da madeira tratada com CCA, submetidas à ativação física em CO_2 até a temperatura final de 900 °C e isoterma de 240 minutos. Na Figura 30 é apresentado o resultado desta avaliação, onde se observa a área superficial de cada amostra de carvão ativado, quando alteradas as razões de impregnação de H_3PO_4 (2:1 e 1:1, bem como sem impregnação).

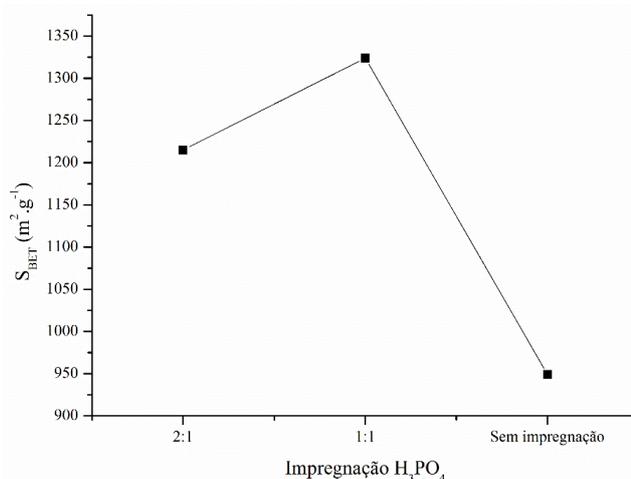


Figura 30. Relação entre área superficial e razão de impregnação de H_3PO_4 no carvão ativado à 900 °C e isoterma de 240 minutos

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de carvão ativado produzidas a temperatura de 900 °C e isoterma de 240 min impregnadas com H₃PO₄ (2:1/1:1) apresentaram maiores áreas superficiais em relação à amostra produzida a partir do char sem impregnação. Todavia, o aumento da razão de impregnação (maior massa de ácido) causou uma menor área superficial do carvão ativado.

Na Figura 31 verifica-se a relação entre as diferentes razões de impregnação de H₃PO₄ sobre o volume de microporos (0,3-1 nm) presentes no carvão ativado.

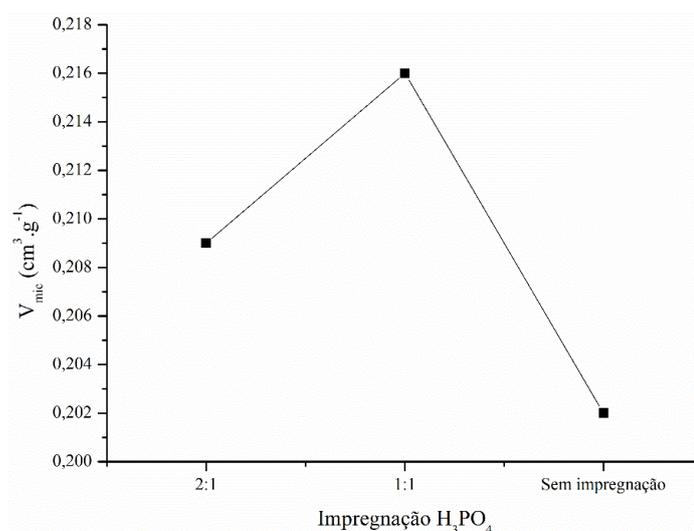


Figura 31. Efeito da razão de impregnação de H₃PO₄ sobre o volume de microporos (0,3-1 nm)

A área superficial e volume de poros estão associados ao teor de cinzas presente no carvão ativado. Desta forma, a redução do teor de cinzas contribui para o aumento da área superficial e volume de poros do carvão ativado (JAGTOYEN *et al.*, 1993).

Durante a ativação física, o ácido fosfórico auxilia na reação do carbono fixo com CO₂, promovendo o aumento no teor de cinzas presente no carvão ativado proveniente deste processo. O *char* produzido nos ensaios de pirólise (C23) apresentou 0,68 (% m.m⁻¹) de cinzas (Tabela 15), sofrendo um incremento deste valor, a partir da impregnação com H₃PO₄ e ativação física (900 °C e 240 minutos de isoterma).

Ao comparar as amostras de carvão ativado impregnadas com H₃PO₄, C23(2:1)900/240 (2,34 % m.m⁻¹ de cinzas) e C23(1:1)900/240 (0,95 % m.m⁻¹ de cinzas) com a amostra sem a impregnação C23 900/240 (0,32 % m.m⁻¹ de cinzas), verifica-se o aumento da carga de matéria inorgânica (cinzas) no carvão ativado, a partir do incremento da razão de impregnação do H₃PO₄. O aumento do teor de cinzas na amostra C23(2:1)900/240 pode ter contribuído para a redução do volume de microporos (Figura 31), bem como a redução da área superficial

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

(Figura 30) do carvão ativado. A impregnação de teores maiores que 5% de ácido fosfórico promove reações de desidratação que conduzem à formação de estruturas condensadas, não degradáveis (DOBELE *et al.*, 1999).

As isotermas de adsorção das diferentes amostras de carvão ativado são apresentadas na Figura 32. Para fins de comparação, também é apresentada a isoterma de adsorção da amostra de *char* proveniente das pirólises de madeira tratada com CCA, sem ativação física e sem impregnação de H_3PO_4 (C23).

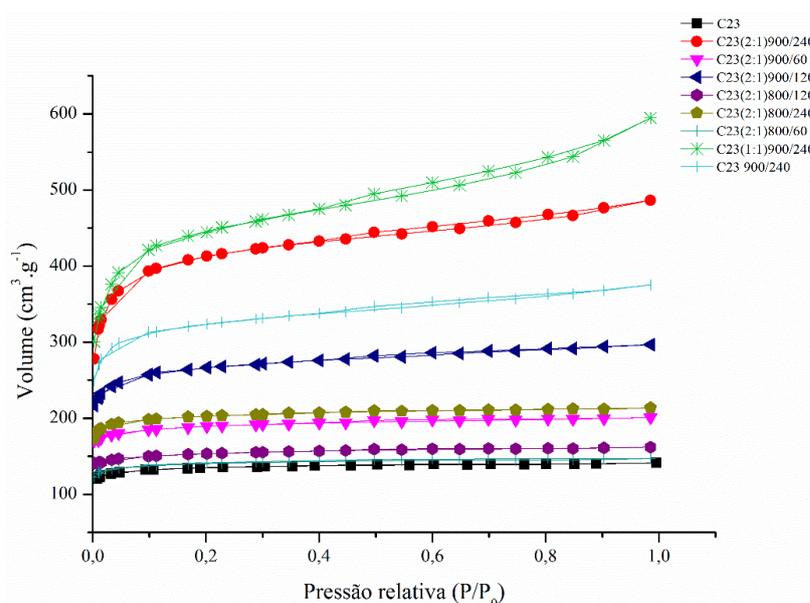


Figura 32. Isotermas de adsorção de diferentes amostras de carvão ativado

Os diferentes parâmetros de ativação física (temperatura/isoterma) e relações de impregnação do agente ativante (H_3PO_4) influenciam diretamente no modelo de isoterma de adsorção/dessorção.

As amostras de carvão ativado provenientes do *char* a partir da pirólise de madeira tratada com CCA (C23(2:1)800/60; C23(2:1)800/120; C23(2:1)800/240; C23(2:1)900/60; C23(2:1)900/120; C23(2:1)900/240; C23(1:1)900/240; C23 900/240), bem como a amostra de *char* produzido nos ensaios de pirólise e sem sofrer os processos de impregnação de H_3PO_4 e de ativação física (C23) apresentam isotermas de adsorção do tipo típico I, a qual define-se pela elevada taxa de adsorção à baixa pressão relativa (P/P_0) e alcançando posteriormente um platô horizontal, caracterizando materiais adsorventes microporosos (HEIDARI *et al.*, 2014b).

As isotermas de adsorção dos carvões ativados produzidos à elevada temperatura com isoterma mais extensa (C23(2:1)900/240; C23(1:1)900/240) caracterizam-se por uma curva gradualmente inclinada e pequenos laços de histerese. Estas isotermas representam uma

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

combinação das isotermas dos tipos I e II, onde apresentam um rápido aumento da quantidade de gás adsorvido à baixa pressão relativa, e tornando-se uma adsorção mais em valores intermediários de P/P_0 . Na região final da curva visualiza-se um rápido aumento da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Este fato deve-se ao início da formação de múltiplas camadas e representa sólidos adsorventes mesoporosos (TEIXEIRA *et al.*, 2001; ROCHA, 2006).

Verifica-se que as isotermas representativas das amostras C23(2:1)900/240 e C23(1:1)900/240 são atribuídas à formação da maior fração de mesoporosidade presente no carvão ativado, conforme comprova-se na Tabela 17, onde verifica-se que o H_3PO_4 favorece a formação de meso e macroporos (HEIDARI *et al.*, 2014a).

Tabela 17. Desempenho geral das amostras de carvão ativado

Amostra	Rendimento (%)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	S _{mic} (m ² .g ⁻¹)	V _{mic} * (cm ³ .g ⁻¹)	V _{mic} ** (cm ³ .g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ .g ⁻¹)
C23(2:1)800/60	69,3	399,5	0.227	383	0,205	0,126	0.022
C23(2:1)800/120	66,4	436,8	0.250	419	0,226	0,152	0.024
C23(2:1)800/240	61,3	581,3	0.330	555	0,295	0,148	0.035
C23(2:1)900/60	57,7	541,5	0.310	516	0,276	0,159	0.034
C23(2:1)900/120	45,9	773,2	0.459	710	0,372	0,176	0.087
C23(2:1)900/240	18	1215	0.752	1058	0,534	0,209	0.218
C23(1:1)900/240	13,6	1324	0.919	1080	0,547	0,216	0.372
C23 900/240	34,5	948,9	0.580	856	0,443	0,202	0.137

* volume de microporos (1-2 nm)

** volume de microporos (0,3-1 nm)

5.7 ADSORÇÃO DE CO₂

Todas as amostras de carvão ativado obtidas da ativação do *char* proveniente da pirólise da madeira tratada com CCA apresentaram elevada capacidade de adsorção de CO₂ (69 a 83 mg.g⁻¹), sendo que a adsorção ocorreu praticamente em sua integridade no primeiro minuto de ensaio (65 a 77 mg.g⁻¹), como observado na Figura 33.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

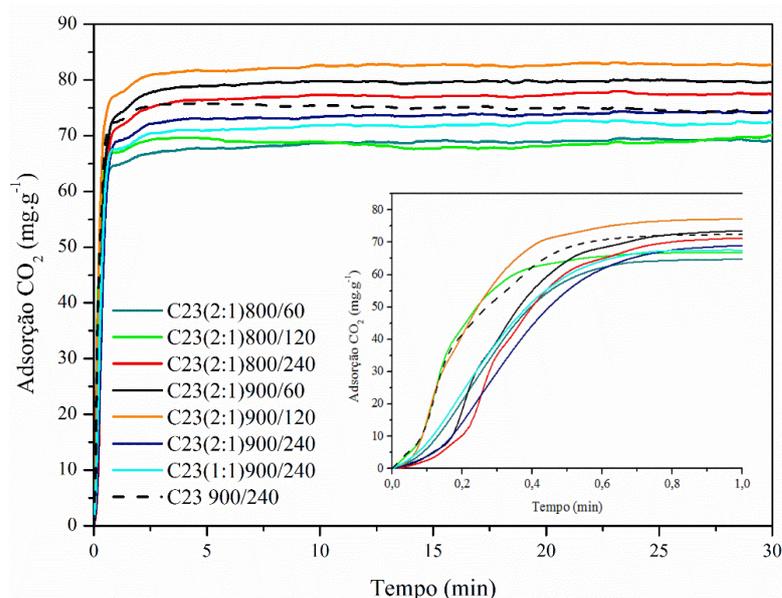


Figura 33. Capacidade de adsorção de CO₂ de diferentes amostras de carvão ativado

A amostra C23 (2:1)900/120 apresentou uma rápida adsorção de CO₂, atingindo 77 mg.g⁻¹ no primeiro minuto. Até atingir o tempo de 10 minutos, a adsorção alcançou 83 mg.g⁻¹, mantendo-se constante até ao fim do teste (30 minutos).

Os diferentes volumes de microporos são possíveis causas da diferença de adsorção entre as amostras. O elevado volume de microporos estreitos presentes no carvão ativado é o principal responsável pelo aumento da capacidade de adsorção de CO₂, sendo que a elevada área superficial ou o volume total de poros não são fundamentais para a adsorção do CO₂, segundo Zhang *et al.* (2015).

A área superficial e o volume de microporos não apresentam uma correlação linear com a capacidade de adsorção de CO₂ das amostras de carvão ativado. Outros estudos observaram o mesmo comportamento (HEIDARI *et al.*, 2014a; DAVID; KOPAC, 2014; SONG *et al.*, 2015; FIUZA *et al.*, 2015). A microporosidade do carvão ativado (e não a área superficial) desempenha um importante papel na capacidade de adsorção de CO₂.

A Figura 34 apresenta os ciclos de adsorção/dessorção de CO₂ para a amostra C23 (2:1)900/240. O resultado demonstrou a estabilidade do adsorvente produzido a partir da madeira tratada com CCA, o qual apresentou rápida cinética de adsorção/dessorção, a qual é uma característica importante na seleção de adsorventes (RASHIDI; YUSUP, 2016). A regeneração total do carvão ativado pode ser observada à 37 °C (curva tracejada do gráfico), permitindo sua reutilização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

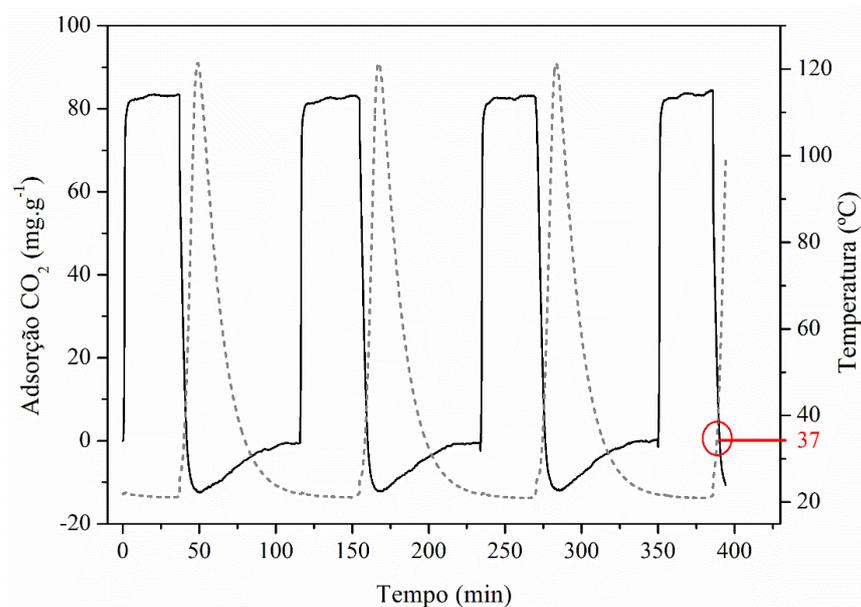


Figura 34. Ciclos de adsorção/dessorção de CO₂ da amostra de carvão ativado produzido a partir da madeira tratada com CCA (C23(2:1)900/240)

A presença de metais (Cr/Cu) no carvão ativado pode contribuir para o aumento da adsorção de CO₂. Hosseini *et al.* (2015) observaram um aumento de aproximadamente 49% da capacidade de adsorção de CO₂ com o acréscimo de cobre no material carbonoso.

Os metais carregados eletronicamente estão ligados a grupos funcionais a fim de fornecer sítios ativos para a adsorção de CO₂, por meio de processo de quimissorção. Considerando que as moléculas de CO₂ possuem natureza ácida, o óxido metálico aumentada a adsorção de CO₂, devido às suas características de base (KIM *et al.*, 2010).

As amostras de *char* provenientes da pirólise da madeira tratada com CCA apresentaram concentrações de metais de 0,0032 e 0,0028% (em massa) para cobre e cromo, respectivamente. Segundo Somy *et al.* (2009), a impregnação de Cr₂O (0,00034%) no carvão ativado elevou a capacidade de adsorção de CO₂ entre 30 e 50%.

6 CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas a partir deste trabalho e com base nos objetivos específicos propostos.

Caracterizar (análise imediata/análise elementar/poder calorífico/concentração metais) as amostras (frações internas do poste) de madeira tratada com CCA.

A parte mais interna do poste (amostra A3) apresentou menor concentração dos metais (4,00 mg.kg⁻¹ de Cu; 4,19 mg.kg⁻¹ de Cr; 4,72 mg.kg⁻¹ de As). O elevado teor de matéria volátil (83,53 %, m.m⁻¹ para A23 e 83,23 %, m.m⁻¹ para A3) e baixo teor de cinzas (0,62%, m.m⁻¹ para A23 e 0,61 %, m.m⁻¹ para A3) das amostras de madeira tratada com CCA apresentam-se como uma matéria-prima extremamente atrativa para os processos de pirólise. As correlações empíricas ajustaram de forma adequada o poder calorífico experimental das amostras A23 e A3 (14501 e 15497 kJ.kg⁻¹, respectivamente).

Caracterizar (análise imediata/análise elementar/poder calorífico) as diferentes correntes (char/gás combustível) do processo de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo.

O poder calorífico do *char* obtido a partir da pirólise da madeira tratada com CCA (*char* C23) foi de 23415 kJ.kg⁻¹. O elevado poder calorífico do *char* está associado ao seu alto teor de carbono fixo (92,29%, m.m⁻¹).

A baixa presença de matéria volátil (3,73%, m.m⁻¹) no *char* indica que a pirólise da madeira tratada com CCA foi quase completa.

O aumento da temperatura de pirólise (de 500 a 600 °C), contribuiu no incremento da produção de hidrogênio (69,5 para 78,5% vol).

A taxa de reação máxima (77% vol) da pirólise de madeira tratada com CCA, bem como o máximo valor de poder calorífico superior do gás combustível (15,32 MJ.Nm⁻³) foram observados na temperatura de 500 °C. Com o incremento de temperatura (700 °C), bem como no tempo de 120 minutos de temperatura constante, verificou-se a redução da produção de gases não condensáveis (2,73% vol), bem como o do poder calorífico superior do gás combustível (12,31 MJ.Nm⁻³).

Determinar a distribuição dos metais nas diferentes correntes (char/óleo pirolítico/gás combustível) do processo de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo.

A maior parte dos metais presentes na madeira tratada com CCA ficou retida no *char* (>68%) no processo de pirólise.

6 CONCLUSÕES

A amostra *char* A3 apresentou uma reduzida concentração de metais (7,22 mg.kg⁻¹ de Cu; 6,51 mg.kg⁻¹ de Cr; 8,98 mg.kg⁻¹ de As) em relação a amostra *char* A23 (41,30 mg.kg⁻¹ de Cu; 28,21 mg.kg⁻¹ de Cr; 38,95 mg.kg⁻¹ de As).

Determinar a distribuição dos metais nas fases particulada e vapor provenientes do processo de pirólise da madeira tratada com CCA em reator de leito fixo.

As concentrações dos metais (Cu, Cr e As) na fase particulada (0 µg.Nm⁻³, 32,58 µg.Nm⁻³ e 9,28 µg.Nm⁻³, respectivamente) para a amostra A23 e (14,11 µg.Nm⁻³, 140,30 µg.Nm⁻³ e 6,46 µg.Nm⁻³, respectivamente) para a amostra A3 são muito inferiores as observadas na fase vapor (1,52 mg.Nm⁻³, 11,90 mg.Nm⁻³ e 15,31 mg.Nm⁻³, respectivamente) para a amostra A23 e (1,76 mg.Nm⁻³, 2,37 mg.Nm⁻³ e 2,39 mg.Nm⁻³, respectivamente) para a amostra A3. Dada variação indica que o lançamento dos metais ocorre preferencialmente pela volatilização dos metais presentes na madeira tratada com CCA.

Avaliar o efeito dos parâmetros (temperatura/tempo de residência/razão de impregnação do reagente químico) do processo de ativação do char sobre as propriedades (área superficial/distribuição e tamanho de poros) do carvão ativado.

Valores superiores de temperatura (900 °C), isoterma (240 min) e razão de impregnação de H₃PO₄ de 1:1 são responsáveis pela formação de um carvão ativado com elevada área superficial (1324 m².g⁻¹). Com o aumento do tempo de isoterma de 60 a 240 min (900 °C / Impregnação H₃PO₄ Razão 2:1) verificou-se o incremento do volume de microporos de diâmetro de 0,3 a 1 nm (0,159 a 0,209 cm³.g⁻¹).

Avaliar a capacidade de adsorção de CO₂ do carvão ativado.

As amostras de carvão ativado apresentaram elevada capacidade de adsorção de CO₂ (69 a 83 mg.g⁻¹), sendo que a adsorção ocorreu praticamente em sua integridade no primeiro minuto de ensaio (65 a 77 mg.g⁻¹). A presença de metais (Cr/Cu) no carvão ativado pode ter contribuído para o aumento da adsorção de CO₂.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, sugere-se o comparativo das amostras de madeira tratada com CCA e amostras de madeira sem tratamento, para a verificação do efeito catalítico dos metais presentes no preservante.

Sugere-se também a realização de ensaios de pirólise da madeira com temperaturas inferiores a 700 °C, uma vez que a taxa de reação máxima da pirólise de madeira tratada com CCA foi observada à temperatura de 500 °C.

REFERÊNCIAS

ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, p. 41–79, 2016.

ARRIAGADA, R.; BELLO, G.; GARCÍA, R.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A. Carbon molecular sieves from hardwood carbon pellets. the influence of carbonization temperature in gas separation properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 81, n. 1-3, p. 161–167, 2005.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1762-84(2013)**: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

_____. **ASTM D4239-14e2**: Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.

_____. **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.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis**. Burlington: Elsevier, 2010.

BIANCHI, O.; CASTEL, C. D.; OLIVEIRA, R. V. B. DE; BERTUOLI, P. T.; HILLING, E. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, v. 20, p. 395–400, 2010.

BIERMANN, C. J. **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2. ed. Oregon: Academic Press, 1996.

BROETTO, C. C. **Projeto, construção e avaliação preliminar de um reator de leito fluidizado para pirólise de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA)**. 2013. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e tecnologias, Caxias do Sul, 2013.

CEN – EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **CEN BT/TF 143**: Organic contaminants (“tar”) in biomass producer gases. 2005.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid, and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051-1063, 2002.

REFERÊNCIAS

CHEN, G.; ANDRIES, J.; SPLIETHOFF, H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. **Energy Conversion and Management**, v. 44, n. 14, p. 2289–2296, 2003.

CHEN, W. H.; LIN, M. R.; YU, A. B.; DU, S. W.; LEU, T. S. Hydrogen production from steam reforming of coke oven gas and its utility for indirect reduction of iron oxides in blast furnace. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 16, p. 11748–11758, 2012.

CODER, K. D. Nitrogen Content & Growth. **Warnell - School of forest and Natural Resources**, v. 305, p. 1-12, 2012.

CORDERO, T.; MARQUEZ, F.; RODRIGUEZ-MIRASOL, J.; RODRIGUEZ, J. J. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, v. 80, n. 11, p. 1567-1571, 2001.

CPFL. Companhia Paulista de Fornecimento de luz. **Relatório Anual 2013**. Disponível em: <<http://www.cpfl.com.br/institucional/relatorio-anual/Documents/ra-cpfl-2013.pdf>>. Acesso em: 16 jun. 2015.

_____. **Relatório Anual 2014**. Disponível em: <<http://www.cpfl.com.br/institucional/relatorio-anual/Documents/RA-8-cpfl-2014.pdf>>. Acesso em: 16 jun. 2015.

CREAMER, A. E.; GAO, B.; WANG, S. Carbon dioxide capture using various metal oxyhydroxide-biochar composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 826–832, 2016.

CREAMER, A. E.; GAO, B.; ZHANG, M. Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood. **Chemical Engineering Journal**, v. 249, p. 174–179, 2014.

CUYPERS, F.; DOBBELAERE, C. DE; HARDY, A.; BAEL, M. K. VAN; HELSEN, L. Thermal behaviour of arsenic trioxide adsorbed on activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1238–1243, 2009.

CUYPERS, F.; HELSEN, L. Pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste at elevated pressure: Influence of particle size, heating rate, residence time, temperature and pressure. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 92, n. 1, p. 111–122, 2011.

DAVID, E.; KOPAC, J. Activated carbons derived from residual biomass pyrolysis and their CO₂ adsorption capacity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 322–332, 2014.

DEGROOT, W. F.; RICHARDS, G. N. Relative rates of carbon gasification in oxygen, steam and carbon dioxide. **Carbon**, v. 27, n. 2, p. 247–252, 1989.

DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1357–1378, 2001.

REFERÊNCIAS

- DOBELE, G.; ROSSINSKAJA, G.; TELYSHEVA, G.; MEIER, D.; FAIX, O. Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, p. 307–317, 1999.
- DU, S.; GAMLIEL, D. P.; VALLA, J.; BOLLAS, G. M. Catalytic pyrolysis of char and coke precursors: an investigation of the formation mechanisms of char and coke. In: AICHE ANNUAL MEETING, 14., 2014, Atlanta. **Anais...** Atlanta, 2014.
- FIUZA JÚNIOR, R. A.; JESUS NETO, R. M.; CORREIA, L. B.; ANDRADE, H. M. C. Preparation of granular activated carbons from yellow mombin fruit stones for CO₂ adsorption. **Journal of environmental management**, v. 161, p. 198–205, 2015.
- FU, Q.; ARGYROPOULOS, D. S.; TILOTTA, D. C.; LUCIA, L. A. Products and functional group distributions in pyrolysis oil of chromated copper arsenate (CCA)-treated wood, as elucidated by gas chromatography and a novel ³¹P NMR-based method. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 16, p. 5258–5264, 2007.
- _____. Understanding the pyrolysis of CCA-treated wood: part I. effect of metal ions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 81, n. 1, p. 60–64, 2008.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2. ed. New York: Academic Press, 1982.
- GRESS, J.; OLIVEIRA, L. M.; SILVA, E. B.; LESSL, J. M.; WILSON, P. C.; TOWNSEND, T.; MA, L. Q. Cleaning-induced arsenic mobilization and chromium oxidation from CCA-wood deck: potential risk to children. **Environment International**, v. 82, p. 35–40, 2015.
- GRIECO, E.; BALDI, G. Analysis and modelling of wood pyrolysis. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 4, p. 650–660, 2011.
- 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**, v. 74, n. 1-2, p. 307–314, 2005.
- GUO, X.; WANG, S.; WANG, K.; LIU, Q.; LUO, Z. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 1, p. 42–46, 2010.
- HEIDARI, A.; YOUNESI, H.; RASHIDI, A.; GHOREYSHI, A. Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: effect of chemical activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 579–588, 2014a.
- HEIDARI, A.; STAHL, R.; YOUNESI, H.; RASHIDI, A. TROEGER, N.; GHOREYSHI, A. A. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of Eucalyptus grandis in fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2594-2602, 2014b.
- HELSEN, L. The Chartherm process, what's in the name? **Waste Management**, v. 29, n. 5, p.

REFERÊNCIAS

1649–1657, 2009.

HELSEN, L.; BULCK, E. V. Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermochemical conversion processes. **Environmental pollution**, v. 134, n. 2, p. 301–14, 2005.

HELSEN, L.; BULCK, E. V.; BAEL, M. K. V.; MULLENS, J. Arsenic release during pyrolysis of CCA treated wood waste: current state of knowledge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68-69, p. 613–633, 2003.

HELSEN, L.; BULCK, E. V.; HERY, J. S. Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis. **Waste Management**, v. 18, n. 6-8, 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**, v. 52, p. 65–86, 1999.

HEYMANS, N.; VAESEN, S.; DE WEIRELD, G. A complete procedure for acidic gas separation by adsorption on MIL-53 (Al). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 154, p. 93–99, 2012.

HILLIG, É.; SCHNEIDER, V. E.; WEBER, C.; TECCHIO, R. D. Resíduos de madeira da indústria madeireira – caracterização e aproveitamento. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 26., 2006, Fortaleza. **Anais...** Fortaleza, 2006.

HOSSEINI, S.; BAYESTI, I.; MARAHEL, E.; BABADI, F. E.; ABDULLAH, L. C.; CHOONG, T. S. Y. Adsorption of carbon dioxide using activated carbon impregnated with Cu promoted by zinc. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 52, p. 109–117, 2015.

JAGTOYEN, M.; GROppo, J.; DERBYSHIRE, F. Activated carbons from bituminous coals by reaction with H₃PO₄: The influence of coal cleaning. **Fuel Processing Technology**, v. 34, n. 2, p. 85–96, 1993.

JANIN, A.; COUDERT, L.; RICHE, P.; MERCIER, G.; COOPER, P.; BLAIS, J. Application of a CCA-treated wood waste decontamination process to other copper-based preservative-treated wood after disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 1880–1887, 2011.

JIANZHONG, X.; LINGZHI, C.; XIAOJIE, F. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Reedy Grass Leaves in a Two-Step Activation Procedure. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIAL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING, 2014. **Anais...** 2014.

JOHN, M.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343–364, 2008.

JUCHELKOVÁ, D.; CORSARO, A.; HLAVSOVÁ, A.; RACLAVSKÁ, H. Effect of

REFERÊNCIAS

composting on the production of syngas during pyrolysis of perennial grasses. **Fuel**, v. 154, p. 380–390, 2015.

JUNGES, J. **Pirólise de madeira tratada com CCA em reator de leito fixo**. 2015. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e tecnologias, Caxias do Sul, 2015.

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**, v. 113, n. 1-3, p. 247–252, 2004.

KAKITANI, T.; HATA, T.; KAJIMOTO, T.; KOYANAKA, H.; IMAMURA, Y. Characteristics of a bioxalate chelating extraction process for removal of chromium, copper and arsenic from treated wood. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 5, 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, n. 6, p. 537–46, 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, n. 3, p. 1188–1193, 2007.

KARTAL, S. N.; TERZI, E.; YILMAZ, H.; GOODELL, B. Bioremediation and decay of wood treated with ACQ, micronized ACQ, nano-CuO and CCA wood preservatives. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 99, p. 95–101, 2015.

KIESELER, S.; NEUBAUER, Y.; ZOBEL, N. Ultimate and Proximate Correlations for Estimating the Higher Heating Value of Hydrothermal Solids. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 2, p. 908–918, 2013.

KIM, B. J.; CHO, K. S.; PARK, S. J. Copper oxide-decorated porous carbons for carbon dioxide adsorption behaviors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, n. 2, p. 575–578, 2010.

KIM, J.Y.; KIM, T.S.; EOM, I.Y.; KANG, S. M.; CHO, T. S.; CHOI, I. G.; CHOI, J. W. Characterization of pyrolytic products obtained from fast pyrolysis of chromated copper arsenate (CCA)- and alkaline copper quaternary compounds (ACQ)-treated wood biomasses. **Journal of hazardous materials**, v. 227-228, p. 445–452, 2012.

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**, v. 233-234, p. 172–6, 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**

REFERÊNCIAS

Applied Pyrolysis, v. 104, p. 210–217, 2013.

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, n. 5, p. 1528–1531, 2010.

KONGSUWAN, A.; PATNUKAO, P.; PAVASANT, P. Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 465–470, 2009.

KOO, W. M.; JUNG, S. H.; KIM, J. S. 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**, v. 68, p. 555–561, 2014.

KOSOV, V.; KOSOV, V.; ZAICHENKO, V. Experimental research of heterogeneous cracking of pyrolysis tars. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 211–216, 2014.

KUMAR, G.; PANDA, A. K.; SINGH, R. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 38, n. 2, p. 162–167, 2010.

LIU, H.; ZHANG, J.; BAO, N.; CHENG, C.; REN, L.; ZHANG, C. Textural properties and surface chemistry of lotus stalk-derived activated carbons prepared using different phosphorus oxyacids: adsorption of trimethoprim. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235-236, p. 367–375, 2012.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; VALVERDE, J. L.; SANCHEZ-SILVA, L. Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: kinetic and evolved gas analyses. **Energy**, v. 71, p. 456–467, 2014.

LUA, A. C.; YANG, T.; GUO, J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 279–287, 2004.

MARTINS, A. F.; CARDOSO, A. DE L.; STAHL, J. A.; DINIZ, J. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 5, p. 1095–1100, 2007.

MC NAMEE, P.; DARVELL, L. I.; JONES, J. M.; WILLIAMS, A. The combustion characteristics of high-heating-rate chars from untreated and torrefied biomass fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 82, p. 63–72, 2015.

MENG, H.; WANG, S.; CHEN, L.; WU, Z.; ZHAO, J. Study on product distributions and char morphology during rapid co-pyrolysis of platanus wood and lignite in a drop tube fixed-bed reactor. **Bioresource technology**, v. 209, p. 273–81, 2016.

MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia.

REFERÊNCIAS

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 79, n. 1-2, p. 61–70, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848–889, 2006.

NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods. **Bioresource Technology**, v. 62, n. 3, p. 123–127, 1997.

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculation HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, v. 84, n. 5, p. 487–494, 2005.

PATNUKAO, P.; PAVASANT, P. Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 17, p. 8540–8543, 2008.

PERES, A. P. G.; LUNELLI, B. H.; FILHO, R. M. Application of biomass to hydrogen and syngas production. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 589–594, 2013.

POLETO, M.; PISTOR, V.; SANTANA, R. M. C.; ZATTERA, A. J. Materials produced from plant biomass: part II: evaluation of crystallinity and degradation kinetics of cellulose. **Materials Research**, v. 15, n. 3, p. 421–427, 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**, v. 988, n. 1-3, 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**, v. 44, n. 2, p. 269–282, 2009.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 13, p. 1–16, 2016.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de ouro Preto, Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Mineral da Escola de Minas, Ouro Preto, 2006.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZÁLEZ, M. T. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. **Carbon**, v. 33, n. 1, p. 15–23, 1995.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. New York: CRC Press, 2005.

SANDRI, M. R.; ARTUZO, F. D.; COSTA, O.; SILVA, P. R. B.; TREVISAN, R. Análise da retenção de cobre (Cu), cromo (Cr) e arsênio (As) em postes de madeira preservada com

REFERÊNCIAS

- arseniato de cobre cromatado. **IN:** Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 3, 2012, Bento Gonçalves.
- SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 1081–1096, 2015.
- SHEBANI, A. N.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, v. 471, p. 43–50, 2008.
- SHESHMANI, S. Effects of extractives on some properties of bagasse/high density polypropylene composite. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, n. 1, p. 416–419, 2013.
- SILVA, E. L.; VEGA, M. R. O.; CORREA, P. S.; CUÑA, A.; TANCREDI, N.; MALFATTI, C. F. Influence of activated carbon porous texture on catalyst activity for ethanol electro-oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14760–14767, 2014.
- SOMY, A.; MEHRNIA, M. R.; AMREI, H. D.; GHANIZADEH, A.; SAFARI, M. Adsorption of carbon dioxide using impregnated activated carbon promoted by Zinc. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, n. 3, p. 249–254, 2009.
- 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, n. 2-3, p. 280–288, 2006.
- SONG, T.; LIAO, J. M.; XIAO, J.; SHEN, L. H. Effect of micropore and mesopore structure on CO₂ adsorption by activated carbons from biomass. **New Carbon Materials**, v. 30, n. 2, p. 156–166, 2015.
- TANCREDI, N.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J. Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. **Fuel**, v. 75, n. 15, p. 1701–1706, 1996a.
- TANCREDI, N.; CORDERO, T.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; RODRÍGUEZ, J. J. CO₂ gasification of eucalyptus wood chars. **Fuel**, v. 75, n. 13, p. 1505–1508, 1996b.
- TAPPI – TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 257 cm-12**: Sampling and preparing wood for analysis. Atlanta, 2012.
- _____. **T 264cm-07**: Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta, 2007.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas á base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- TELMO, C.; LOUSADA, J. The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1663–1667, 2011.
- TOWNSEND, T.; TOLAYMAT, T.; SOLO-GABRIELE, H.; DUBEY, B.; STOOK, K.; WADANAMBI, L. Leaching of CCA-treated wood: Implications for waste disposal. **Journal**

REFERÊNCIAS

- of **Hazardous Materials**, v. 114, n. 1-3, p. 75–91, 2004.
- US-EPA – United States Environmental Protection Agency. **US-EPA 29**: Determination of metals emissions from stationary sources.
- _____. **US-EPA 3050B**: Acid digestion of sediments, sludges and soils. 1996.
- _____. **US-EPA 6010B**. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. 1996.
- VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; GARCIA, C. A.; MORAES, J. C. G.; NOGAMI, E. M.; LENZI, E.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 1, p. 178–184, 2011.
- WONGSIRIAMNUAY, T.; TIPPAYAWONG, N. Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5638–5644, 2010.
- WU, F. C.; TSENG, R. L.; HU, C. C. Comparisons of pore properties and adsorption performance of KOH-activated and steam-activated carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1-3, p. 95–106, 2005.
- YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
- YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.
- YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 122–131, 2015.
- ZABANIOTOU, A.; IOANNIDOU, O.; ANTONAKOU, E.; LAPPAS, A. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 10, p. 2433–2444, 2008.
- ZHANG, X.; LI, W.; LU, A. Designed porous carbon materials for efficient CO₂ adsorption and separation. **New Carbon Materials**, v. 30, n. 6, p. 481–501, 2015.
- ZHANG, Z.; XU, M.; WANG, H.; LI, Z. Enhancement of CO₂ adsorption on high surface area activated carbon modified by N₂, H₂ and ammonia. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 571–577, 2010.
- ZHONG, Z. W.; SONG, B.; ZAKI, M. B. M. Life-cycle assessment of flash pyrolysis of wood waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 12, p. 1177–1183, 2010.