



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**REMOÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM EFLUENTE
PROVENIENTE DA DESCONTAMINAÇÃO DE MADEIRA TRATADA
COM ARSENIATO DE COBRE CROMATADO**

HELDIANE SOUZA DOS SANTOS

LICENCIADA EM QUÍMICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. Dr. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dra. CARLA NUNES DE AZEVEDO

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

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Janeiro, 2014

*O seu hoje representa as ações
antes realizadas e o seu amanhã
defluirá das suas atividades hoje
desenvolvidas.*

(Joanna de Ângelis)

DEDICATÓRIA

Ao meu esposo Mantovani e a minha filha Thaís pela compreensão das minhas ausências, especialmente em 2012, pelo carinho e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Todos que fazem parte da minha vida participaram de alguma forma desta conquista, me incentivando e me apoiando incondicionalmente.

Ao professor Marçal Pires por pela orientação, apoio e amizade durante todos os anos em que trabalhamos juntos proporcionando-me a oportunidade de crescimento profissional e intelectual. Obrigada professor por acreditar em minha capacidade e me ajudar a cumprir mais esse objetivo.

À professora Carla Azevedo pela co-orientação e importante participação com sua dedicação, sugestões, companheirismo e apoio durante a realização do trabalho. Obrigada professora sua amizade e compreensão também ajudaram muito.

Ao meu marido Mantovani e minha filha Thaís, principalmente pelo amor, paciência, compreensão, carinho e respeito durante todo o decorrer do trabalho.

Aos colegas do LQAmb, Augusta Andrighetti Sotilli, Francine Querol Flores, Luisa Alban e, em especial, Suzana Frighetto Ferrarini, uma grande amizade conquistada ao longo deste trabalho; bem como toda a equipe do laboratório, pelo apoio às atividades, companheirismo, amizade e por proporcionarem um ambiente agradável e harmonioso de trabalho.

Às professoras Vera e Rosângela do LQAmb, sempre incentivando e tornando nosso trabalho mais tranquilo.

À AES Sul por conceder as amostras e a CAPES pelas bolsas PROSUP II e PDSE.

Ao LACOR – Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da UFRGS pela orientação da pesquisa em eletrodeposição, bem como no fornecimento de bibliografias.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO	5
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE QUADROS	13
LISTA DE SIGLAS	14
RESUMO	15
ABSTRACT	16
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos:.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)	23
3.2. Efluentes Provenientes da Madeira Tratada	27
3.2.1. Cobre	30
3.2.1. Cromo	31
3.2.2. Arsênio.....	33
3.2.3. Tratamentos convencionais para remoção de elementos tóxicos em efluentes	34
3.2.3.1. Coagulação e floculação.....	37
3.2.3.2. Eletrodeposição	39
3.2.3.3. Eletrorrecuperação do cobre em efluentes provenientes da madeira tratada com CCA	43
3.3. Caracterização do Efluente	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. Materiais e Reagentes.....	52
4.2. Preparo das Amostras	53
4.3. Decomposição das amostras para quantificação dos elementos Cu, Cr e As.	53

4.4. Análises Químicas	54
4.5. Descontaminação da madeira tratada com CCA e tratamento do efluente gerado	56
4.5.1. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA desenvolvidos no INRS.....	60
4.5.1.1. Processo de descontaminação em escala piloto	60
4.5.1.2. Processo de descontaminação em contra-corrente.....	62
4.5.2. Metodologia para Remoção dos Metais do Efluente - INRS.....	65
4.5.2.1. Coagulação e Precipitação Total dos Metais	65
4.5.2.2. Eletrorrecuperação de Cu	65
4.5.2.3. Recuperação de Cu e de Cr por Troca Iônica.....	67
4.5.3. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA realizados na PUCRS	70
4.5.3.1. Processo de descontaminação em batelada	70
4.5.3.2. Verificação da formação do gás Arsina durante o processo de descontaminação em batelada da madeira tratada com CCA.....	71
4.5.3.3. Processo de descontaminação em escala piloto	72
4.5.3.3.1 <i>Teste de lixiviação para classificação do resíduo da madeira após o processo de descontaminação</i>	<i>73</i>
4.5.3.3.2 <i>Teste de solubilização do resíduo de madeira para obtenção da classe para correta disposição final.....</i>	<i>74</i>
4.5.4. Caracterização do efluente proveniente da descontaminação da madeira em escala piloto	74
4.5.5. Metodologia para remoção dos metais do efluente - PUCRS	75
4.5.5.1. Coagulação e Precipitação Total dos Metais	75
4.5.5.2. Eletrorrecuperação de Cu	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA desenvolvidos no INRS.....	79
5.1.1. Processo em escala piloto	79
5.1.2. Processo em contra-corrente	79
5.1.3. Caracterização do efluente obtido no processo em contra-corrente.	82
5.1.4. Remoção de Cu, Cr e As do efluente	89
5.1.4.1. Coagulação e precipitação total.....	89

5.1.4.2. Eletrorrecuperação de Cu	93
5.1.4.3. Recuperação de Cu e Cr por troca iônica	96
5.2. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA desenvolvidos na PUCRS.....	99
5.2.1. Processo de descontaminação em batelada	99
5.2.1.1. Verificação da formação do gás arsina durante o processo de descontaminação da madeira tratada com CCA	99
5.2.2. Processo de descontaminação em escala piloto.....	100
5.2.2.1. Teste de lixiviação para classificação do resíduo da madeira após o processo de descontaminação	101
5.2.2.2. Teste de solubilização do resíduo de madeira para obtenção da classe para correta disposição	102
5.2.3. Caracterização do efluente proveniente da descontaminação da madeira	103
5.2.4. Metodologias para remoção de Cu, Cr e As no efluente.....	105
5.2.4.1. Coagulação e precipitação total dos elementos.....	105
5.2.4.2. Teste de Jarros (Jar Test).....	109
5.2.4.3. Eletrorrecuperação de Cu	113
5.2.4.3.1 Otimização da eletrorrecuperação	113
5.2.4.4. Comparação entre as eletrorrecuperações realizadas na PUCRS e no INRS.....	117
6. CONCLUSÕES	119
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Vias de exposição da madeira tratada com CCA.....	26
Figura 3.2. Diagrama pH-Eh para o sistema Cu-O-H a 25 °C, 0,987 atm Eh valores em volts (V) (Atlas of Eh-pH diagrams, 2005)	31
Figura 3.3. Diagrama pH-Eh para o sistema Cr-O-OH. Eh valores em volts (V), a 25 °C, 0,987 atm. (Diagrama de Brookins, DG, 1987). ...	32
Figura 3.4. Diagrama pH-Eh para o sistema As-O-OH. Eh valores em volts (V), a 25 °C, 0,987 atm. (Jekel et al., 2006).....	34
Figura 3.5. Diagrama de estabilidade eletroquímica para o arsênio a 25 °C, Energia em volts (V), versus eletrodo normal de hidrogênio (NHE) (Fonte: Stern, 2006).....	46
Figura 4.1. Processos realizados no INRS, utilizados para a remoção dos metais presentes no efluente obtido da descontaminação da madeira tratada com CCA.....	58
Figura 4.2. Processos realizados para a remoção dos metais presentes no efluente obtido na descontaminação da madeira tratada com CCA na PUCRS..	59
Figura 4.3. Tanque de aço inoxidável e chapa elétrica utilizados para descontaminação em escala piloto (12 kg de madeira para 80 L de solução extratora).....	61
Figura 4.4. Recipiente em acrílico utilizado para retirar o excesso de água da madeira após cada ciclo de extração e lavagem.....	62
Figura 4.5. Descontaminação da madeira tratada com CCA pelo processo em contra-corrente.....	63
Figura 4.6. Esquema do processo de descontaminação da madeira em contra-corrente. (Adaptado Janin et al.(a), 2012).....	64
Figura 4.7. Cuba eletrolítica em acrílico utilizada para eletrorrecuperação de cobre e agitador magnético.....	66
Figura 4.8. Cátodo (aço inoxidável) e ânodo (Ti/IrO ₂) utilizados no tratamento eletroquímico.....	67
Figura 4.9. Esquema do processo de troca iônica para Cu e Cr para tratamento de efluentes da descontaminação de madeira tratada com CCA.	68

- Figura 4.10 Sistema montado para recuperação de Cr e de Cu por troca iônica com as resinas Amberlite IR120 (19 x 210mm) e Dowex 4195 (19 x 650mm).69
- Figura 4.11. Descontaminação da madeira tratada com CCA em batelada (reator de vidro) e aquecimento em chapa elétrica.....70
- Figura 4.12. Utilização da solução de KMnO_4 para detecção da formação de arsina (AsH_3) durante descontaminação da madeira tratada com CCA no processo em batelada.71
- Figura 4.13. Tanque de aço inoxidável utilizado para descontaminação da madeira tratada com CCA em escala piloto (4,5 kg de madeira para 30 L de solução extratora).....72
- Figura 4.14. Recipiente plástico utilizado para retirada do excesso de água da madeira após cada etapa de extração e/ou lavagem.....73
- Figura 4.15. Esquema para o ensaio de coagulação/precipitação em equipamento Jar-Test. Adaptado de Vaz et al. 2010.76
- Figura 4.16. Cátodo (A) e ânodo (B) em aço inoxidável (AISI 302) utilizados para eletrorrecuperação de Cu.....78
- Figura 4.17. Sistema para eletrorrecuperação de Cu em batelada com a solução sintética de CuSO_4 (60 mg L^{-1}) – corrente 1,0 A.78
- Figura 5.1. Concentração de As, Cr e Cr (mg kg^{-1}) nos sete ciclos de extração para o 1º teste em contra-corrente.82
- Figura 5.2. Esquema de reaproveitamento do efluente do 1º ciclo para o 2º ciclo de descontaminação da madeira tratada no processo em contra-corrente.84
- Figura 5.3. Acréscimo de matéria orgânica (COD) para os efluentes L1, L2 e L3 obtidos no 1º teste de descontaminação da madeira pelo processo em contra-corrente (CCLP).86
- Figura 5.4. Carbono orgânico dissolvido do efluente gerado no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA pelo processo em contra-corrente.87
- Figura 5.5(a) Concentração média dos elementos no efluente obtido pelo processo em contra-corrente nas etapas de extração. (b) Concentração média dos elementos no efluente obtido pelo processo em contra-corrente nas etapas de lavagem. Média dos sete ciclos.....88
- Figura 5.6. (a) Percentual de remoção de As, Cr e Cu e (b) Formação de lodo (mL) durante a precipitação utilizando NaOH e Ca(OH)_290

- Figura 5.7. Percentuais de remoção de As, Cr e Cu durante a precipitação em diferentes pHs do efluente obtido da madeira tratada com CCA utilizando NaOH e Ca(OH)_2 e 1180 mg L^{-1} de Fe(III). 91
- Figura 5.8. Comportamento da remoção dos elementos (As, Cr e Cu) na faixa de pH 2-9 utilizando (a) Ca(OH)_2 e (b) NaOH..... 92
- Figura 5.9. Carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1}) antes da precipitação e do sobrenadante após a precipitação para os efluentes da primeira etapa de extração (L1) no 2º teste em contra-corrente nos sete ciclos de extração..... 93
- Figura 5.10. Remoção de cobre a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a partir do efluente da descontaminação da madeira tratada com CCA (*Red pine*) por eletrorrecuperação em 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 A. $\text{pH}_i = 1,3$; $[\text{Cu}]_i = 105 \text{ mg L}^{-1}$ 94
- Figura 5.11. Eletrorrecuperação de cobre em 2,5 e 5,0 A, utilizando cátodos de cobre a partir do efluente obtido no processo em escala piloto. Tempo total: 90 min..... 95
- Figura 5.12. Mudança de coloração das resinas de troca iônica Amberlite IR120 (19 x 210mm) e Dowex 4195 (19 x 650mm) após a passagem do efluente obtido pelo processo em escala piloto. 96
- Figura 5.13. Extração dos metais Cr e Cu utilizando as resinas IR120 (Cr) e M4195 (Cu) após 104 horas de fixação. $[\text{Cu}]_i: 105,4 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Cr}]_i: 160,7 \text{ mg L}^{-1}$. 97
- Figura 5.14. Eluição de Cu na resina M4195 com $\text{H}_2\text{SO}_4 5 \text{ mol L}^{-1}$ 98
- Figura 5.15. Teste de jarros (Jar-Test) realizado para precipitação total dos elementos no efluente obtido na descontaminação da madeira tratada com CCA (início) 110
- Figura 5.16. Sobrenadantes após decantação (24 h) em equipamento Jar-Test.... 110
- Figura 5.17. Remoção de cobre a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a partir da solução sintética de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por eletrorrecuperação em 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 A. $\text{pH}_i = 1,8$; $[\text{Cu}]_i = 60 \text{ mg L}^{-1}$ 114
- Figura 5.18. Eletrodo recoberto por Cu após eletrorrecuperação do efluente da madeira tratada com CCA em 5A por 90 min..... 117
- Figura 5.19. Eficiência de corrente (a) e consumo energético (b) durante 90 minutos na eletrorrecuperação de Cu para os efluentes da madeira tratada do Brasil (PUCRS) e do Canadá (INRS). 118

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Formulações do arseniato de cobre cromatado (CCA) em base seca. ...	24
Tabela 3.2. Padrões para emissão de lançamento de efluentes, no Brasil e no Canadá, relacionados aos parâmetros de interesse para a madeira tratada com CCA.....	30
Tabela 4.1. Pontos da curva de calibração a partir dos padrões comerciais Titrisol® Merck.	55
Tabela 4.2 Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas de caracterização dos efluentes obtidos no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA.....	75
Tabela 5.1. Concentração de As, Cr e Cu após a mistura das etapas de descontaminação da madeira tratada com CCA pelo processo em escala piloto.....	79
Tabela 5.2. Concentração inicial dos metais em mg kg ⁻¹ da madeira tratada com CCA e da madeira de eucalipto descontaminada nos sete sucessivos ciclos de extração (medidas em triplicata).	81
Tabela 5.3. Percentuais de remoção de Cr, Cu e As, da madeira tratada com CCA nos três testes em contra-corrente.....	81
Tabela 5.5. Caracterização do lixiviado resultante do processo, em batelada, de extração de Cu, Cr e As em amostras de madeira tratada com CCA. ...	99
Tabela 5.6. Concentrações de As na solução de KMnO ₄ utilizada como “trap” no teste da arsina.....	100
Tabela 5.7. Percentuais de remoção de Cr, Cu e As, da madeira tratada com CCA, nos três testes piloto (medidas em triplicata).	101
Tabela 5.8. Concentrações médias para Cu, Cr e As no extrato obtido por lixiviação para classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT NBR 10005 (2004).....	102
Tabela 5.9. Concentrações médias de Cu, Cr e As encontradas no extrato resultante do teste de solubilização dos resíduos sólidos segundo a ABNT NBR 10006 (2004). Medidas em duplicata.	103
Tabela 5.10. Caracterização dos efluentes (lixiviados e águas de lavagem) da descontaminação de madeira tratada com CCA do 3º teste piloto.	104

- Tabela 5.11. Caracterização dos efluentes da descontaminação de madeira tratada com CCA após a mistura das três etapas de extração. 105
- Tabela 5.12. Percentuais de remoção de As, Cr e Cu obtidos para efluentes do INRS e da PUCRS após a precipitação utilizando diferentes concentrações do íon ferro, em pH 7, ajustado com solução de NaOH ou Ca(OH)_2 106
- Tabela 5.13. Concentração de As, Cr e Cu, volume e densidade do lodo após precipitação utilizando diferentes concentrações de polímeros auxiliares 107
- Tabela 5.14. Concentração de carbono orgânico total (COT) nos sobrenadantes obtidos após a precipitação com os polímeros FX NS2 e Acquapol WW. 108
- Tabela 5.15. Concentração de Cr, Cu e As em mg L^{-1} para os sobrenadantes após a precipitação utilizando diferentes concentrações do polímero natural Acquapol WW..... 109
- Tabela 5.16. Concentração de Cr, Cu e As em mg L^{-1} para os sobrenadantes após a precipitação com NaOH ou Ca(OH)_2 em equipamento Jar-test. 111
- Tabela 5.17. Caracterização do sobrenadante obtido após precipitação total em equipamento Jar-test. Após 24 horas de decantação. Medidas em duplicata. 111
- Tabela 5.18. Percentual de remoção de Cu ao longo do teste de eletrorrecuperação, em diferentes intensidades de corrente, após 90 minutos. Solução sintética de 60 mg L^{-1} em Cu(II). 114
- Tabela 5.19. Percentual de remoção de Cu ao longo do teste de eletrorrecuperação, na intensidade de corrente de 5 A, após 90 minutos. Solução sintética de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 115
- Tabela 5.20. Valores de COT (mg L^{-1}), para os efluentes da madeira tratada antes e após a eletrorrecuperação de Cu em 5 A por 90 minutos. 116

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Principais tecnologias para remoção de elementos tóxicos de efluentes	35
Quadro 3.2. Métodos eletroquímicos para a recuperação de metais de águas residuais.....	40
Quadro 4.1. Parâmetros instrumentais do ICP AES (INRS).....	54
Quadro 4.2. Parâmetros instrumentais do FAAS segundo recomendações do fabricante.....	55
Quadro 4.3. Parâmetros instrumentais do HG-AAS.....	56
Quadro 4.4. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA e tratamento do efluente realizados no INRS e na PUCRS.....	60

LISTA DE SIGLAS

ABRAF - Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AWPA – Associação Americana dos Preservadores de Madeira

BSI – Padrões Britânicos

CCA – Arseniato de Cobre Cromatado

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente

COT – Carbono Orgânico Total

COD – Carbono Orgânico Dissolvido

D2EHPA, DEHPA - ácido bis-(2-etilhexil) fosfórico

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DVB – di-vinil benzeno

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

ICP – Plasma Indutivamente Acoplado

ICP AES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

NBR – Norma Brasileira

rpm – Rotação por minuto

RVQ - Regulamento da quantidade e da qualidade dos efluentes (*Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées*)

UV Vis – Espectroscopia Molecular Eletrônica Ultravioleta – Visível

RESUMO

SANTOS, Heldiane S. **Remoção de Elementos Tóxicos em Efluente Proveniente da Descontaminação de Madeira Tratada com Arseniato de Cobre Cromatado.** Porto Alegre. 2014. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A utilização do preservante inorgânico CCA (Arseniato de Cobre Cromatado) para preservação de madeira tem sido uma alternativa para aumentar sua durabilidade gerando grande volume de efluentes, tanto nas usinas de preservação como em processos de descontaminação da madeira tratada. Os elementos Cu, Cr e As são componentes tóxicos presentes no CCA e os efluentes de qualquer atividade produtiva somente podem ser lançados em corpos d'água superficiais, se estiverem de acordo com os padrões de emissão estipulados pela legislação ambiental brasileira. Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi desenvolver um método para o tratamento de efluente, gerado a partir da descontaminação da madeira tratada com CCA, em que se avaliou a precipitação total dos elementos Cu, Cr e As e a eletrorrecuperação de Cu, os processos de tratamento estudados foram utilizados em efluentes de diferentes espécies de madeira (*Eucalyptus spp* e *Pinus resinosa*). Com as metodologias desenvolvidas foi possível obter percentuais acima de 98,5 % de remoção total dos elementos utilizando 1180 mg L⁻¹ de Fe(III) e Ca(OH)₂ para ajuste do pH. Foi possível ainda recuperar cerca de 91 % de Cu do efluente quando se aplicou uma corrente de 5 A durante 90 min, utilizando cátodos e ânodos de aço inoxidável (AISI 302). Os resultados indicaram que os tratamentos propostos para os efluentes provenientes da madeira tratada com CCA foram satisfatórios, pois ao final dos processos obteve-se um efluente adequado para o descarte de acordo com os padrões de emissão estipulados pela legislação ambiental nacional e estadual.

Palavras-Chaves: madeira tratada, CCA, elementos tóxicos, remoção, recuperação.

ABSTRACT

SANTOS, Heldiane S. **Removal Toxic Elements in Effluent from Decontamination of Wood Treated with Chromated Copper Arsenate. Porto Alegre.** 2014. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The use of inorganic preservative CCA (chromated copper arsenate) for wood preservation has been an alternative to increase its durability therefore generate large volumes of wastewater, either in plants as in -decontamination processes of the treated wood. The elements Cu, Cr and As are toxic components present in the CCA and, according to Brazilian environmental legislation, the effluents of any productive activity can only be discharged, if they comply with the emission standards stipulated. Thus, the main objective of this work was to develop a method for the treatment of effluent generated from the decontamination of CCA-treated wood, which evaluated the total precipitation of Cu, Cr and As and Cu electrowinning, processes studied were used in wastewater treatment of different wood species (*Eucalyptus spp* e *Pinus resinosa*). With the methodologies developed above was possible to obtain percentage of 98.5 % total removal of elements using $1,180 \text{ mg L}^{-1}$ of Fe (III) and Ca(OH)_2 for pH adjustment . It was possible to recover about 91% of Cu in the effluent when it applied a current of 5 A for 90 min, utilizing anodes and cathodes of stainless steel (AISI 302). The results showed that treatments proposed for effluent from CCA-treated wood were satisfactory, at the end of the process it was obtained a a suitable effluent for disposal in accordance with the emission standards set by federal and state environmental laws.

Keywords: treated wood, CCA, toxic elements, removal, recovery.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, cerca de 1,5 milhões de m³ de madeira tratada são comercializados por ano, sendo que 90 % deste volume correspondem ao eucalipto, espécie comumente usada para reflorestamento, seguida pelo pinus (ABRAF; ABPM, 2012). A maior parte da madeira é tratada com CCA (Arseniato de Cobre Cromatado) e destinam-se a produção de postes, moirões, dormentes e diversas peças utilizadas em linhas de distribuição de energia elétrica e telefonia, na agricultura, no transporte ferroviário e na construção civil. O consumo de madeira tratada vem aumentando gradativamente no país, apesar de ainda ser pequeno, se comparado ao consumo dos Estados Unidos, Canadá e Europa (Lombardi, 2010; Helsen et al., 2005).

Muitos países utilizam a madeira tratada em diversas áreas, gerando, conseqüentemente, um grande volume no mundo inteiro (TW Brasil, 2008). A produção de madeira tratada aumentou no Canadá e nos EUA a partir de 1970 e atingiu um pico em 1990. Em 1999, a produção total de madeira tratada no Canadá foi de 3,5 milhões de m³, em 83 % dessa produção foram utilizados principalmente preservantes hidrossolúveis como o CCA (Morris e Wang, 2006).

Existem diferentes interpretações no que diz respeito à classificação dos resíduos resultantes dos processos de tratamento químico da madeira. Nos EUA, desde 2004 é proibido o uso de madeira tratada com CCA para fins residenciais devido à preocupação crescente quanto aos riscos associados à presença de componentes cancerígenos na madeira preservada (Townsend, 2005 e Zagury, 2008). Além disso, a madeira tratada com CCA possui alta concentração de metais/metaloide e, quando descartada, ultrapassa os limites de resíduos perigosos (Cooper et. al, 2001).

No Brasil, a NBR 10004 (2004), que estabelece a classificação dos resíduos sólidos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, apenas considera como resíduos perigosos tóxicos os efluentes líquidos e resíduos originados no processo de preservação da madeira proveniente de usinas de preservação que utilizam preservantes inorgânicos, contendo arsênio ou cromo.

Na literatura são citadas diversas metodologias e tecnologias de disposição de resíduos de madeira tratada com CCA (Helsen et al., 2005). A maioria desses métodos encontra-se em fase experimental e suas aplicações são dependentes de características específicas da madeira e da forma de preservação utilizada. Além disso, o uso em escala industrial dessas tecnologias depende também de fatores socioeconômicos locais. No Brasil existem poucos trabalhos sobre esse importante tema, não havendo um estudo sistemático sobre a quantidade de postes produzidos e em serviço, nem dos resíduos gerados ou de seu destino final (Quirino, 2005; Pires, 2003; Ferrarini, 2011). Entretanto, cabe destacar a extração ácida como uma das metodologias mais utilizada para a remoção dos componentes presentes nos resíduos da madeira tratada com CCA. Ao submeter esses resíduos aos processos de extração ácida pode ocorrer a reversão das reações de fixação, por meio da conversão dos elementos do CCA para suas formas solúveis em água (Clausen et. al, 2001).

Estudos desenvolvidos no Canadá demonstraram que a extração a quente com soluções moderadamente concentradas de ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o processo que apresenta a melhor relação custo/benefício para a descontaminação de madeira tratada com CCA (Janin et al., 2009a , 2009b, 2011). Os processos de extração dependem não só dos teores dos metais presentes nos resíduos a serem tratados, mas também do tipo de madeira. Esses parâmetros variam entre os países consumidores de madeira tratada. No Brasil, a maior parte da madeira tratada é oriunda de florestas plantadas com inúmeras espécies do gênero eucalipto (folhosas), enquanto que no hemisfério norte se utiliza intensivamente madeira oriunda de florestas de pinheiros (coníferas). As coníferas e as folhosas são muito diferentes entre si em densidade, volume e entre vários tipos de células que

compõem as fibras da madeira, as fibras das coníferas são duas vezes mais longas do que as das folhosas. Outra característica que varia entre esses dois grupos é a distribuição dos constituintes químicos que compõem a madeira (Oliveira, 2009). Em linhas gerais as amostras de coníferas e folhosas são bastante distintas em tamanho e formação de células (Smook, 1994).

Estudos desenvolvidos por Ferrarini (2010, 2011), indicaram que a descontaminação com H_2SO_4 a quente de madeira de eucalipto tratada com CCA é eficiente. Ferrarini (2012) obteve remoção de 97, 85 e 98 %, para o Cu, Cr e As, respectivamente, com solução de H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em três ciclos de extração a 75°C , com duração de 2 horas cada e mais três ciclos de lavagem com duração de 1 hora, utilizando uma razão sólido/líquido de 15 % (m/v). Esses resultados podem ser comparados aos obtidos por Janin e colaboradores (2009), em condições muito próximas de estudo, e indicam a potencialidade dos processos de extração ácida para a descontaminação da madeira tratada, bem como o possível reuso e/ou recuperação dos metais presentes nesse efluente. Além disso, os resíduos de madeira descontaminada podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de novos produtos de madeira, tais como laminados, painéis e materiais compósitos (Cooper, 2001). As aparas de madeira também podem ser usadas como uma fonte de carbono na compostagem para fins agrícolas ou residenciais (Banegas et al, 2007; De Guardia et al., 2007) ou como fonte de energia térmica (Janin, 2009b).

A descontaminação química da madeira tratada com CCA ao término de sua vida útil é uma alternativa para reduzir o impacto ambiental. Desse modo, a recuperação completa ou tratamento desses metais pesados a partir dos resíduos de madeira torna-se necessária em termos de segurança ambiental e da saúde humana (Chang et al., 2013). No entanto, tecnologias de descontaminação levam à produção de soluções com alta concentração de metais. Esses efluentes são complexos, contendo além de elementos tóxicos, teores elevados de matéria orgânica e pH baixo, tornando-se necessário o desenvolvimento de tecnologias que obedeçam as condições e padrões previstos para o lançamento de efluentes de acordo com a Legislação Brasileira.

Dentre os componentes do efluente proveniente da descontaminação da madeira tratada, o arsênio é o que merece maior atenção por ser um elemento altamente tóxico, quando presente em águas de abastecimento e alimentos marinhos. Sua contaminação pode causar dermatites, câncer de pele, efeitos neurológicos, doenças do coração e cânceres internos (Machado et al., 2007).

Entretanto, nenhum trabalho contemplou, até o momento, a aplicação de métodos de descontaminação de madeira tratada e o tratamento dos efluentes produzidos após esse processo. Sendo assim, a necessidade de adequar a emissão desse efluente à legislação ambiental torna-se uma condição imprescindível para garantir a qualidade da água, dos alimentos, bem como manter a saúde de pessoas e animais.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo foi desenvolver um método para o tratamento de efluente, gerado a partir da descontaminação da madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA), em que avaliou-se a precipitação total dos elementos cobre, cromo e arsênio e a eletrorecuperação de cobre. Ainda, comparou-se os processos de tratamento entre efluentes de diferentes espécies de madeira.

2.1. Objetivos Específicos:

- Otimizar a extração ácida da madeira de eucalipto brasileiro (*Eucalyptus spp*), tratada com CCA, em escala piloto e em processo contra-corrente, visando a descontaminação da madeira tratada, tornando um resíduo não perigoso, e comparar com a descontaminação de *Red pine (Pinus resinosa)*;
- Estudar o processo de precipitação para o efluente proveniente da descontaminação da madeira tratada com vistas à determinação do desempenho da remoção dos elementos e da mínima geração de lodo visando o atendimento da legislação ambiental brasileira;
- Caracterizar o efluente, obtido após os processos de tratamento, para a correta disposição de acordo com a legislação ambiental.
- Recuperar o cobre, por meio de eletrodeposição, visando à obtenção do metal para possível reutilização;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)

A madeira tratada tem sido utilizada no Brasil desde 1945, quando surgiu a primeira usina a pressão para tratamento da madeira (REMADE, 2001), para oferecer proteção contra insetos, bactérias e fungos.

O tratamento químico visa preservar a madeira quando exposta às condições ambientais como umidade, sol e chuva (Janin et al., 2009b). Para atenuar ou até mesmo impedir a biodeterioração utilizam-se principalmente preservantes*, que são substâncias químicas tóxicas aos agentes biodeterioradores. Os preservantes hidrossolúveis são os mais utilizados para esse fim e são compostos por uma associação de vários sais solúveis em água, em que as substâncias químicas presentes possuem ação inseticida e fungicida. Entre esses preservantes, destaca-se o arseniato de cobre cromatado (CCA) sendo o mais utilizado em diversos países nas últimas décadas (Janin et. al, 2011a).

O CCA possui em sua formulação, além de água e inertes, os elementos Cu, Cr e As, geralmente na forma de óxidos e ácidos: As(V) como arsênio ácido ou arseniato de sódio, Cr(VI) como dicromato de potássio ou sódio e Cu(II) como sulfato de cobre, carbonato básico de cobre ou hidróxido de cobre (EPA, 2003).

* *Preservante ou Preservativo de madeira é toda e qualquer substância química capaz de provocar o envenenamento dos nutrientes celulares da madeira, tornando-a resistente ao ataque e desenvolvimento de organismos xilófagos (Florian, 2011).*

Esses elementos são inseridos na madeira por meio do processo de vácuo-pressão de acordo com as normas BSI (1987a e 1987b), AWWA P5-08 (2008) e NBR 16202 (ABNT, 2013), que estabelecem as especificações para os preservantes utilizados no tratamento da madeira. Existem três formulações de CCA, designadas como tipo A, B e C, porém o tipo C é o mais utilizado comercialmente (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Formulações do arseniato de cobre cromatado (CCA) em base seca.

Tipo	CuO (%)	CrO₃ (%)	As₂O₅ (%)
CCA – A	18,1	65,5	16,4
CCA – B	19,6	35,3	45,1
CCA – C	18,5	47,5	34,0

Fonte: adaptado de NBR 16202:2013.

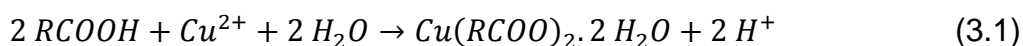
Cobre e arsênio são eficientes fungicidas e inseticidas e o cromo* presente na formulação é responsável pela fixação destes elementos na madeira. Em termos gerais, a fixação refere-se às reações químicas que ocorrem com o preservante na madeira, tornando difícil sua lixiviação durante o tempo que a mesma permanece em serviço. Embora as reações de fixação dos preservantes dependam da concentração da solução, do processo de tratamento, da velocidade de secagem e da espécie da madeira, a fixação completa do CCA leva em média de 10 a 20 dias a temperatura ambiente (Townsend et al., 2005).

Pizzi e colaboradores (1982) relatam que o CCA interage principalmente com os compostos de lignina e celulose da estrutura de madeira, resultando na precipitação, complexação ou adsorção de seus componentes. A reação fundamental durante o processo de fixação é a oxidação dos componentes da madeira pelo Cr, resultando na redução de Cr(IV) a Cr(III) através dos grupos funcionais (carbonila, carboxila, metoxila e fenol-hidroxila) presentes na madeira.

A partir de compostos hemicelulósicos presentes na madeira são produzidos, por hidrólise ácida, grupos carboxílicos. Essas reações começam a ocorrer logo após o contato da solução do preservante com a madeira.

*Sinônimo de cromo (Cr), elemento químico metálico pertencente à classe dos metais de transição, número atômico 24 e massa atômica 51,9961.

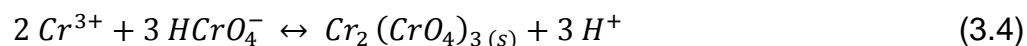
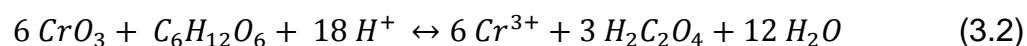
A partir da presença dos grupos acetílicos o cobre pode fixar-se rapidamente através da seguinte reação:



Como o acetato de cobre é insolúvel em água, este fica permanentemente ligado a madeira (Bortoluzzi, 2005).

O processo de redução ocorre em fases: o Cr(VI) e outros aceptores de elétrons são primeiramente adsorvidos pelos carboidratos e, em seguida, são reduzidos e formam complexos de CrO_4^- com a lignina e a celulose e CrO_4^{2-} com a lignina. Arsênio e cromo estão presentes nos estados de oxidação V e III respectivamente. Todo arsênio e metade do cromo estão presentes na forma sólida de $CrAsO_4$ e o cromo restante pode estar sob a forma de $Cr(OH)_{3(s)}$ (Bull, 2001).

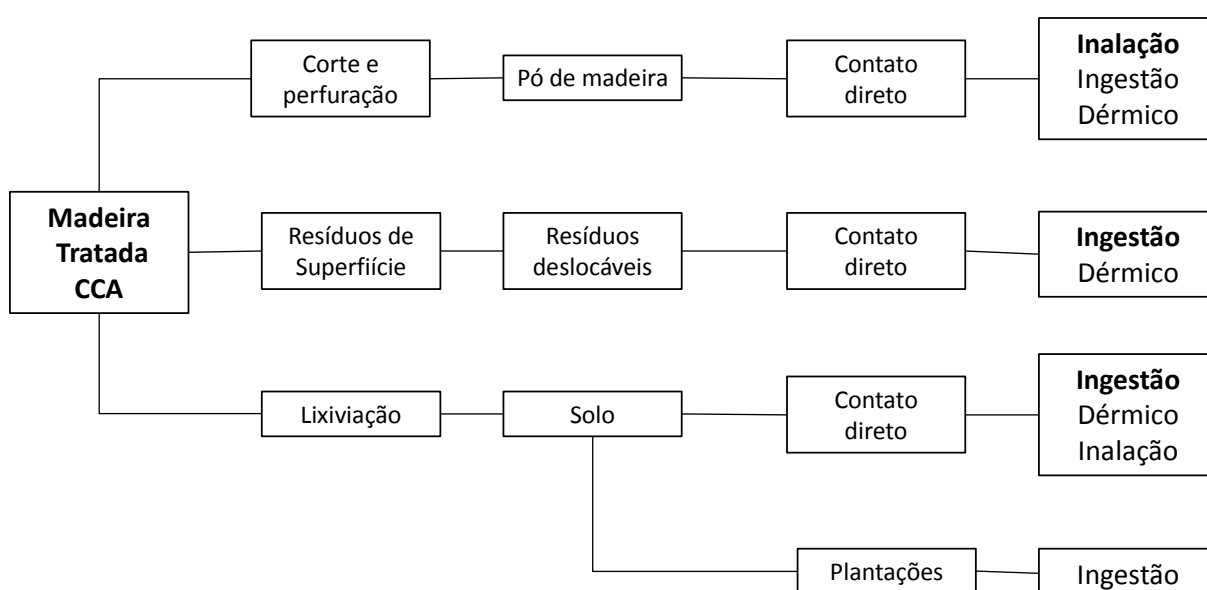
Bortoluzzi (2005) propõe as seguintes reações de fixação:



Essas reações iniciam-se logo após o tratamento e dependem basicamente da temperatura para completar o processo de fixação dos elementos na madeira.

As mudanças das espécies envolvidas durante a fixação e as reações de complexação podem influenciar a distribuição dos elementos na madeira, sua toxicidade, e algumas espécies que podem ser lixiviadas (Hingston et al., 2001).

Usos da madeira tratada com CCA em residências são proibidos nos Estados Unidos e Canadá desde 2004, devido à crescente preocupação quanto aos riscos associados à presença de componentes cancerígenos na madeira preservada (Townsend et al. 2005; Zagury et al. 2008; Janin et al., 2009c). Além disso, o teor de elementos tóxicos em resíduos de madeira tratados com CCA põe em risco o ambiente e, muitas vezes, ultrapassa os limites de resíduos perigosos estipulados na legislação (Zagury et al. 2008; Janin et al. 2009c). A Figura 3.1 exemplifica as principais vias de exposição de pessoas com a madeira tratada com CCA.



Negrito: principal rota de exposição

Figura 3.1. Vias de exposição da madeira tratada com CCA.

Fonte: adaptado de Read, D. (2003)

A lixiviação dos elementos preservantes a partir de tratamentos de madeira é um fenômeno bem conhecido (Solo-Gabriele et al., 2004; Townsend et al., 2005; Khan et al., 2006), sendo a preocupação quanto a disposição final da madeira tratada, levantada na comunidade científica (Cooper et al. 2001; Townsend et al. 2002). De acordo com Azevedo e Chasin (2003), vários fatores podem determinar a velocidade e a quantidade dos elementos lixiviados, dentre os quais o tipo de madeira, o processo de aplicação do preservante e o pH do meio. Ainda sobre a diversidade de fatores que podem influenciar na lixiviação dos elementos presentes na madeira, Khan et al. (2006) destacam que a madeira é um material

inerentemente variável, e avaliações sobre o impacto ambiental torna-se um assunto desafiador.

A permeabilidade varia muito entre as espécies de madeira, sendo que as mais permeáveis tendem a uma taxa superior de lixiviação dos preservantes devido à maior absorção de água. A lixiviação pode também, ser afetada pela quantidade de cerne em uma amostra, uma vez que na maioria das espécies de madeira, a porção interna (cerne) é muito menos permeável do que a porção exterior (alburno) (Townsend et al., 2005).

A toxicidade do Cu, Cr e As é altamente dependente do estado de oxidação em que se encontram; por exemplo, o Cr no estado de oxidação +6 é conhecido por ser carcinogênico e mutagênico, mas se reduzido a Cr(III), como ocorre durante o processo de fixação do CCA, pode ser significativamente menos prejudicial (Sanders e Reidel, 1987). Da mesma forma, o arsênio no estado de oxidação +5 é considerado menos tóxico que o arsênio no estado de oxidação +3.

Deste modo, tanto a remoção dos elementos presentes na madeira quanto a reciclagem da madeira descontaminada são de grande importância para o ciclo de vida e para gestão da madeira tratada. Além disso, se a relação de custo-benefício do processo for economicamente viável, existe a possibilidade de ser adotado industrialmente com grande potencial de desenvolvimento econômico (Townsend et al., 2005).

3.2. Efluentes Provenientes da Madeira Tratada

A contaminação ambiental com metais tóxicos é uma consequência dos avanços tecnológicos e industriais (Blais et al., 2008). O principal problema associado a essa contaminação antropogênica é a toxicidade aos organismos vivos, em particular, os seres humanos. Assim, é muito importante a utilização de processos que minimizem esses danos a fim de diminuir a possibilidade de absorção pelas plantas, animais e seres humanos e também para evitar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por dissolução ou dispersão.

A descontaminação química da madeira tratada com CCA é uma alternativa que tem sido proposta para reduzir o impacto ambiental quando a mesma é substituída ou descartada. A madeira descontaminada pode ser reutilizada em materiais de construção, na produção de energia e em compostagem (Janin et al., 2012). Estudos mostram que os metais podem ser eficientemente extraídos da madeira utilizando a lixiviação com ácido sulfúrico (Janin et al., 2009; Ferrarini, 2012).

Estudos desenvolvidos no Canadá (Janin et al., 2012a) demonstraram que o ácido sulfúrico mostrou-se eficiente para a remoção de arsênio, cobre e cromo a 75 °C, com remoção de 99 % para cobre e arsênio e de 91 % para cromo da madeira tratada com CCA. O referido estudo indica a possibilidade de utilização dos lixiviados e águas de lavagens em um processo de descontaminação com múltiplos ciclos de extração denominado processo em contra-corrente, do inglês *Counter-Current Leaching Process* – CCLP. Seu principal objetivo foi reduzir o volume de efluentes após cada extração, minimizando o volume de descarga do mesmo e o consumo de ácido, tornando a extração dos metais/metaloíde mais viável economicamente. Após esse estudo, observou-se a reutilização de cerca de 59 % da água de lavagem ácida e a redução do consumo em 86 % de ácido sulfúrico. Ocorreu também a diminuição do volume de lixiviado ácido a ser tratado, contendo alta concentração dos elementos, em comparação com o processo convencional de descontaminação.

Ferrarini (2012) obteve resultados semelhantes na descontaminação de postes de madeira tratados com CCA utilizando H_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), realizada em 3 ciclos com aquecimento a 75 °C por 2 horas, seguidos por 3 etapas de lavagem por 1 hora cada, possibilitando a remoção de 98, 85 e 97 % do As, Cr e Cu, respectivamente, demonstrando que a metodologia de extração ácida desenvolvida foi eficaz para remoção dos três elementos. No entanto, os processos de descontaminação da madeira tratada com CCA produzem lixiviados contendo concentrações muito elevadas de As, Cr e Cu. O arsênio é um elemento cuja toxicidade depende da forma química em que se encontra no meio (Pontius et al., 1994, apud Viraraghavan et al., 1999). Por outro lado, cromo trivalente e cobre são elementos traço essenciais, mas a liberação excessiva no ambiente é prejudicial

para os seres humanos e para a vida silvestre (Sadhra et al. 2007; Ma et al., 2007). Portanto, os elementos contidos no lixiviado ácido, produzido durante o processo de descontaminação da madeira, devem ser removidos antes da sua liberação no meio ambiente.

De acordo com a resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições padrões e exigências dispostas nessa resolução e em outras normas aplicáveis. A partir de abril de 2008, os padrões de lançamento de efluentes foram alterados, sendo o parâmetro cromo total substituído por cromo hexavalente e cromo trivalente.

No Rio Grande do Sul, a resolução nº 128 do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA (2006) estabelece limites mais restritivos que os limites nacionais para lançamento de efluentes contendo esses íons metálicos.

A Tabela 3.2 apresenta os padrões de lançamento para os efluentes de acordo com a legislação nacional (CONAMA nº 430/2011), a do estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA nº 128/2006) e para a província do Québec - Canadá (RVQ 416/2004).

Tabela 3.2. Padrões para emissão de lançamento de efluentes, no Brasil e no Canadá, relacionados aos parâmetros de interesse para a madeira tratada com CCA.

Parâmetro	Unidade	CONAMA	CONSEMA/RS	CANADA	
		nº 430/2011	nº 128/2006 ^a	<u>RVQ 416/2004</u>	
				b	c
Arsênio total	mg As/L	< 0,5	< 0,1	< 1,0	< 1,0
Cobre dissolvido	mg Cu/L	< 1,0	n.c.	n.c.	n.c.
Cobre total	mg Cu/L	n.c.	< 0,5	< 5,0	< 1,0
Cromo total	mg Cr /L	n.c.	< 0,5	< 5,0	< 1,0
Cromo hexavalente	mg Cr ⁶⁺ /L	< 0,1	< 0,1	n.c.	n.c.
Cromo trivalente	mg Cr ³⁺ /L	< 1,0	n.c.	n.c.	n.c.
pH		5,0 - 9,0	6,0 - 9,0	6,0 - 9,5	

a - para vazões >100 m³/dia terão a aplicação de um fator mínimo de 0,8 sobre as concentrações para fixação do padrão.

b – para descarte no esgoto sanitário.

c – para descarte em corpos d'água.

n.c. – não consta

3.2.1. Cobre

As principais fontes de contaminação de cobre incluem as atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e por incineradores (ATSDR, 1999; WHO, 1998).

Na Figura 3.2 observa-se o diagrama Eh-pH para o sistema Cu-O-H. O estado de oxidação mais importante no meio ambiente aquático é o bivalente. Todo cobre monovalente presente no meio ambiente, quando não se encontra complexado, é rapidamente oxidado por qualquer agente oxidante do meio. Em valores de pH e concentrações de carbonato características de águas naturais, a maior parte do Cu(II) dissolvido encontra-se na forma de complexos e não como íon cúprico livre. A concentração de cobre dissolvido depende do pH, do potencial de oxirredução da água, da presença de cátions competidores e agentes complexantes orgânicos e inorgânicos (Azevedo et al., 2003). Em pH acima de 6, a concentração de cobre iônico diminui cerca de uma ordem de magnitude para cada 0,5 de aumento no pH (Meador, 1991).

O cobre é um elemento essencial ao homem e animais, desempenhando também, um papel importante no metabolismo das plantas. Porém, existem riscos associados ao ingresso corpóreo, tanto de baixas como em concentrações elevadas do metal. Assim, a avaliação entre os aspectos de essencialidade e toxicidade devem ser considerados, tanto para o homem, quanto para outras espécies do meio ambiente (Azevedo et al., 2003). Blais e colaboradores (2008) relatam os efeitos tóxicos mais importantes relacionados ao cobre em seres humanos: fraqueza, letargia e anorexia, dor abdominal, cólicas, náuseas, vômito, diarreia, cirrose hepática, doença de Wilson, danos renais, necrose hepática e colapso vascular.

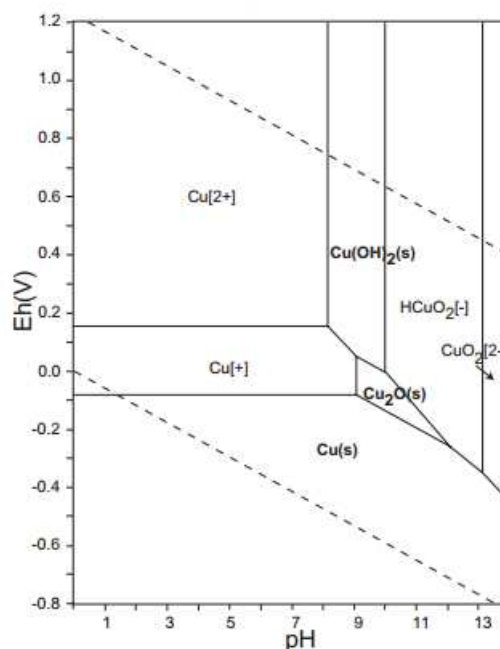


Figura 3.2. Diagrama pH-Eh para o sistema Cu-O-H a 25 °C, 0,987 atm.
Eh valores em volts (V) (Atlas of Eh-pH diagrams, 2005)

3.2.1. Cromo

Existem inúmeras atividades humanas que podem contribuir para a liberação do cromo para o meio ambiente como na fabricação do cimento, manufatura de aços e ligas, indústria de galvanoplastia, curtumes, preservantes de madeira e fertilizantes, entre outras (Azevedo et al., 2003).

Entre os diversos estados de oxidação, as espécies trivalente (Cr^{3+} e CrOH^{2+}) e hexavalente (HCrO_4^- e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) do cromo são as principais encontradas em efluentes industriais e são as que merecem maior atenção em relação a toxicidade para o homem (WHO, 1998). As espécies de Cr(VI) apresentam alta mobilidade nos cursos d'água e são tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas.

Bertolo e colaboradores (2009) relatam que a concentração e a mobilidade do cromo nas águas subterrâneas estão diretamente relacionadas com o estado de valência dominante (especiação), que é controlado pelas características químicas e físicas da água, mas principalmente pelas condições de pH e potencial de oxidação-redução (Eh) (Figura 3.3). Sob condições normais ($25\text{ }^\circ\text{C}$ e $0,987\text{ atm}$), em ambientes de baixo Eh e de pH predominantemente ácido, predominam espécies de Cr(III) como Cr^{3+} , CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e ânions $\text{Cr}(\text{OH})_4^{1-}$. Sob condições oxidantes (Eh elevado) e de pH predominantemente alcalino, as espécies de Cr(VI) predominam como ânions nas formas de HCrO_4^- e CrO_4^{2-} .

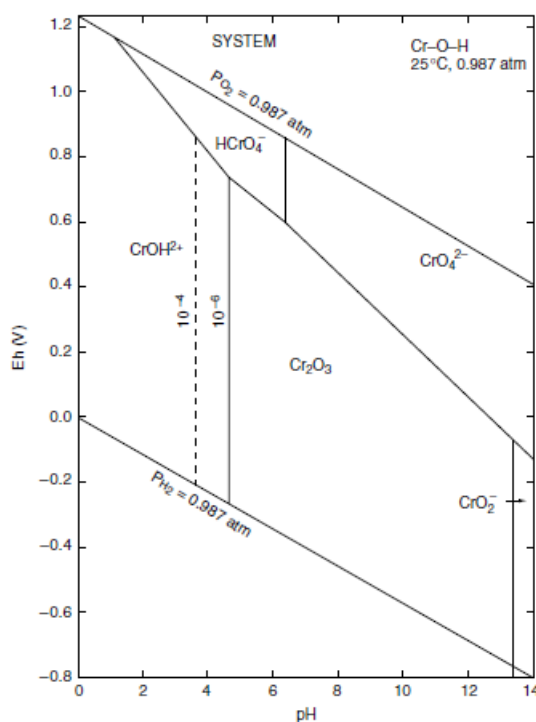


Figura 3.3. Diagrama pH-Eh para o sistema Cr-O-OH.

Eh valores em volts (V), a $25\text{ }^\circ\text{C}$, $0,987\text{ atm}$. (Diagrama de Brookins, DG, 1987).

As espécies de Cr(III) são muito menos móveis, com o mínimo de solubilidade em pH acima de 5,5 e muito menos tóxicas do que o Cr(VI) (Remoundaki et al., 2007). Embora o Cr(III) seja menos tóxico que o Cr(VI), o longo tempo de exposição à alta concentração pode causar sintomas de envenenamento, como reações alérgicas na pele, efeitos nocivos no trato respiratório e, em menor extensão, nos rins (ATSDR, 2000).

3.2.2. Arsênio

Atividades antrópicas crescentes como a fundição de minérios, o uso de pesticidas e de agentes preservantes de madeira podem também liberar arsênio diretamente para o ambiente (Bhattacharya, 1995).

De acordo com Azevedo e Chasin (2003), o arsênio é utilizado na produção de vidros, ligas não-ferrosas, produtos eletrônicos (semicondutores), preservantes de madeira, na agricultura. Choong e colaboradores (2007) ressaltam ainda que a aplicação mais comum do arsênio está na fabricação de pesticidas (incluindo preservantes de madeira), pigmentos e produtos farmacêuticos.

Os estados de oxidação do arsênio em águas naturais são +3 ou As(III) e +5 ou As(V) e ambos apresentam quatro espécies hidrolisadas. O arsênio inorgânico, nos estados de oxidação arsenito (AsO_2^{1-}) e arseniato (AsO_4^{3-}) são os mais importantes e tóxicos para o homem e plantas, associado a um potente efeito carcinogênico, aumentando os riscos de câncer de pele, pulmões, bexiga, fígado e rim (Choong et al., 2007). A estabilidade e a predominância das espécies de arsênio eventualmente presentes na água são dependentes do pH. Em pH 9,2, o As(III) é 50% dissociado para H_2AsO_3^- . Em valores inferiores de pH, a maioria do As(III) existe como a molécula neutra H_3AsO_3 . Em pH 6,96, cerca de 50 % de As(V) está presente como ânion monovalente H_2AsO_4^- e os outros 50 % como um ânion divalente HAsO_4^{2-} . Em faixas de pH típicas de águas naturais, apenas três das espécies hidrolisadas são dominantes (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , H_3AsO_3) e, portanto, influenciam nas técnicas de remoção (Jekel et al., 2006). A Figura 3.4. apresenta o diagrama Eh-pH para o arsênio.

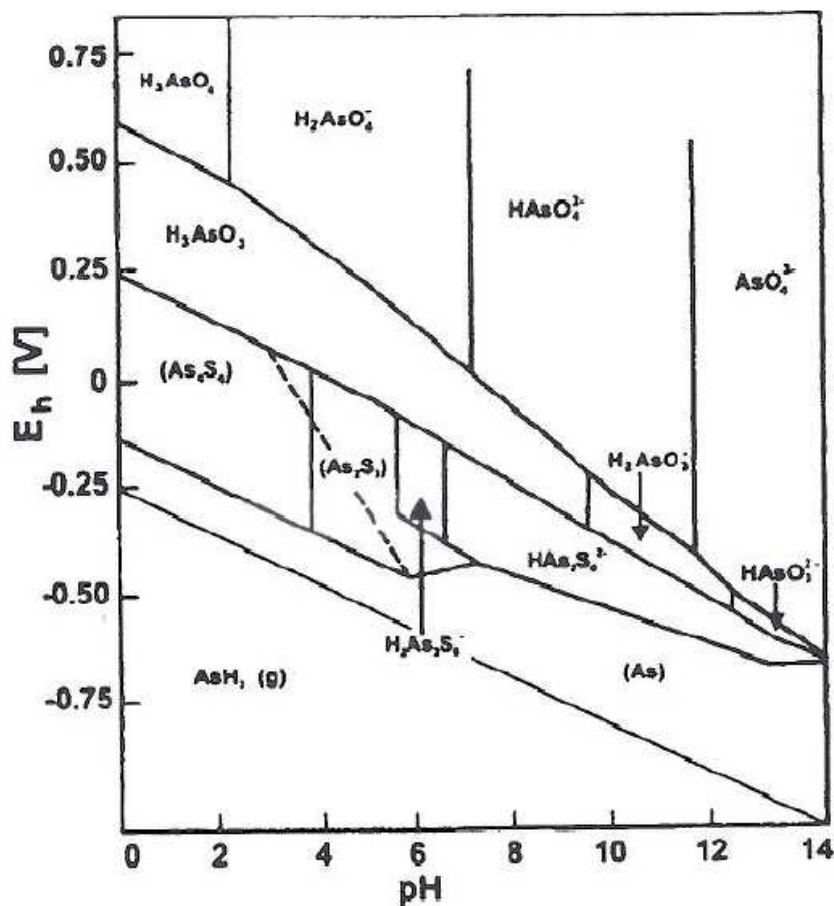


Figura 3.4. Diagrama pH-Eh para o sistema As-O-OH. Eh valores em volts (V), a 25 °C, 0,987 atm. (Jekel et al., 2006)

3.2.3. Tratamentos convencionais para remoção de elementos tóxicos em efluentes

Diante de regulamentações cada vez mais severas, os metais são os poluentes ambientais prioritários e tem se tornado um dos mais graves problemas ambientais. Assim, esses metais tóxicos devem ser removidos das águas residuais para proteger as pessoas e o meio ambiente. Muitos métodos utilizados para remover íons de metais incluem: precipitação química, troca iônica, filtração por membranas, separação eletroquímica e adsorção (Santos, 2011). O Quadro 3.1 ilustra as principais tecnologias utilizadas propostas para a remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes.

A remoção dos metais contaminantes geralmente é realizada por precipitação química, mas existem diversas outras técnicas utilizadas para este fim como bioprecipitação, troca iônica, adsorção, separação física, separação eletroquímica, flotação e cementação (Blais et al., 2008).

Quadro 3.1. Principais tecnologias para remoção de elementos tóxicos de efluentes

Tipos de tecnologia	Exemplos de tecnologia
Precipitação química	Precipitação do metal com hidróxido, sulfeto, carbonato ou fosfato, reação de oxidação / redução.
Bioprecipitação	Biorreator Wetland (bactérias redutoras de sulfato)
Troca iônica	Resina sintética (grupos sulfônicos, carboxílicos, tiocarbamatos, tióis, hidroxila, amido). Resina de troca quelante (grupos fosfônicos, aminofosfônicos iminodiacetatos). Resina com solventes impregnados (DEHPA, PEIMPA). Zeólitas e argila.
Adsorção/Biosorção	Carvão ativado granulado, alumina ativada, lignina, quitosana, alginato, zeólitas, argila, cinzas, turfa, lã, algodão, óxidos naturais Biomassa agro-industrial (fruta/cereal descascado ou casca de cereal). Biomassa florestal (casca de árvores, serragem). Algas, bactérias, fungos das plantas, plantas terrestres e aquáticas (fitofiltração ou fitoacumulação), lodo de esgoto, fermento.
Separação física	Microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, pervaporação por membrana, cristalização e destilação.
Separação eletroquímica	Eletrodeposição, eletrocoagulação, eletrodialise, peroxidação eletroquímica.
Extração por solvente	Ácido bis-(2-etil-exil) fosfórico (D2EHPA), ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfônico, hidroxioximas, tri- <i>n</i> -octilmetilamônio.
Flotação	Flotação ar-dissolvida, flotação/adsorção
Cementação	Ferro, alumínio
Filtração por membranas	Microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. A maioria das membranas utilizadas para ultra e microfiltração elimina partículas minerais, orgânicas e biológicas como algas, bactérias e vírus.

Fonte: adaptado de Blais et al., 2008

O processo de adsorção envolve a separação de uma substância de uma fase acompanhada por sua acumulação ou concentração na superfície de outra. A adsorção física ocorre principalmente devido as Forças de van der Waals e as forças

eletrostáticas entre as moléculas de adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente (Choong et al., 2007).

A adsorção é um método efetivo de eliminação de baixos níveis de íons metálicos. O processo oferece flexibilidade no desenho e operação e, em muitos casos, irá produzir alta qualidade do efluente tratado. A viabilidade econômica desse processo depende da existência de um meio eficaz de regeneração do sólido adsorvente uma vez esgotada sua capacidade de adsorção (Lara, 2008).

A cementação é um processo eletroquímico espontâneo em que um metal nobre é precipitado de uma solução do seu sal por outro metal mais eletropositivo. É uma reação heterogênea, durante a qual os íons metálicos em solução são reduzidos à valência zero na superfície do agente redutor, que é oxidado e se dissolve (Panão, 2007).

Os processos de troca iônica são bastante utilizados devido à possibilidade da recuperação dos metais. Os contaminantes inorgânicos são seletivamente recuperados de acordo com suas propriedades químicas. As principais vantagens da técnica são a alta seletividade, sem a formação de lodo e a recuperação de metais valiosos (Janin et al., 2009c). O método consiste na passagem de um efluente através de um leito de resina cujo objetivo é a troca de certos contaminantes iônicos presentes no efluente por íons menos agressivos presentes na resina. O contaminante é então fixado na resina e o efluente original fica descontaminado, muitas vezes em um nível tal que pode ser lançado diretamente em corpos d'água superficiais ou reutilizado como água de processo (Rocca, 1993).

De acordo com Choong e colaboradores (2007), o efeito da presença de sulfato no efluente pode causar interferências, como a competição, por outros ânions, podendo limitar a aplicabilidade da utilização do método para recuperação de arsênio. Ainda sobre a presença de sulfato em efluentes, Dabrowski et al. (2004) relatam que os sulfatos podem causar dificuldades devido aos complexos de cromo trivalente que não são sorvidos pelos trocadores de cátions sulfônicos.

A presença de arsênio no efluente também pode ser uma barreira para utilização desse método. Janin e colaboradores (2009c) quando utilizaram a troca iônica com as resinas M4195 e IR 120 com o efluente da madeira tratada com CCA para obtenção de cobre e cromo, obtiveram uma solução de cobre contaminada por arsênio após cinco ciclos consecutivos de adsorção e de eluição, sugerindo a difusão do mesmo através da resina M4195. A presença de arsênio no efluente de eluição não era esperada, pois o mesmo não deveria reagir com os grupos sulfônicos ou bis-picolilamina e, conseqüentemente, não deveria estar ligado à resina.

O emprego de filtração por membranas é dividido em quatro categorias: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa. A maioria das membranas utilizadas para ultra e microfiltração elimina partículas minerais, orgânicas e biológicas como algas, bactérias e vírus. A filtração por membranas associada à adsorção em carvão ativado em pó permite a eliminação de moléculas orgânicas dissolvidas. Estudos vêm demonstrando o potencial destas técnicas combinadas com pré-tratamentos convencionais tais como coagulação, adsorção e processos biológicos (Florido, 2004).

Kartinen e Martin (1995) relatam que a nanofiltração é considerada como um dos métodos que podem ser usados para reduzir as concentrações de arsênio na água potável e atender a legislação. As desvantagens do uso da filtração por membrana são: os métodos de tratamento são mais caros que os convencionais; o descarte do concentrado pode ser um problema; perda de água associada ao fluxo do concentrado pode causar incrustações na membrana e diminuição do fluxo (Choong et al., 2007).

3.2.3.1. *Coagulação e floculação*

A floculação e a coagulação sempre ocorrem juntas. São dois processos físico-químicos onde são realizadas reações químicas entre partículas coloidais e em suspensão com coagulantes para formação de flocos com massa e peso suficientes para serem retirados por um simples processo de separação sólido-

líquido, principalmente a decantação e a filtração (Silva, 1999, Libânio, 1996; Genda, 1991). Sais férricos são comumente utilizados como coagulantes e, de acordo com Santos (2006), quando se trata da adição de sais metálicos para o tratamento do efluente é mais comum encontrar na literatura o termo “precipitação”, enquanto o termo coagulação é geralmente preferido para descrever os fenômenos prevalentes no tratamento da água.

Devido a sua simplicidade, versatilidade, seletividade e baixo custo, a coagulação com sais de ferro é a mais utilizada. O processo consiste em ajustar apenas o pH e a dosagem do sal de ferro (cloreto férrico ou sulfato férrico) para remoção das espécies metálicas. Devido à baixa solubilidade dos hidróxidos férricos formados, eles podem agir em ampla faixa de pH. O cloreto férrico produz bons flocos na faixa de pH entre 5,0 a 11,0 (Spinelli, 2001). Além disso, os sais de ferro tem sido uma alternativa em substituição aos sais de alumínio no que diz respeito ao residual de alumínio total na água, pois concentrações acima do padrão estabelecido pela Portaria nº 518 do Ministério da Saúde (2004) referente a potabilidade da água ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$), podem produzir floculação na rede de distribuição de água e possivelmente causar danos à saúde. Apesar de não existirem estudos conclusivos sobre a associação entre o mal de Alzheimer e o alumínio, deve-se limitar a concentração deste metal na água de consumo humano (Lima, 2007).

Geralmente, a coagulação-floculação pode tratar efluentes contendo metais em concentrações menores que 100 mg L^{-1} ou maiores que 1000 mg L^{-1} (Kurniawan et al., 2006). A eficiência econômica do processo depende, principalmente, do tipo de reagente utilizado, do tamanho das partículas dos reagentes, dos produtos de reação, do volume do precipitado, da velocidade de precipitação e sedimentação e de outras condições operacionais, tais como temperatura, pH e tempo de agitação (Almeida e Boaventura, 1997).

Do ponto de vista prático, metais solúveis podem ser convertidos em insolúveis sob a forma de hidróxidos de acordo com a Equação 3.6, utilizando reagentes alcalinos como o óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de magnésio (Mg(OH)_2) e hidróxido de amônio

(NH₄OH) (Meunier et al., 2006; Mirbagheri e Hosseini, 2004; Viadero et al., 2006). A maioria dos íons metálicos precipitam em pH acima de 6 ou 7 (Brooks, 1986; Hayes, 1985).



De acordo com Lima (2007), os polímeros são usados como auxiliares na floculação. O polímero aniônico ou não iônico é usado após o coagulante inorgânico, podendo ser do tipo pré-hidrolizado ou não e associar-se com coagulante orgânico ou polímero catiônico. Os flocos formados com o uso conjunto de coagulante metálico e auxiliar de floculação aniônico tem menor quantidade de água e, conseqüentemente, maior densidade.

Polímeros naturais como o tanino tem menor custo, não apresentando risco de danos a saúde humana a longo prazo, conforme existe suspeita com relação aos monômeros de acrilamida derivados de polímeros sintéticos. Para Silva (1999) os taninos podem ser usados como auxiliares de coagulação e floculação, bem como coagulantes primários. Todos os auxiliares de floculação são usados em conjunto com coagulante metálico.

3.2.3.2. *Eletrodeposição*

Métodos eletroquímicos são frequentemente utilizados na prevenção da poluição ambiental, no monitoramento de poluentes, remoção de contaminantes, recirculação de fluxos tecnológicos, esterilização de água, conversão de energia limpa, armazenamento e uso eficiente de energia elétrica (Lucaci, 2011).

A deposição eletrolítica é uma tecnologia utilizada para o tratamento de águas residuais, uma vez que permite a remoção de metais solúveis e os metais sólidos resultantes podem ser reciclados e transformados em novos produtos após a purificação.

Os principais processos eletroquímicos para a recuperação de metais de águas residuais são apresentados no Quadro 3.2.

A aplicação de uma corrente entre eletrodos imersos em solução contendo íons metálicos levam à redução dos metais de acordo com a Equação 3.7 (Zoski, 2007).

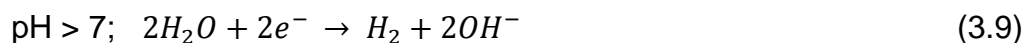


Quadro 3.2. Métodos eletroquímicos para a recuperação de metais de águas residuais.

Método	Descrição do método
Eletrólise catódica	Recuperação de metais pode ser realizada dependendo da concentração dos íons metálicos no efluente. O potencial do eletrodo determina quais reações de transferência de elétrons podem ocorrer.
Eletrólise	O processo pelo qual as membranas são carregadas eletricamente utilizadas para separar os íons, a força motriz do processo é uma diferença de potencial.
Cementação	O processo utiliza a reação de $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$ como reação anódica. No caso da recuperação de cobre, a reação de eletrólise é catódica e a reação anódica é a reação de oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} .
Troca iônica eletroquímica	É um método em que trocadores de íons são incorporados fisicamente em uma estrutura do eletrodo com um aglutinante. A intensidade da troca dos íons é controlada pela polarização dos eletrodos.
Eletrólise/Coagulação/Flotação	Consistem na geração de agente coagulante devido à dissolução eletrolítica de ânodos de alumínio ou ferro, produzindo espécies como Al^{3+} e Fe^{2+}/Fe^{3+} que ao serem hidrolisadas formam o agente coagulante $Al(OH)_3$ e $Fe(OH)_2/Fe(OH)_3$. Além da formação do agente coagulante, a eletrólise gera microbolhas de oxigênio e hidrogênio, as quais são responsáveis pela flotação dos coágulos formados (Caldas et al., 2010).

Adaptado de Lucaci, 2011.

Outro tipo de reação conhecida como reação secundária pode ocorrer no cátodo, geralmente, uma delas é a evolução do hidrogênio como mostram as equações (Hunsom et al., 2005):



Basicamente uma fonte de alimentação fornece a corrente elétrica que passa por saídas negativas e positivas do circuito elétrico. Quando o potencial é aplicado, o mecanismo de transferência elétrica na solução se dá através da movimentação de íons. Os íons positivos (cátions) vão em direção ao eletrodo negativo (cátodo) e os íons negativos (ânions), em direção ao eletrodo positivo (ânodo). O eletrólito normalmente contém outros componentes que podem influenciar o processo.

As reações no cátodo ou de deposição são caracterizadas como reações de redução, tendo os elétrons consumidos, diminuindo a valência dos íons envolvidos. As reações anódicas são reações de oxidação na qual os elétrons são liberados, aumentando os estados de valência dos íons. Cada conjunto de reações acontece independentemente da meia-célula do outro, ou seja, os elétrons liberados no ânodo devem ser iguais ao número de elétrons "consumidos" no cátodo (Schwartz, 1994).

A eficiência de um processo eletrolítico depende principalmente da escolha do material do ânodo. Aspectos como elevada resistência à corrosão, resistência física e estabilidade química em valores de potenciais anódicos elevados são de vital importância para o sucesso do projeto da célula (Lanza e Bertazzoli, 2002). A utilização do aço inoxidável como eletrodo em processos eletrolíticos tem sido largamente descrita na literatura. Contudo, o titânio revestido com óxidos, geralmente de rutênio, irídio ou tântalo, vem sendo mais empregado como ânodo dimensionalmente estável (Dutra e Lemos, 2011).

Um experimento ideal é aquele que compreende uma máxima eficiência de corrente e, conseqüentemente, um menor consumo energético (Schultz et al., 2003). A eficiência de corrente de uma reação eletroquímica é definida pela razão entre massa depositada real e massa que seria depositada se toda a corrente aplicada ao sistema fosse utilizada nessa reação, dada pela Lei de Faraday (Ponte, 1998). De acordo com essa definição, se obtêm a Equação 3.10:

$$EC = \frac{Fz\Delta m}{MI\Delta t} \times 100 \quad (3.10)$$

Onde EC é eficiência de corrente (%); z é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica; F é a constante de Faraday (96487 As mol⁻¹); Δm (g) é a massa depositada no intervalo de tempo Δt(s); I é corrente aplicada ao sistema (A); M é o peso molecular da espécie (63,54 g mol⁻¹ para os íons cobre) e Δt é o intervalo de tempo em que a corrente foi aplicada ao sistema.

O consumo energético é dado pela quantidade de energia consumida para depositar uma unidade de massa do metal (Silva, 1996), conforme mostra a Equação 3.11, onde CE é o consumo energético (kwh kg⁻¹) e V é o potencial na célula (V).

$$CE = \frac{2,778 \cdot 10^{-4} VI\Delta t}{\Delta m} \quad (3.11)$$

A espessura da camada depositada e suas propriedades dependem de diversos fatores: densidade da corrente aplicada, concentração dos sais, temperatura do banho, presença de aditivos, natureza do metal de base, agitação do banho, pH (Silva et. al, 2008).

De acordo com Pletcher e Walsh (1993), um reator eletrolítico com geometria de placas paralelas é uma escolha apropriada para diversos processos industriais, por uma série de razões:

- Simplicidade de construção, principalmente em relação à estrutura da célula, conexões dos eletrodos e vedação das membranas;
- Disponibilidade de uma grande gama de materiais de eletrodos e separadores;
- Distribuição do potencial razoavelmente uniforme;

- O transporte de massa pode ser aumentado e ajustado utilizando uma variedade de promotores de turbulência e controladores da velocidade linear do eletrólito;
- Facilidade no aumento de escala, por meio do aumento do tamanho ou quantidade de eletrodos;
- A construção semelhante à de um filtro prensa apresenta similaridades com exemplos conhecidos da engenharia química.

3.2.3.3. *Eletrorrecação do cobre em efluentes provenientes da madeira tratada com CCA*

Nos últimos anos tem havido uma preocupação para a recuperação/remoção de cobre a partir de diferentes tipos de resíduos (águas residuais, com baixa ou alta concentração de Cu), descarte de placas de circuito impresso de equipamentos eletrônicos, descarte de pilhas usadas, cinzas provenientes da incineração de resíduos, etc).

O cobre está presente em águas residuais sob a forma de íons simples ou complexos (orgânico ou inorgânico). A sua remoção por deposição catódica pode ser representada pela reação geral:

Reação catódica:



Reação anódica:



O cobre depositado forma uma camada condutora sobre o cátodo e aumenta a medida que o processo continua. Se as espécies de cobre depositadas são fracamente condutoras, a espessura da camada depositada é limitada pela sua capacidade de conduzir a corrente do cátodo para a interface da solução (Stern, 2006).

A recuperação de cobre a partir de águas residuais por eletrodeposição catódica depende da concentração dos íons de cobre no efluente, sendo analisados os seguintes casos:

- quando a concentração dos íons Cu^{2+} está em g L^{-1} , geralmente são utilizados cátodos bidimensionais, reduzindo consideravelmente a concentração do elemento no efluente e, conseqüentemente, o mesmo pode ser recirculado no processo ou passar por outros processos eletroquímicos de purificação;
- quando a concentração dos íons Cu^{2+} está em torno de 100 mg L^{-1} ou menos, são utilizados eletrodos tridimensionais. Após a recuperação do metal nestes eletrodos, o efluente resultante pode ser recirculado ou descartado em corpos d'água (Walsh, 2001).

Os eletrodos bidimensionais, geralmente placas planas, são assim denominados porque a eletrodeposição e a distribuição de corrente e de potencial ocorrem somente em duas dimensões, o que torna simples a construção e operação dos reatores eletroquímicos. Por outro lado, nos eletrodos tridimensionais a reação ocorre na elevada área superficial, devido ao volume poroso do eletrodo, sendo possível obter altas taxas de transferência de massa, mesmo em soluções diluídas (Costa, 2010).

Uma característica comum desses processos é a competição da reação exercida sobre o cátodo pela descarga da reação de hidrogênio. Essa última tem uma velocidade maior do que a concentração das espécies a serem reduzidas, situação específica no caso de processos de descontaminação (Lucaci, 2011).

Normalmente, devido aos baixos níveis das espécies a serem reduzidas, os reatores eletroquímicos operam em baixas densidades de corrente, fazendo com que o tratamento do efluente seja suficientemente rápido. Nesse caso, é recomendável utilizar eletrodos com elevada superfície (por exemplo, eletrodos tridimensionais), para aumentar o transporte de massa, ou para concentrar a espécie a ser reduzida (Janssen, 2002).

Um aumento na densidade de corrente em efluentes contendo sulfato ou fluorborato resulta em um aumento da polarização do cátodo. Filmes catódicos tornam-se mais empobrecidos em Cu^{2+} e mais concentrados em íons sulfato, quando a densidade de corrente é aumentada. Por exemplo, um aumento na densidade de corrente a partir de 1 a 7 A dm^{-2} reduz o tamanho do grão em cerca de um terço. O excesso de ácido sulfúrico aumenta drasticamente o sobrepotencial catódico (Schlesinger e Paunovic, 2010).

Em soluções ácidas contendo arsênio (ou antimônio) pode ocorrer também a seguinte reação (Lucaci, 2011 e Stern, 2006):



Para evitar a formação de arsina (AsH_3), o arsênio pode ser completamente removido da solução e após proceder o processo eletroquímico; uma outra possibilidade é utilizar o gálio líquido para reagir com o arsênio recentemente liberado, prevenindo a conversão a arsina. O arsênio pode reagir com o gálio formando arsenito de gálio que é um composto termodinamicamente mais estável que a arsina, cerca de 20 kcal mol^{-1} (Stern, 2006).

A adição de cobre em sistemas contendo arsênio (cerca de $1 \times 10^{-6} \text{ mol}$) ajuda a prevenir a formação de arsina, favorecendo a formação de Cu_3As . Ocorre um desvio no diagrama de arsênio em que todo o arsênio sólido é substituído por Cu_3As . A Figura 3.5 apresenta o diagrama de estabilidade eletroquímica do arsênio a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com Walsh (2001) para garantir o sucesso do processo eletroquímico de remoção de cobre a partir de águas residuais por deposição catódica são necessárias as seguintes condições:

- uma distribuição uniforme de potencial na superfície do cátodo para alcançar elevada eficiência e alta seletividade, especialmente quando se trata uma solução que contém outros íons metálicos que podem ser depositados sobre o eletrodo;
- tensão da célula baixa o suficiente para minimizar o consumo de energia;

- um eletrodo com grande área para proporcionar uma utilização intensiva da corrente em relação ao espaço ocupado pelo reator eletroquímico;
- um elevado transporte de massa;
- uma distribuição uniforme da corrente sobre o eletrodo, a fim de alcançar o máximo aproveitamento da área do eletrodo ativo e obter um produto com propriedades mais uniformes;
- escolha apropriada do cátodo e da forma dos depósitos no cátodo (depósitos aderentes e uniformes ou deposição de pó metálico).

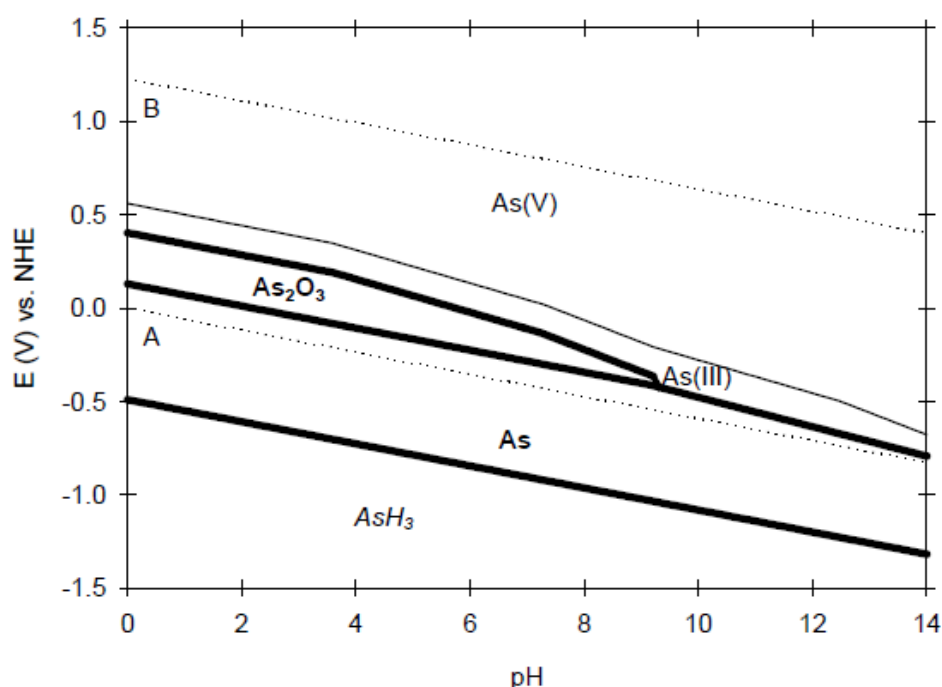


Figura 3.5. Diagrama de estabilidade eletroquímica para o arsênio a 25 °C, Energia em volts (V), versus eletrodo normal de hidrogênio (NHE) (Fonte: Stern, 2006).

3.3. Caracterização do Efluente

Várias técnicas instrumentais podem ser utilizadas para a quantificação de metais em solução, entre elas, a espectrometria de absorção atômica com atomização por chama, FAAS (Baerthaler et al., 2006), a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS (Helsen et al., 1997) e a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado - ICP AES (Janin, 2009b), entre outras.

A técnica de FAAS destaca-se entre as demais, por ser rápida, eficiente, de fácil utilização e baixo custo. Baseia-se na medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos do analito no estado fundamental (Krug et al., 2001). A absorção está diretamente relacionada ao número de átomos do analito no percurso ótico.

O arsênio é de difícil análise por FAAS devido à dificuldade de redução dos compostos desse elemento (especialmente os de estado de oxidação mais elevado) ao estado gasoso atômico. A atomização do elemento As usando chama convencional, apresenta dificuldades principalmente devido à intensa absorção dos gases formadores da chama em comprimentos de onda abaixo de 200 nm (para As se utiliza 193,7 nm), onde se encontram as linhas mais sensíveis deste elemento (Takase, 2002).

Os compostos de arsênio podem ser convertidos em hidretos voláteis com boro-hidreto de sódio como agente redutor. O hidreto formado dissocia-se em um vapor atômico em temperaturas relativamente moderadas em chama de ar-acetileno (Vandecasteele e Block, 1995). O método possui boa sensibilidade, eliminando interferências espectrais comumente encontradas nas soluções analisadas diretamente por espectrometria de absorção atômica (Chanthai et al., 2007).

O Quadro 3.3 apresenta as principais vantagens e desvantagens entre as técnicas espectrométricas atômicas.

Além da quantificação dos metais por métodos espectrométricos, outras técnicas são utilizadas para a caracterização de efluentes, visando conhecer suas características físicas, químicas e biológicas. Outros parâmetros devem ser monitorados a fim de adequar o processo de tratamento aos padrões de emissão de acordo com a legislação ambiental (Resolução CONSEMA 128/2006, Resolução CONAMA 430/2011). Portanto, essa etapa é de extrema importância, pois o desconhecimento destas condições provavelmente inviabilizará o processo como um todo.

O efluente gerado no processo de extração de Cu, Cr e As da madeira tratada é um efluente com alta concentração desses elementos, elevada carga orgânica e pH ácido. Desta forma não poderá ser descartado da maneira como se encontra.

A medida do pH é uma das práticas mais frequentemente utilizadas nos laboratórios de análises de águas de abastecimento. Praticamente todas as etapas do tratamento de águas, como coagulação, desinfecção e controle de corrosão, são dependentes do pH. Esse parâmetro é de importância vital no controle de todos os tipos de tratamento de águas residuárias. No meio aquático, variações acentuadas de pH podem afetar a flora e a fauna de uma massa d'água. O efeito do pH sobre os organismos é, geralmente, indireto, causado através de uma influência que pode exercer sobre a toxidez de certos compostos, tais como amônia, metais pesados, gás sulfídrico, etc.

Quadro 3.3. Principais vantagens e desvantagens entre as técnicas espectrométricas atômicas.

Tipo da Técnica	Vantagens	Desvantagens
Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)	Custo relativamente baixo, fácil operação, poucas interferências e fácil controle	Técnica monoelementar; elementos refratários não possuem boa sensibilidade (ex.: V, Ti, Zr)
Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos (GH AAS)	LD de 10 – 100 vezes menor que FAAS; elemento pode ser separado de quase todos os outros materiais que o acompanham, evitando interferências	Técnica monoelementar; tempo relativamente longo para um elemento.
Espectrometria de Emissão Atômica em Plasma Indutivamente Acoplado (ICP AES)	Técnica rápida, multielementar, elementos refratários podem ser determinados. Requer alguns mL da amostra	Mais caro que o GH AAS, requer experiência do analista para evitar interferências espectrais.
Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)	LD próximo ou inferior a ng mL^{-1} ; técnica multielementar, simultânea ou sequencial	Alto custo relativo, interferências isobáricas e espectrais.

Fonte: Adaptado de Vandecasteele e Block, 1995.

Camarota (2011) relata que no caso de matéria orgânica os indicadores globais são a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e o Carbono Orgânico Total (COT). A DBO é a quantidade

requerida para oxidar a matéria orgânica biodegradável contida em uma amostra por ação bioquímica aeróbia (predominantemente bactérias heterotróficas aeróbias). Portanto, a DBO representa o teor de matéria orgânica biodegradável, sendo expressa em mg O₂/L.

A DQO é a quantidade de oxigênio requerida para oxidar a fração orgânica de uma amostra, suscetível à oxidação por um oxidante químico forte em meio ácido, também expressa em mg O₂/L. A demanda de oxigênio medida nesse ensaio pode ser exercida por substâncias biodegradáveis ou não. Devido a sua facilidade de determinação, a DQO passou a ser um parâmetro muito difundido tanto para a caracterização de efluentes como para o monitoramento de estações de tratamento.

O teor de carbono é um indicador da presença de matéria orgânica em um efluente. O teste para determinação do Carbono Orgânico Total (COT) baseia-se na oxidação do carbono da matéria orgânica a CO₂ e H₂O e determinação do CO₂ por método instrumental – o analisador COT (*TOC analyser*). No analisador, o CO₂ formado é arrastado por corrente de ar sintético e quantificado através de um detector de infravermelho.

A quantificação do carbono orgânico, juntamente com as análises rotineiras da Demanda Química de Oxigênio e Demanda Bioquímica de Oxigênio, fornecem informações a respeito dos corpos aquáticos. Além de servirem de parâmetros sobre o próprio ciclo do carbono, revelam grande importância no monitoramento do tratamento de efluentes, o que indica a eficiência de remoção de carga orgânica na ETE (Estação de Tratamento de Esgoto). As análises de carbono orgânico são importantes por serem parâmetros de acompanhamento das reações de degradação de compostos tratados por vários tipos de monitoramento (Galvão, 2003).

As medidas do carbono orgânico geralmente denominam-se de COT, mas muitas vezes ao quantificar o carbono que passa por uma membrana (1,5 µm) tem-se o carbono orgânico dissolvido (COD) (Dignac et al., 2000). É importante mencionar que o termo “dissolvido” é baseado no tratamento que a amostra recebeu antes da análise. Frequentemente, as determinações são realizadas em amostras

filtradas, o que por convenção chamam-se sólidos dissolvidos as partículas de menores dimensões que passam por uma membrana porosa (Guimarães, 1995).

Segundo Najm e colaboradores (1994), a absorvância em UV-254 nm é utilizada como uma alternativa para representação da matéria orgânica natural (MON) ou da potencial formação de trihalometanos em água. A matéria orgânica natural absorve a luz em diversos comprimentos de onda (λ), enquanto que outras substâncias inorgânicas não absorvem luz de maneira significativa em $\lambda > 230$ nm (Korshin, 1997). Algumas substâncias comumente encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos, têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta (APHA, 1999). Desta forma, a absorvância de luz em águas naturais é um indicador semi-quantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água (Villa, 2005).

A condutividade é a expressão numérica da capacidade da água conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ indicam ambientes impactados. A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece indicação das quantidades relativas dos vários componentes. A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. Altos valores podem indicar características corrosivas da água (Cetesb, 2012).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais do estudo foram desenvolvidos no LQAmb (Laboratório de Química Analítica Ambiental) da Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS e durante o período de doutorado sanduíche, de março a julho de 2012, no *Centre eau terre environnement - Institut National de la Recherche Scientifique* - INRS-ETE, Québec – Canadá.

Todos os resíduos gerados foram segregados e adequadamente identificados, sendo recolhidos para o correto descarte e destinação final pelo almoxarifado de produtos químicos da Faculdade de Química da PUCRS.

Para obtenção do efluente no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA realizado na PUCRS foi utilizada uma mistura de amostras de postes de madeira retirados de serviço após 14 anos. Esses postes foram fabricados com diferentes espécies do gênero *Eucalyptus spp*, denominada Amostra Geral (AG), e foram doados pela Companhia Gaúcha de Distribuição de Energia AES Sul, da cidade de Canoas/RS. Os postes de madeira utilizados pela AES Sul em sua área de concessão são todos produzidos a partir de eucaliptos cultivados. Acompanhamentos realizados por Vidor (2011) ao longo de dez anos junto aos fornecedores de postes da empresa em questão mostraram que as espécies *E. grandis* e *E. saligna* são as mais utilizadas em postes de 9 a 12 m, utilizados nas redes de distribuição de média e baixa tensão.

Para a obtenção do efluente no processo de descontaminação da madeira no INRS foram utilizadas madeiras novas da espécie *Pinus resinosa*, vulgarmente denominada *Red pine*, que foram submetidas ao tratamento com CCA e estocadas por 13 anos.

Em todos os testes foram utilizados o cerne e o alburno da madeira. A escolha da utilização do cerne e do alburno para realização dos testes se deu devido a estudos anteriores desenvolvidos por Ferrarini (2012), em que submeteu os resíduos de madeira tratada ao teste de lixiviação, de acordo com a NBR 10005, utilizando somente o alburno e uma mistura de cerne + alburno, e, em ambos os casos, o resíduo de madeira tratada com CCA foi considerado perigoso. A única diferença observada no lixiviado da mistura cerne + alburno foi a diminuição da concentração dos três elementos. Da mesma maneira, não se separa o cerne e o alburno quando os resíduos de postes são descartados.

4.1. Materiais e Reagentes

Todos os reagentes utilizados no trabalho eram de grau analítico. Os reagentes ácido nítrico (HNO_3) 65% (m/m), ácido sulfúrico (H_2SO_4) 95% (m/m), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (m/m), hidróxido de sódio (NaOH) 99,99% (m/m), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 96 % (m/m), permanganato de potássio (KMnO_4) 99% (m/m) eram procedentes da Merck.

Para o preparo das amostras e soluções foi utilizada água deionizada purificada em sistema Milli-Q[®], com resistividade $> 18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$. As soluções de calibração foram preparadas a partir de diluições de soluções estoque monoelementares de 1.000 mg L^{-1} (Titrisol, Merck) em solução de HNO_3 1% (v/v).

Todos os frascos e vidrarias utilizados nesse trabalho foram previamente lavados com detergente neutro a 5 % (EXTRAN[®]) e descontaminados com solução de HNO_3 10% v/v por 96 horas ou em solução de HNO_3 50 % v/v por, no mínimo, 24 horas. Após a descontaminação, os frascos foram enxaguados várias vezes com água deionizada.

Essas especificações referem-se às condições de trabalho no Laboratório de Química Analítica Ambiental na PUCRS. Para as análises realizadas no INRS foram seguidos os procedimentos da instituição.

4.2. Preparo das Amostras

A redução de tamanho das amostras de postes de madeira com cerca de 12 m de altura, foi feita com a redução de tamanho para torretes (cerca de 30 cm) e após discos com 5 cm. Para os testes de decomposição, as amostras foram reduzidas primeiramente com o auxílio de um formão e um martelo e, posteriormente, a amostra foi moída com o moinho A11 IKA (Basic) obtendo-se partículas $\leq 1,7$ mm. Para os testes de descontaminação da madeira tratada, as amostras foram reduzidas apenas com o auxílio de formão e martelo e passadas em peneira com abertura de malha $\leq 9,5$ mm.

O teor de umidade das amostras de postes de madeira tratadas com CCA, tanto no INRS como na PUC, foi determinado segundo a NBR 7190 (1997). As amostras moídas com granulometria de 1,7 mm foram aquecidas em estufa a uma temperatura de 103 ± 2 °C, até massa constante ou até que ocorresse uma variação entre duas pesagens consecutivas menores ou iguais a 0,5%. Essa análise foi realizada para expressão dos resultados em base seca e para a determinação da umidade da madeira após o processo de descontaminação.

4.3. Decomposição das amostras para quantificação dos elementos Cu, Cr e As.

A decomposição das amostras foi realizada de acordo com o “*Protocole Digestion Partielle*” proposto pelo INRS. Essa decomposição foi realizada em tubos de ensaio de 200 mm de tamanho (Pyrex 9800), sob aquecimento em bloco digestor. Para tanto, foram pesados cerca de 0,50 g de amostra moída (1,7 mm), em balança analítica com precisão de 0,1 mg, diretamente para os tubos e, após, os reagentes foram adicionados na seguinte sequência: 5 mL de HNO₃ 50 % (v/v), mantendo-se em bloco a 90 °C por 15 minutos; seguido pela adição de 5 mL de HNO₃ concentrado, mantendo-se as amostras em aquecimento no bloco durante uma hora. As amostras foram, então, resfriadas à temperatura ambiente e tratadas com 3 mL de H₂O₂ (30% m/m). Ao término da vigorosa reação com o peróxido, a mistura foi colocada novamente no bloco por 15 minutos. Essa operação foi repetida

por mais duas vezes, até a adição de um volume total de 9 mL de H₂O₂ (30 % m/m), mantendo-se, a seguir, as amostras em aquecimento por mais 4 horas a 90 °C. As amostras foram resfriadas novamente à temperatura ambiente, tratadas com 2,5 mL de HNO₃ concentrado e, então, mantidas no bloco em aquecimento por mais 15 minutos. Após o resfriamento, as soluções resultantes foram transferidas quantitativamente para frascos de polipropileno, tendo o volume completado para 50 mL com solução de 5% de HNO₃ (v/v). As amostras foram preparadas em triplicata e quantificadas por ICP AES quando realizadas no INRS (Canadá) e por espectrometria de absorção atômica quando realizadas na PUC (Brasil).

4.4. Análises Químicas

As análises de cromo, cobre e arsênio, realizadas por ICP AES no *Institut National de la Recherche Scientifique* - INRS, foram conduzidas em equipamento do modelo Vista AX CCO (Varian Palo Alto, CA, USA). Os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Parâmetros instrumentais do ICP AES (INRS).

Parâmetros instrumentais	ICP AES
Vazão do gás principal (argônio)	15 L min ⁻¹
Vazão do gás intermediário	1,5 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,85 L min ⁻¹
Vazão da amostra	1,2 mL min ⁻¹
Potência do gerador RF	1250 W
Varreduras por leitura	3
Leituras por replicata	1
replicatas	8
Tipo de nebulizador	vidro-ciclônico
Visão do plasma	axial
Isótopos medidos	⁷⁵ As, ⁵² Cr, ⁶³ Cu

A quantificação dos elementos Cu e Cr (faixas de concentração entre 0,5 – 10 mg L⁻¹ e 10 - 100 mg L⁻¹), bem como de As (concentrações entre 10 - 100 mg L⁻¹), realizada na PUCRS por espectrometria de absorção atômica com chama, foi conduzida em um espectrofotômetro de absorção atômica modelo Varian AA – 55, com parâmetros operacionais ajustados de acordo com a recomendação do fabricante (Quadro 4.2).

Quadro 4.2. Parâmetros instrumentais do FAAS segundo recomendações do fabricante.

Parâmetros Instrumentais				
Elemento	Corrente (mA)	Chama	Fenda (nm)	Comprimento onda (nm)
Cobre	4	Ar acetileno (oxidante)	0,5	324,7 ^a ; 249,2 ^b
Cromo	7	Ar acetileno (reduzora)	0,2 ^a ; 0,5 ^b	357,9 ^a ; 428,9 ^b
Arsênio	10	Ar acetileno (reduzora)	0,5	193,7

vazão da amostra: 8 mL min⁻¹

a – baixas concentrações (0,5 – 10 mg L⁻¹)

b – altas concentrações (10 - 100 mg L⁻¹)

A solução padrão multielementar foi preparada com o objetivo de reduzir o tempo de preparação das curvas, bem como, para verificar a existência de interferência entre os elementos, uma vez que os elementos As, Cu e Cr sempre estarão presentes nas amostras.

A Tabela 4.1 apresenta os pontos da curva de calibração de alta e baixa concentrações obtidas de diluições adequadas de padrões individuais comerciais líquidos dos elementos em estudo na concentração de 1.000 mg L⁻¹ (Titrisol, Merck).

Tabela 4.1. Pontos da curva de calibração a partir dos padrões comerciais Titrisol[®] Merck.

Altas Concentrações									
Elemento	Concentração (Solução Estoque mg L ⁻¹)	Varição mg L ⁻¹	LD mg L ⁻¹	P1	P2	P3	P4	P5	
As	1000	10 - 100	0,01	10	25	50	75	100	
Cu	1000	10 -100	0,01	10	25	50	75	100	
Cr	1000	10 -100	0,01	10	25	50	75	100	
Baixas Concentrações									
Elemento	Concentração (Solução Intermediária mg L ⁻¹)	Varição mg L ⁻¹	LD mg L ⁻¹	P1	P2	P3	P4	P5	
Cu	100	0,5 - 10	0,01	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	
Cr	100	0,5 - 10	0,01	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0	

A determinação do elemento arsênio em baixas concentrações (abaixo de 10 mg L⁻¹) foi realizada por geração de hidretos através do acessório VGA-77 acoplado ao espectrômetro de absorção atômica Varian AA-55. Essa técnica permite a

quantificação do elemento As em concentrações em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$. Os parâmetros de ajuste (Quadro 4.3) e as especificações dos reagentes utilizados foram recomendados pelo fabricante (Varian Techtron, 1999). Foi preparada uma curva de calibração individual do elemento As ($5 - 50 \mu\text{g L}^{-1}$) a partir de uma solução $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) em HCl 7 mol L^{-1} . As amostras foram diluídas em aproximadamente 50 vezes com HCl 7 mol L^{-1} . O limite de detecção do método foi $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$.

Quadro 4.3. Parâmetros instrumentais do HG-AAS

Parâmetros instrumentais	HG-AAS
Corrente	10 mA
Tipo de chama	ar acetileno oxidante
Fenda	0,5 nm
Comprimento de onda	193,7 nm
Concentração do redutor	0,6% NaBH_4 + 0,5% NaOH + 10% KI
Concentração HCl	10 mol L^{-1}

A caracterização do efluente gerado após a descontaminação da madeira tratada com CCA foi realizada utilizando-se os seguintes equipamentos: medidor de pH modelo DM 20 (Digimed); espectrofotômetro UV-VIS (HP 8423); fotômetro para medida da Demanda Química de Oxigênio – DQO modelo AL 38 (Aqua Lytic); condutivímetro modelo DM 31 (Digimed); as análises de Carbono Orgânico Total e Dissolvido – COT e COD (Shimadzu TOC-L CPH/CPN) foram realizadas pelo Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR/UFRGS), e as análises de Carbono Orgânico Dissolvido – COD com o modelo Shimadzu VCPH, realizadas no INRS.

4.5. Descontaminação da madeira tratada com CCA e tratamento do efluente gerado

O estudo de descontaminação da madeira tratada com CCA e de tratamento do efluente gerado foi realizado em duas etapas, sendo a primeira conduzida no

Institut National de la Recherche Scientifique - INRS. A Figura 4.1 apresenta um esquema dos processos estudados: coagulação/precipitação total dos metais, tratamento eletroquímico (eletrorrecuperação) para recuperação do Cu e uso de resinas de troca iônica para recuperação de Cu e Cr nos efluentes obtidos a partir da madeira tratada com CCA.

Além dos processos convencionais para descontaminação da madeira tratada com CCA, o INRS possui uma metodologia que reutiliza os lixiviados obtidos nos ciclos de extração e de lavagem em novos processos de descontaminação, denominado processo em contra-corrente (Fig. 4.6). Nesses testes, foram utilizadas amostras de *Eucalyptus spp*, denominadas amostra geral (AG).

Na segunda etapa, os processos de descontaminação da madeira em escala piloto, bem como os tratamentos do efluente por coagulação/precipitação total dos metais e eletrorrecuperação (para recuperação do Cu) foram realizados no Laboratório de Química Analítica Ambiental na PUCRS, com a amostra geral (AG). A realização das metodologias desenvolvidas no INRS permitiu uma comparação dos processos a fim de verificar a aplicabilidade dos mesmos em amostras de eucalipto. A Figura 4.2 apresenta o esquema dos processos realizados na referida Universidade.

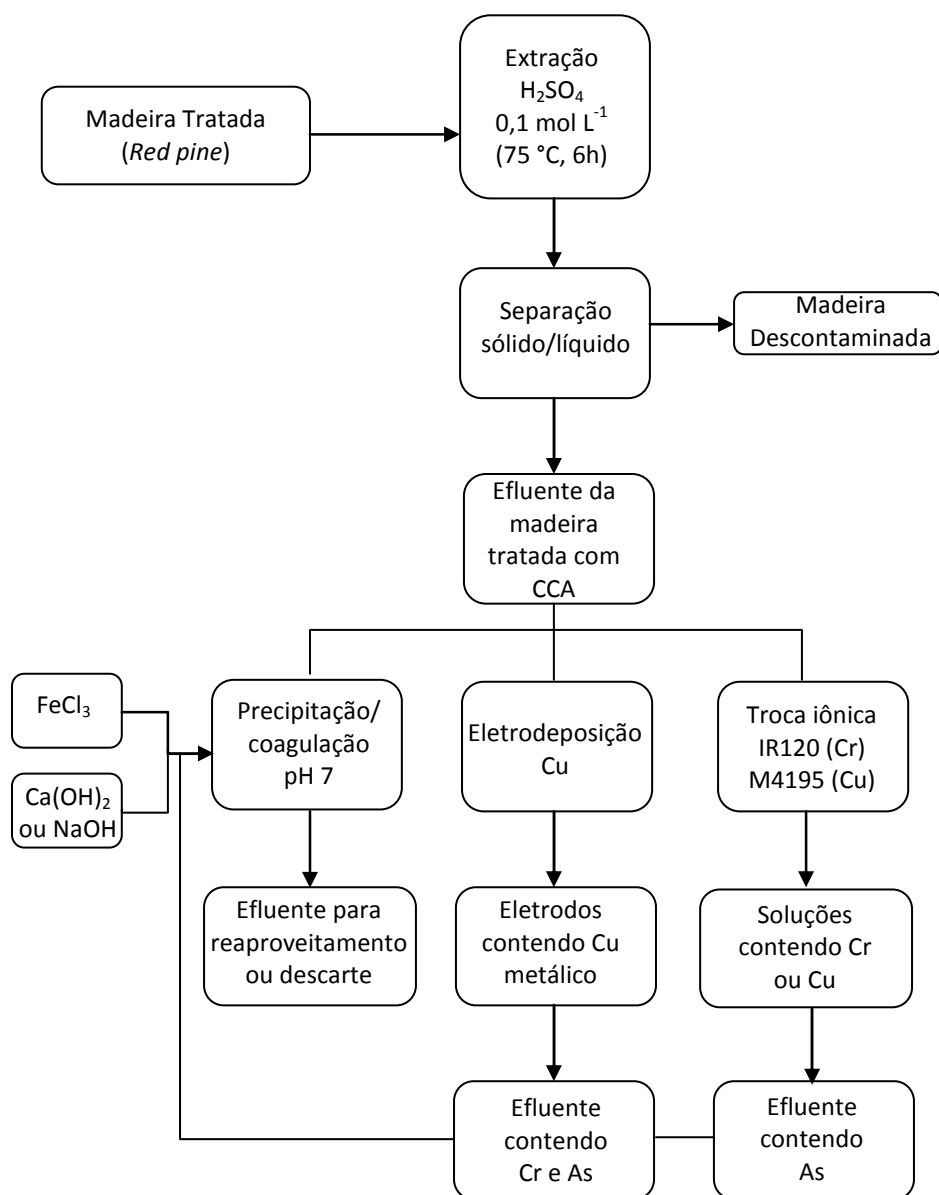


Figura 4.1. Processos realizados no INRS, utilizados para a remoção dos metais presentes no efluente obtido da descontaminação da madeira tratada com CCA.

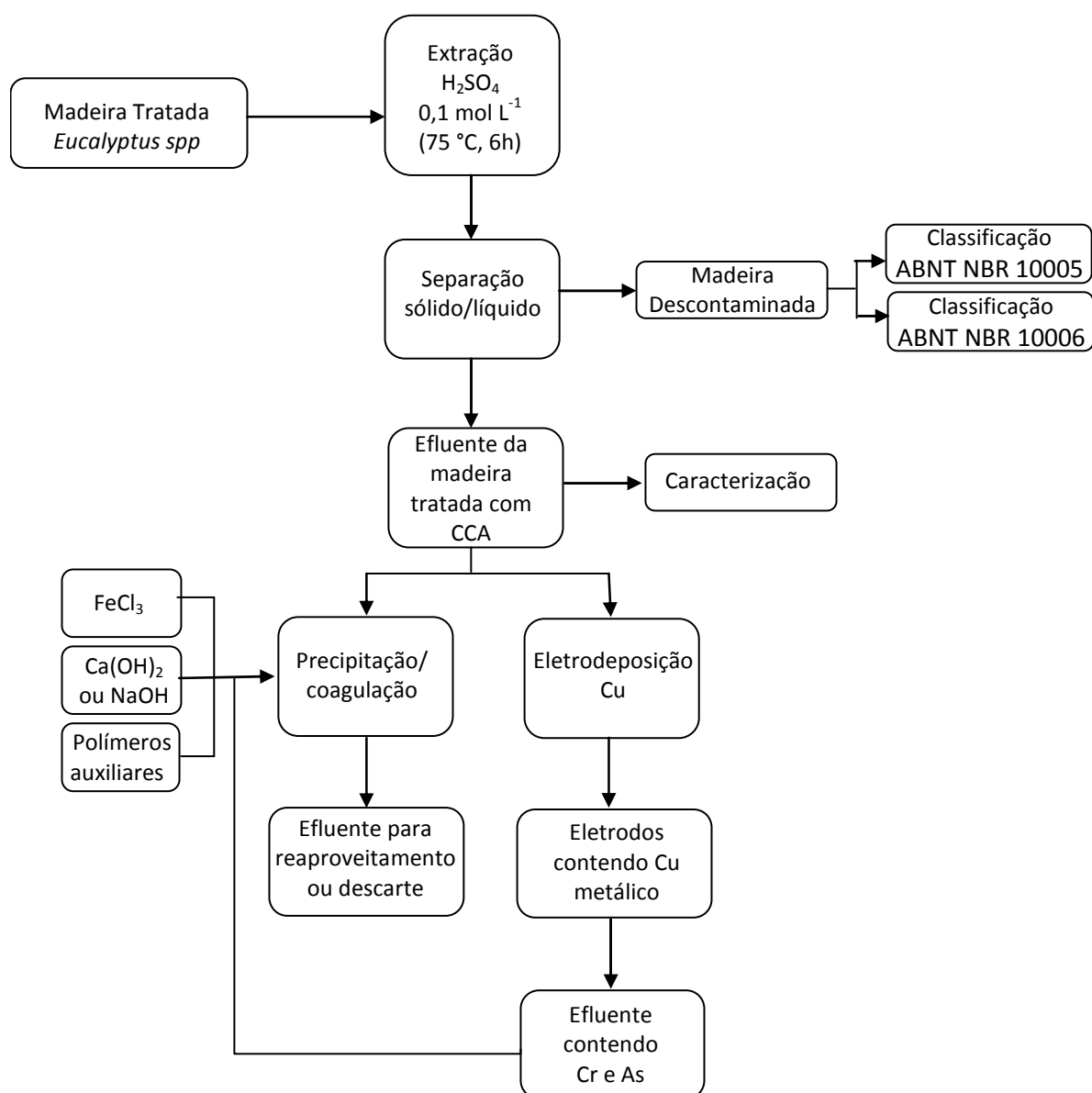


Figura 4.2. Processos realizados para a remoção dos metais presentes no efluente obtido na descontaminação da madeira tratada com CCA na PUCRS.

A seguir é apresentado um quadro comparativo (Quadro 4.4) dos processos de descontaminação da madeira tratada com CCA e tratamento do efluente realizado no INRS e na PUCRS.

Quadro 4.4. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA e tratamento do efluente realizados no INRS e na PUCRS

	INRS	PUCRS
Madeira tratada (espécie)	<i>Red pine (Pinus resinosa)</i>	<i>Eucalipto (Eucalyptus spp)</i>
Processos de descontaminação (3 etapas de extração, 3 etapas de lavagem)	Piloto, contra-corrente*	Batelada, piloto
Extrator	H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹	H ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹
Tempo etapa extração	2 h	2 h
Tempo etapa lavagem (água deionizada)	7 min	1 h
Processos de tratamento		
Precipitação/coagulação total	FeCl ₃ NaOH ou Ca(OH) ₂	FeCl ₃ NaOH ou Ca(OH) ₂ Polímeros auxiliares
Eletrorredução de Cu	Cátodos aço inoxidável (AISI 316 L) e de cobre Ânodos de Ti/IrO ₂	Cátodos e ânodos de aço inoxidável (AISI 302)
Troca iônica (recuperação de Cu e Cr)	Colunas de leito fixo com: Resina M4195 (Cu) Resina IR 120 (Cr)	Não realizado

* O processo em contra-corrente foi realizado no INRS, com amostras de *Eucalyptus spp*

4.5.1. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA desenvolvidos no INRS

4.5.1.1. Processo de descontaminação em escala piloto

O processo de descontaminação da madeira tratada com CCA, por lixiviação em escala piloto, foi realizado em um tanque de aço inoxidável 316, com capacidade de 130 L (Fig. 4.3), no qual 80 L de água da torneira quente (55 °C) foram aquecidos a 75 °C após a adição de 440 mL de H₂SO₄ (93 %, Chemco Inc, St. Augustin de Desmaures, QC, Canadá), resultando em uma concentração final de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹.



Figura 4.3. Tanque de aço inoxidável e chapa elétrica utilizados para descontaminação em escala piloto (12 kg de madeira para 80 L de solução extratora).

Em seguida, 12 kg de madeira tratada com CCA (*Red pine*) foram adicionados ao tanque. Um misturador (Lightnin Mixer, 0,33 Hp) foi utilizado para agitação da madeira e da solução ácida, com auxílio de uma pá de mistura (diâmetro de 23 cm), a 70 rpm. O aquecimento foi realizado através de chapa elétrica modelo Garland E20-SP durante 2 horas. As etapas de lavagem foram realizadas no mesmo tanque, com 80 L de água da torneira fria (cerca de 10 °C) durante 7 min. Foram realizados três etapas de extração e três etapas de lavagem com a mesma amostra.

Após cada ciclo de extração e de lavagem, o lixiviado obtido foi retirado do tanque por bombeamento, utilizando uma bomba Elima-Matic (6,8 m³/h capacidade). Um filtro de aço inoxidável (orifícios de 2 mm) foi adicionado ao tubo de entrada da bomba, para evitar o bombeamento de partículas de madeira. A madeira foi transferida para um recipiente em acrílico, equipado com uma tela (Fig. 4.4). A madeira foi mantida sobre a tela, para retirada do excesso de água, por 18 horas.



Figura 4.4. Recipiente em acrílico utilizado para retirar o excesso de água da madeira após cada ciclo de extração e lavagem.

4.5.1.2. *Processo de descontaminação em contra-corrente*

Nesse processo, 300 g de amostra de *Eucalyptus spp* (AG) e 2 L de extrator (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}) foram colocados em contato, em um copo de béquer de vidro com capacidade para 5 L (Fig. 4.5). A mistura foi, então, aquecida em chapa elétrica (Corning) a 75 °C e mantida sob agitação mecânica (agitador mecânico digital Caframo BDC 3030), a 300 rpm. A extração foi realizada em 3 ciclos de 2 horas, seguidos por 3 etapas de lavagem com 2 L de água potável à temperatura ambiente (25 °C), de 7 minutos cada. Ao final deste período, as misturas resultantes foram filtradas em membranas de fibra de vidro 1,5 μm (Whatman 934-AH) e as concentrações de Cu, Cr e As determinadas por ICP AES.

Sete ciclos de descontaminação (C1-C7), foram realizados durante o processo em contra-corrente, como indicado no esquema apresentado na Figura 4.6. Apenas para o primeiro ciclo (C1) foram utilizadas soluções de ácido sulfúrico e água de lavagem novas. O processo de descontaminação da madeira consiste de três etapas de lixiviação, com 2 h de duração, denominadas: lixiviação 1 (L1), lixiviação 2 (L2) e lixiviação 3 (L3), e três etapas de lavagem (R1, R2 e R3). O lixiviado L3 foi reutilizado em L2, e o lixiviado L2 em L1. A partir do segundo ciclo

(C2), a água de lavagem foi reutilizada para a lavagem do ciclo seguinte, tendo seu volume reajustado para 2 L. Para cada ciclo (C2-C7), na última etapa de lavagem (R3) foram utilizados 2 L de água da torneira. Esses testes foram realizados em triplicata. Em todas as etapas e ciclos de descontaminação da madeira foram retiradas amostras para a quantificação dos elementos Cr, Cu e As por ICP AES, medidas de pH e carbono orgânico dissolvido – COD.

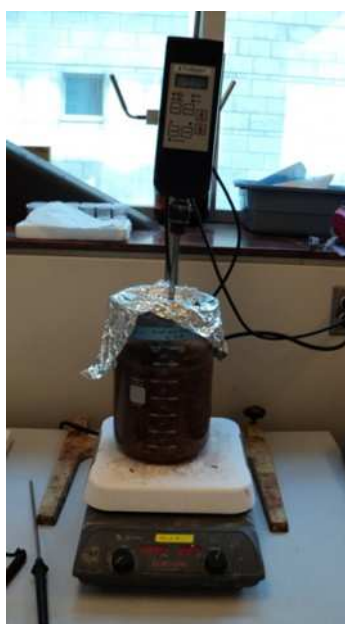


Figura 4.5. Descontaminação da madeira tratada com CCA pelo processo em contra-corrente.

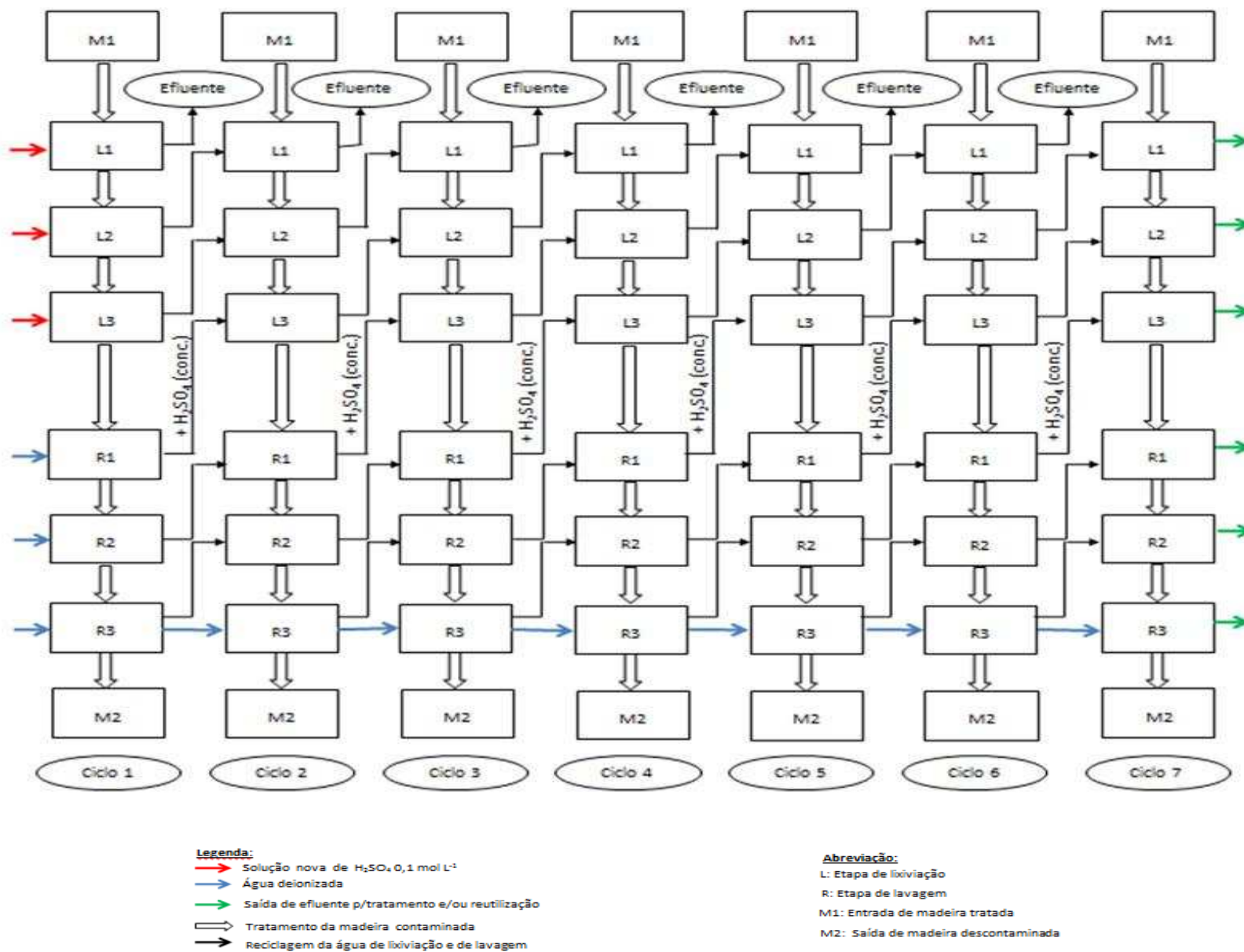


Figura 4.6. Esquema do processo de descontaminação da madeira em contra-corrente. (Adaptado Janin et al.(a), 2012).

4.5.2. Metodologia para Remoção dos Metais do Efluente - INRS

4.5.2.1. *Coagulação e Precipitação Total dos Metais*

Para otimização do processo de precipitação/coagulação dos metais foi utilizado um efluente obtido a partir do processo de descontaminação piloto desenvolvido no INRS. Após o processo de descontaminação da madeira, os lixiviados 2 e 3 (L2 e L3) foram misturados por apresentarem concentrações mais próximas dos lixiviados obtidos com a madeira tratada brasileira.

Os experimentos foram realizados em triplicata, em copos de béquer de 100 mL, com agitação magnética (cerca de 100 rpm). Os lixiviados foram tratados com diferentes concentrações de solução de cloreto férrico (131, 393, 655, 917, 1.180 e 1.572 mg L⁻¹ de Fe(III)). O pH da solução foi ajustado para 7 com soluções de NaOH ou Ca(OH)₂. Após escolher a melhor concentração de FeCl₃, o experimento foi realizado em diferentes valores de pH (2 – 9), para confirmar o melhor pH para a remoção de metais. O sobrenadante foi recolhido e filtrado em membrana de fibra de vidro 1,5 µm Whatman 934-AH para análise por ICP AES dos metais residuais.

4.5.2.2. *Eletrorrecuperação de Cu*

O tratamento eletroquímico foi conduzido utilizando uma célula eletrolítica de acrílico (Fig. 4.7), com dimensões de 12 cm (largura) x 12 cm (comprimento) x 19 cm (altura).



Figura 4.7. Cuba eletrolítica em acrílico utilizada para eletrorrecuperação de cobre e agitador magnético.

O conjunto de eletrodos consistiu de oito placas paralelas, quatro cátodos de aço inoxidável (AISI 316 L) ou quatro cátodos de cobre e quatro ânodos consistindo de telas de titânio revestidas com óxido irídio (Ti/IrO_2), alternados e posicionados a 1,5 cm de distância entre si. Os eletrodos (um par apresentado na Fig 4.8) foram instalados sobre uma placa de acrílico perfurada que foi suportada a 2 cm do fundo da célula. A agitação magnética foi mantida através de barra revestida de teflon colocada entre a placa perfurada e a parte inferior da célula. Foram utilizados 2 L do efluente da madeira tratada, a 25 °C. Amostras de 10 mL foram coletadas após 15, 30, 45, 60, 75 e 90 min e filtradas em membranas de fibra de vidro 1,5 μm (Whatman 934-AH) para análise das concentrações dos elementos Cu, Cr e As por ICP AES. Entre os ensaios, a célula eletrolítica (incluindo os eletrodos) foi limpa com solução de HNO_3 5% (v/v) e, em seguida, enxaguada com água deionizada. Os conjuntos de ânodo e cátodo foram ligados em fonte CC Xantrex XFR40-70 (Aca Tmetrix inc., Mississauga, ON, Canadá). Foram utilizadas intensidades de corrente de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; e 10,0 A, mantidas constantes para cada ensaio com um tempo total de 90 min. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada intensidade de corrente.

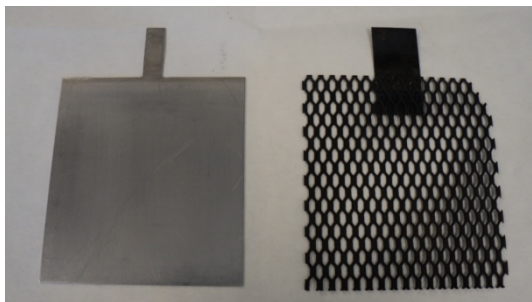


Figura 4.8. Cátodo (aço inoxidável) e ânodo (Ti/IrO_2) utilizados no tratamento eletroquímico.

4.5.2.3. *Recuperação de Cu e de Cr por Troca Iônica*

Foram utilizadas colunas de vidro (borossilicato) com 19 mm de diâmetro e 650 mm de altura para Cu, preenchida com a resina Dowex M4195, que atua eficientemente na adsorção de cátions de metais de transição, com alta seletividade para cobre, níquel e cobalto na presença de altas concentrações de ferro em meio muito ácido (Jones e Pyper, 1979). Essa resina consiste de um copolímero

macroporoso do tipo poliestireno/divinilbenzeno, no qual estão afixados derivados quelantes picolilamina de base fraca: bis-picolilamina (Rosato et al., 1984; Grinstead, 1984). E, para Cr foi utilizada uma coluna de 19 mm de diâmetro e 150 mm de altura, preenchida com a resina Amberlite IR120, que possui como matriz polimérica o copolímero de poliestireno – DVB. O grupo funcional é o sulfônico ($R-SO_3^-$), e utiliza o íon sódio (Na^+) ou H^+ como contra-íon, é uma resina catiônica fortemente ácida utilizada para a remoção de diferentes íons metálicos.

Ambas foram fechadas com discos de plástico perfurados nas extremidades da coluna. As colunas foram alimentadas pela parte ascendente com o efluente proveniente da descontaminação da madeira tratada com CCA (L2 + L3) a um fluxo de 10 mL min^{-1} , utilizando uma bomba peristáltica (Masterflex L/S analógica - Cole Parmer) e ligadas em série através de tubos Masterflex 6424-17. Torneiras foram instaladas ao final da saída das colunas, instaladas em série, para a amostragem. A amostragem foi realizada em pequenas alíquotas (20 mL) dos efluentes a cada 4 horas e ao final do teste, após a passagem de 72 L do efluente, totalizando 104 h. A Figura 4.9 apresenta um esquema do processo de troca iônica realizado para Cu e Cr a partir do efluente da madeira tratada com CCA.

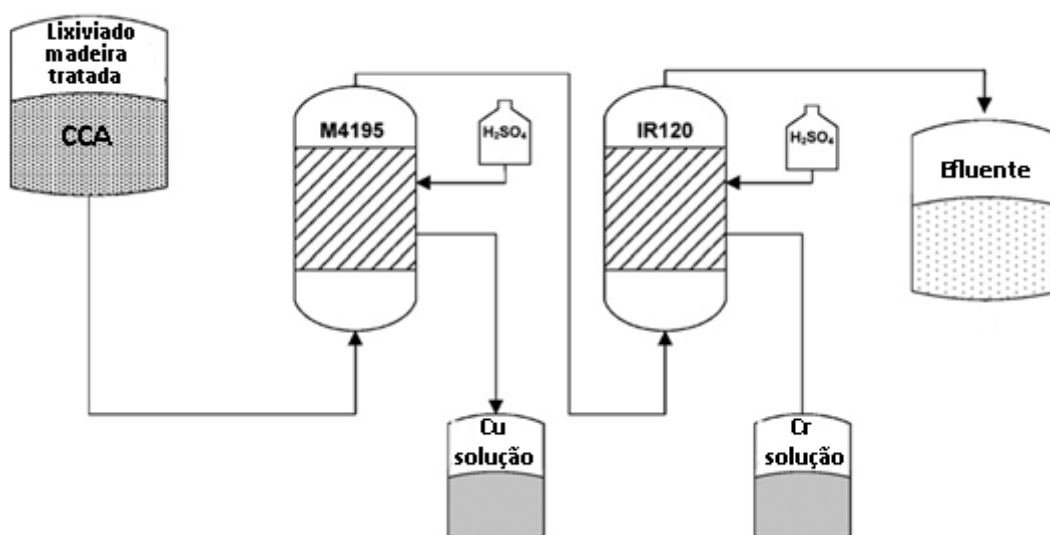


Figura 4.9. Esquema do processo de troca iônica para Cu e Cr para tratamento de efluentes da descontaminação de madeira tratada com CCA.

A Figura 4.10 apresenta a montagem do experimento utilizando a combinação das resinas, a maior com 19 x 650 mm com a resina Dowex M4195 e a menor com 19 x 210 mm foi preenchida com a resina Amberlite IR120.

Ao final das 104 h, foi realizado separadamente o procedimento de eluição das colunas, com H_2SO_4 5 mol L^{-1} em fluxo contrário (descendente), a 6 mL min^{-1} . Quando a solução ácida eluída não apresentou mais cor, o fluxo foi interrompido e as resinas foram lavadas. As resinas foram colocadas em água deionizada por 24 horas. Após, foram lavadas sucessivas vezes com H_2SO_4 5 % (v/v) e também acondicionadas em H_2SO_4 5 % (v/v) para serem utilizadas novamente.



Figura 4.10 Sistema montado para recuperação de Cr e de Cu por troca iônica com as resinas Amberlite IR120 (19 x 210mm) e Dowex 4195 (19 x 650mm).

Durante a eluição foram coletadas 6 amostras a cada 150 mL da solução ácida que passava pelas resinas para monitorar as concentrações de Cr para a resina Amberlite IR 120 e Cu para a resina Dowex M4195. As amostras coletadas durante a adsorção e eluição foram filtradas em membrana de fibra de vidro 1,5 μm (Whatman 934-AH) e as concentrações dos metais foram analisadas ICP AES.

4.5.3. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA realizados na PUCRS

4.5.3.1. Processo de descontaminação em batelada

Os ensaios em batelada para descontaminação da madeira tratada com CCA foram realizados de acordo com estudos anteriores realizados no LQAmb-PUCRS (Ferrarini, 2012). No processo, 450 g de madeira tratada foram colocados em contato com 3 L de extrator (H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), em um reator de vidro com capacidade para 6 L (Figura 4.11), mantido sob agitação mecânica (500 rpm). Para evitar perdas dos elementos por volatilização e aumento excessivo da pressão no interior do reator, o mesmo foi acoplado a um condensador. A mistura foi então aquecida em chapa elétrica a $75 \text{ }^\circ\text{C}$. A extração foi realizada em 3 etapas de 2 horas, seguida por 3 etapas de lavagem com 3 L de água deionizada a temperatura ambiente de 1 hora cada. Os efluentes obtidos nas três etapas de extração foram misturados, totalizando cerca de 6 L, sendo utilizado para a otimização dos testes de precipitação. Ao final deste período, as misturas resultantes foram filtradas em membrana de fibra de vidro e as concentrações de Cu, Cr e As determinadas por espectrometria de absorção atômica.



Figura 4.11. Descontaminação da madeira tratada com CCA em batelada (reator de vidro) e aquecimento em chapa elétrica.

4.5.3.2. Verificação da formação do gás Arsina durante o processo de descontaminação em batelada da madeira tratada com CCA

A verificação da possível formação do gás arsina (AsH_3) durante o processo de descontaminação em batelada da madeira foi realizada através de adaptações da metodologia proposta por Mizutani e colaboradores (2012). Foram acoplados ao reator de vidro *traps* (armadilhas) contendo KMnO_4 5 g L^{-1} em uma das aberturas da tampa, onde os vapores originados do aquecimento da solução de H_2SO_4 e da madeira foram recolhidos para esses *traps* por ação de uma bomba de vácuo (Marconi 057), em um fluxo constante de 1 L min^{-1} , como ilustrado na Figura 4.12. Após 2 h, foram coletadas amostras da solução de KMnO_4 para análise de As por GH-AAS. A solução inicial de KMnO_4 também foi analisada.

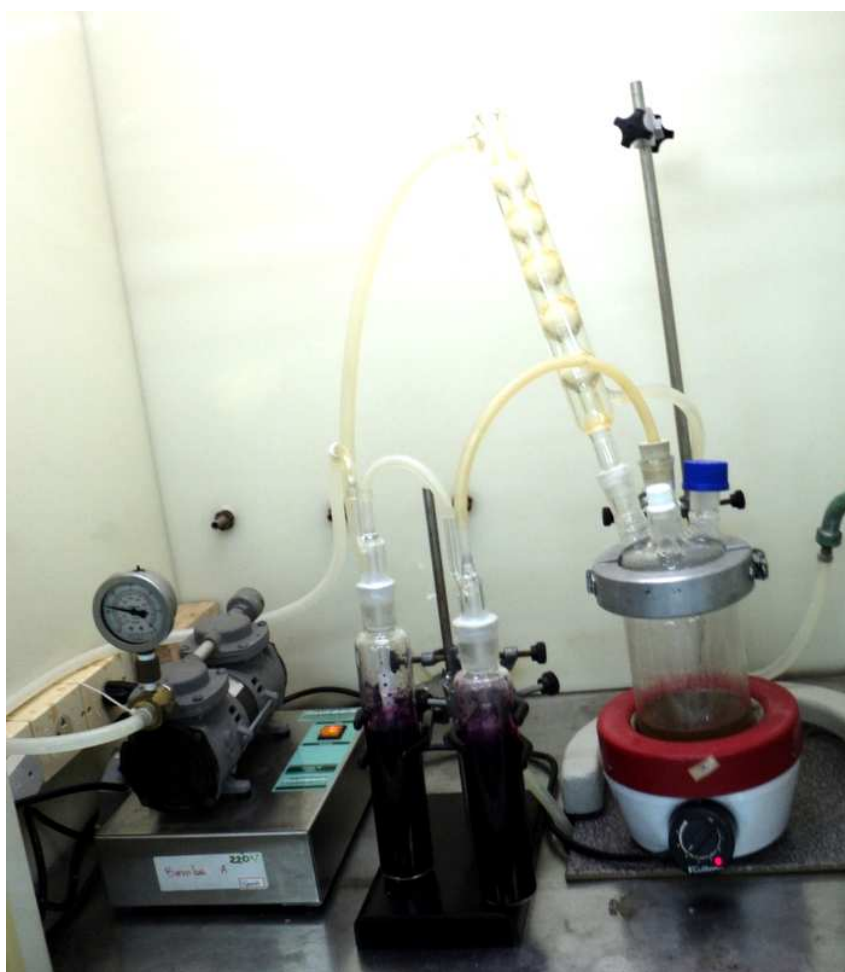


Figura 4.12. Utilização da solução de KMnO_4 para detecção da formação de arsina (AsH_3) durante descontaminação da madeira tratada com CCA no processo em batelada.

4.5.3.3. Processo de descontaminação em escala piloto

O processo em escala piloto para a descontaminação da madeira tratada foi realizado em um tanque de aço inoxidável (AISI 304), com capacidade de 60 L (Fig. 4.13) no qual 30 L de água da torneira foram aquecidos a 75 °C após a adição de 168 mL de H₂SO₄ 95 %, resultando em uma concentração final de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, 4,5 kg de madeira tratada com CCA (*Eucalyptus spp*) foram adicionados ao tanque. A agitação mecânica da madeira e da solução ácida foi realizada com auxílio de uma pá de mistura (diâmetro de 35 cm), a 100 rpm. O aquecimento foi realizado através de resistência elétrica existente no tanque durante 2 h. As etapas de lavagem foram realizadas no mesmo tanque, com 30 L de água da torneira a temperatura ambiente durante 1 hora. Após três etapas de extração e três etapas de lavagem, o líquido foi retirado do tanque por sifonamento, utilizando bomba vácuo Marconi MA 057/1.



Figura 4.13. Tanque de aço inoxidável utilizado para descontaminação da madeira tratada com CCA em escala piloto (4,5 kg de madeira para 30 L de solução extratora).

Em todas as etapas do processo foram retiradas amostras para a caracterização do efluente. A madeira e o lixiviado residual do tanque foram

transferidos para um recipiente plástico (Fig. 4.14). A madeira foi mantida no recipiente para a retirada do excesso de água, em capela de exaustão.



Figura 4.14. Recipiente plástico utilizado para retirada do excesso de água da madeira após cada etapa de extração e/ou lavagem.

Foram realizados três testes piloto (replicatas) denominados pilotos A, B e C. Ao término de cada teste, os lixiviados das três etapas de descontaminação foram misturados, totalizando cerca de 60 L. As águas de lavagem foram reutilizadas para a preparação da solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do teste seguinte, sendo utilizada água da torneira para as etapas de lavagem somente no primeiro teste piloto (piloto A).

4.5.3.3.1 Teste de lixiviação para classificação do resíduo da madeira após o processo de descontaminação

Os testes de lixiviação para classificação dos resíduos de madeira após a descontaminação em escala piloto foram realizados seguindo a ABNT NBR 10005. Primeiramente, 5 g de madeira que passou pelo processo de descontaminação em escala piloto e 96,5 mL de água deionizada foram agitadas por 5 minutos com auxílio de agitador magnético e após foi medido o pH da solução resultante. Esse procedimento foi realizado para definição da solução extratora a ser utilizada no teste. De acordo com o pH medido ($\leq 5,0$), a solução extratora foi preparada pela mistura de 2,85 mL de ácido acético glacial com 32,15 mL de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e água deionizada até completar o volume a 500 mL. A massa de amostra utilizada foi 20 vezes menor que o volume de solução extratora (25 g). Amostra e solução extratora foram transferidas para frascos de borosilicato com capacidade

para 500 mL e então agitadas em agitador tipo Wagner a 30 rpm, por um período de 18 ± 2 horas. Após este período, as amostras foram filtradas, em sistema à vácuo, utilizando membrana de fibra de vidro ($1,5 \mu\text{m}$). Antes de cada filtração, as membranas foram lavadas com HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para conservação dos extratos das amostras, quando os mesmos não eram analisados imediatamente, após determinação do pH, foi feito um ajuste de pH para valor menor que 2, utilizando-se HNO_3 concentrado. Os testes foram realizados em duplicata.

4.5.3.3.2 Teste de solubilização do resíduo de madeira para obtenção da classe para correta disposição final

Os testes de solubilização dos resíduos de madeira, após processo de descontaminação em escala piloto, foram realizados segundo a ABNT NBR 10006. As amostras de madeira (com diâmetro $\leq 9,5 \text{ mm}$) foram submetidas à secagem em estufa com exaustão a $42 \text{ }^\circ\text{C}$. Após, 83 g (em base se ca) foram transferidas para frasco de 500 mL, adicionados 333 mL de água deionizada. A mistura foi agitada em agitador tipo Wagner por um período de 5 minutos em velocidade baixa e em seguida o frasco foi vedado com filme de PVC e deixado em repouso por um período de 7 dias, em temperatura de até $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esse período, a solução resultante foi filtrada a vácuo, utilizando-se uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$. As amostras que não foram imediatamente analisadas para a quantificação dos elementos, foram preservadas em $\text{pH} < 2$ (acidificadas com HNO_3) e mantidas sob refrigeração.

4.5.4. Caracterização do efluente proveniente da descontaminação da madeira em escala piloto

Os efluentes (lixiviados) obtidos no processo de descontaminação na PUCRS foram analisados quanto à concentração dos elementos As, Cu, Cr total e Cr(VI), pH, condutividade elétrica, espectroscopia de absorção molecular ultravioleta – UV em 254 nm (absorvância característica da matéria orgânica), demanda química de oxigênio – DQO e carbono orgânico total - COT. As medidas foram feitas na primeira, segunda e terceira etapa de extração e também no efluente gerado nas

três etapas de lavagem. A caracterização da mistura dos efluentes obtidos nas três primeiras etapas de extração também foi realizada de acordo com todos os parâmetros descritos. A Tabela 4.2 resume os métodos analíticos utilizados para a caracterização dos efluentes obtidos no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA em escala piloto.

Tabela 4.2 Métodos analíticos empregados nas análises físico-químicas de caracterização dos efluentes obtidos no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA.

Parâmetro	Equipamento	Método analítico
Arsênio, Cobre e Cromo total.	EAA Varian AA 55	FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com chama redutora e/ou oxidante de ar/acetileno (99,99% Air products)
Arsênio (< 10 ppm)	VGA – 77 acoplado Varian AAS 55	GH-AAS – Geração de hidretos acoplado à absorção atômica.
Cromo(VI)	Espectrofotômetro Micronal B442	Método colorimétrico da difenilcarbazida NBR 13738
Absorção UV VIS	Espectrofotômetro HP 8423	Intervalo de 200 à 1100 nm e uso de λ de 254 nm para quantificação de matéria orgânica; Caminho ótico de 1 cm. APHA – Método 3910B
pH	Medidor Digimed DM 20	Método eletrométrico NBR 9251
Condutividade elétrica	Medidor Digimed DM 31	Método da cela de condutividade NBR 14340
Demanda Química de Oxigênio-DQO	-	Refluxo aberto – titulométrico NBR 10357
Carbono Orgânico Total - COT	Shimadzu TOC – L CPH/CPN	Método de oxidação catalítica de combustão 680 °C

4.5.5. Metodologia para remoção dos metais do efluente - PUCRS

4.5.5.1. Coagulação e Precipitação Total dos Metais

Os experimentos para precipitação total dos metais no efluente obtido a partir da descontaminação da madeira tratada foi realizado de acordo com a metodologia proposta pelo INRS, com os efluentes obtidos nos processos em batelada e em escala piloto.

Testes de bancada foram realizados com amostras de 100 mL do efluente que foram tratadas com diferentes concentrações de solução de cloreto férrico (917, 1.180, 1.572 mg L⁻¹ de Fe(III)), com agitação magnética (cerca de 100 rpm). O pH da solução foi ajustado para 7 com soluções de NaOH ou de Ca(OH)₂. Após escolher a

melhor concentração de FeCl_3 , o experimento foi realizado em diferentes valores de pH (2 – 9), para confirmar o melhor pH para a remoção dos elementos Cu, Cr e As. Os experimentos foram realizados em triplicata em copos de béquer de 100 mL. O sobrenadante foi recolhido para análise por AA (Cr e Cu) e GH-AAS (As).

Após a definição da melhor concentração do coagulante (FeCl_3) e a faixa ideal de pH, os experimentos foram conduzidos com a utilização de polímeros auxiliares na coagulação. Foram utilizados dois polímeros, o polímero sintético FX NS2 a 0,5 % (composto à base de poliacrilamidas com cadeia longa e linear) e o polímero orgânico Acquapol WW a 1 %, que é um tanato quaternário de amônio derivado da modificação do extrato da casca da acácia negra. Os experimentos foram realizados em triplicata, em pH 7 para ambos os polímeros e em pH 7,0; 7,5 e 8,0 somente para o polímero Acquapol WW a 1 %.

Para avaliar a eficiência das otimizações realizadas em escala de bancada, foram realizados ainda ensaios de coagulação/precipitação em um equipamento de reatores estáticos - teste de jarros (Policontrol Turb-Floc/2C), composto por 6 jarros de seção transversal quadrada, de capacidade de 2 L cada. O referido equipamento permite a simulação dos processos de coagulação, floculação e decantação. A velocidade de mistura rápida (VMR) utilizada foi de 100 rpm e as velocidades de mistura lenta (VML) foram de 60, 40 e 25 rpm nos tempos de mistura lenta (TML) de 3, 5 e 7 minutos respectivamente. A Figura 4.15 apresenta um esquema do ensaio de coagulação/precipitação utilizando o equipamento Jar-Test.

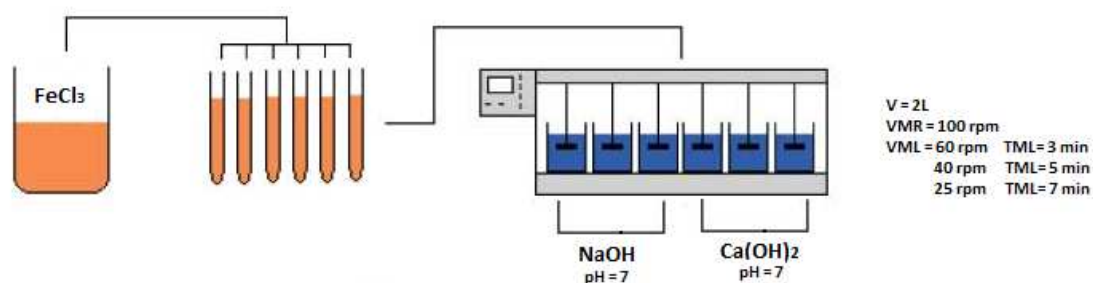


Figura 4.15. Esquema para o ensaio de coagulação/precipitação em equipamento Jar-Test.

Adaptado de Vaz et al. 2010.

Após a decantação por 24 h, o sobrenadante foi retirado com auxílio de bomba peristáltica (Control Company 3386) e o mesmo foi caracterizado para verificação da concentração dos elementos Cu, Cr e As e dos parâmetros pH, condutividade, turbidez, cor, DQO, COT.

4.5.5.2. *Eletrorrecuperação de Cu*

Os ensaios de eletrorrecuperação de cobre foram conduzidos em regime de batelada utilizando uma célula eletrolítica de acrílico, com dimensões de 12 cm (largura) x 12 cm (comprimento) x 19 cm (profundidade). O conjunto de eletrodos com área de 172,5 cm² consistiu de oito placas paralelas, quatro cátodos e quatro ânodos, posicionados a 1 cm de distância entre si e submersos em 2 L de eletrólito. Os cátodos, placas de aço inoxidável (AISI 302) foram alternados com ânodos, placas perfuradas de aço inoxidável (AISI 302) (Fig 4.16). Os eletrodos foram instalados sobre uma placa de acrílico perfurada que foi suportada a 1,5 cm do fundo da célula. Para agitação magnética da solução foi utilizada barra revestida de Teflon posicionada entre a placa de acrílico perfurada e a parte inferior da célula. Inicialmente foram utilizados 2 L de uma solução sintética de CuSO₄.5H₂O com concentração de 60 mg L⁻¹ ou solução de CCA diluída para otimização do tempo e corrente a serem utilizados e, após foi utilizado 2 L do efluente obtido no processo de descontaminação em escala piloto da madeira tratada. A Figura 4.17 apresenta o sistema de eletrorrecuperação montado, operando a temperatura ambiente. Amostras de 10 mL foram coletadas após 15, 30, 45, 60, 75 e 90 min para determinação da concentração de Cu da solução sintética e de Cu, Cr e As das demais amostras utilizadas, por FAAS. Entre os ensaios, a célula eletrolítica foi limpa com detergente neutro e os eletrodos com solução de HNO₃ 15% (v/v) e, em seguida, enxaguados com água deionizada. Os conjuntos de ânodo e cátodo foram ligados na fonte de alimentação simétrica (Minipa MPC 3003 D). Foram utilizadas correntes de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; e 10,0 A, mantidas constantes para cada ensaio com um tempo total de 90 min.

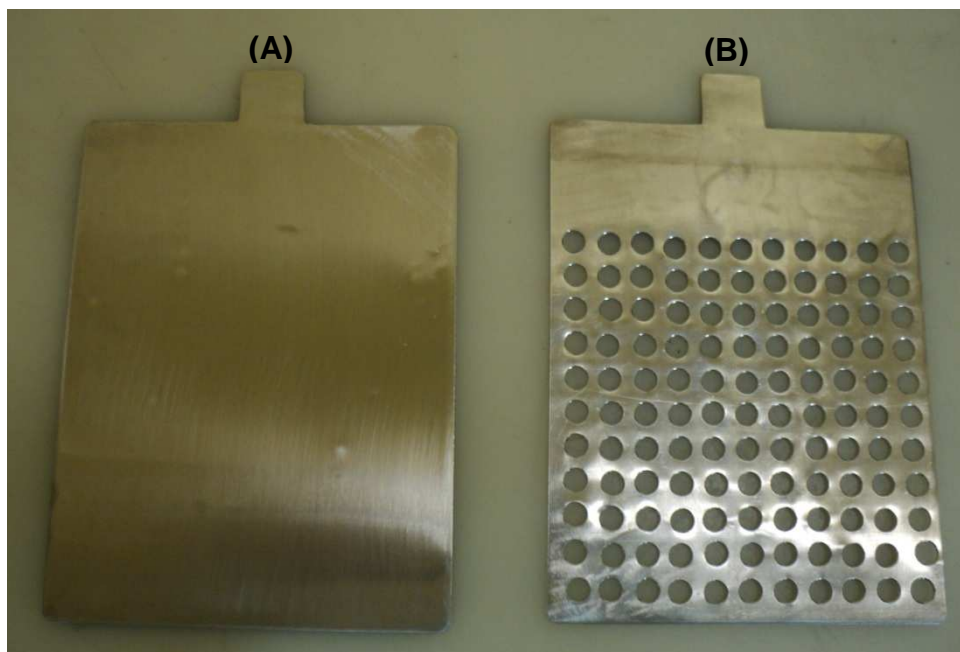


Figura 4.16. Cátodo (A) e ânodo (B) em aço inoxidável (AISI 302) utilizados para eletrorecuperação de Cu.

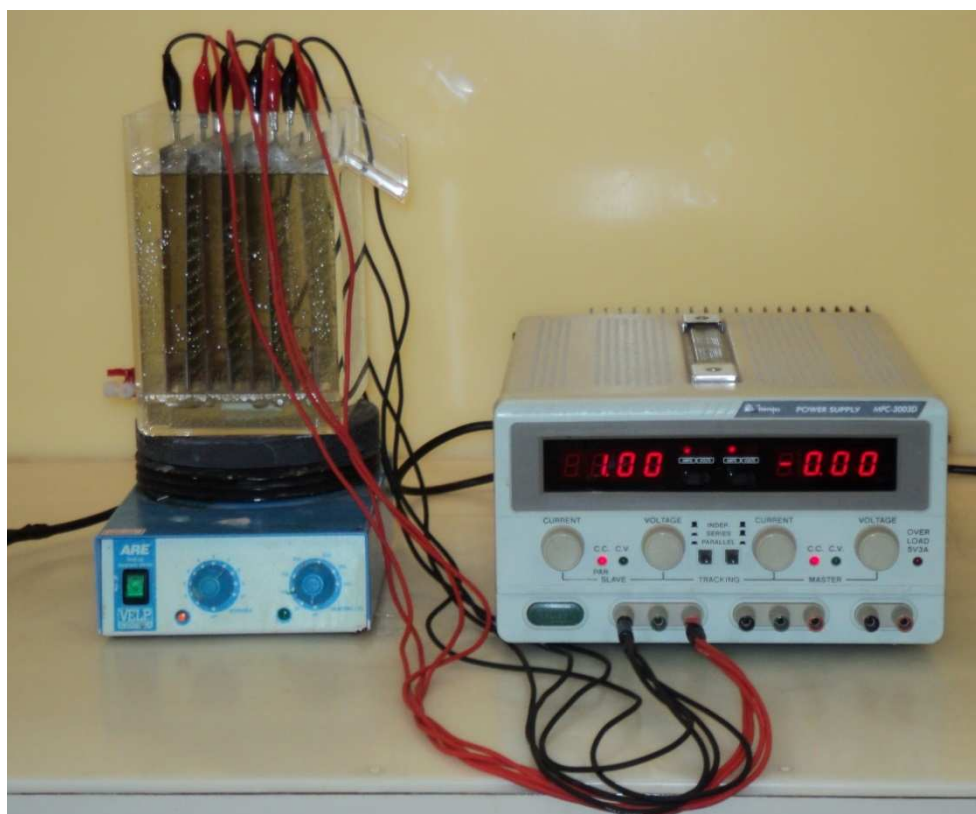


Figura 4.17. Sistema para eletrorecuperação de Cu em batelada com a solução sintética de CuSO_4 (60 mg L^{-1}) – corrente 1,0 A.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA desenvolvidos no INRS

5.1.1. Processo em escala piloto

Após três ciclos de descontaminação da madeira tratada com CCA com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ e três etapas de lavagem, os efluentes obtidos na 2ª e 3ª etapa do processo, denominados L2 e L3, foram misturados para que a concentração dos elementos ficasse mais próxima da concentração dos efluentes obtidos com a madeira brasileira. Esse procedimento totalizou cerca de 100 L de efluente, com pH 1,60 e carbono orgânico dissolvido (COD) 2020 mg L^{-1} , que foi utilizado para os testes de precipitação, eletrorrecuperação e troca iônica.

A Tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos da mistura dos efluentes da 2ª e 3ª etapa de descontaminação da madeira tratada (L2 e L3), obtidos no processo em escala piloto.

Tabela 5.1. Concentração de As, Cr e Cu após a mistura das etapas de descontaminação da madeira tratada com CCA pelo processo em escala piloto.

	As (mg L^{-1})	Cr (mg L^{-1})	Cu (mg L^{-1})
Lixiviado (L2 + L3)	147,1	160,7	105,4

5.1.2. Processo em contra-corrente

A descontaminação da madeira tratada com CCA pelo processo em contra-corrente foi realizada com amostras de *Eucalyptus spp*, em triplicata, com sete ciclos fechados de extração, totalizando 21 extrações. A Tabela 5.2 apresenta a concentração inicial em mg kg^{-1} da madeira tratada com CCA e da madeira descontaminada após três etapas de extração e três etapas de lavagem para os elementos As, Cr e Cu nos sucessivos ciclos de 1 a 7. A Tabela 5.3 apresenta a

média das remoções ao longo do teste em contra-corrente nos sete ciclos para os três testes realizados.

Observa-se que a descontaminação da madeira tratada com CCA utilizando o processo em contra-corrente foi eficiente para as espécies de *Eucalyptus spp*, apresentando percentuais de remoção acima de 90 % para As e Cu e acima de 80 % para cromo. A maior dificuldade para remoção de cromo pode ser atribuída a sua função de fixador, sendo sua remoção mais difícil dos interstícios da madeira. Observa-se ainda que os percentuais de remoção se mantiveram constantes, apresentando pequenos desvios, sugerindo que não houve perda de eficiência de remoção dos elementos ao longo do processo. A eficiência do processo sugere que o mesmo poderá ser utilizado em escala piloto, reduzindo significativamente o volume de efluente a ser tratado bem como o consumo de reagentes utilizados no processo. Resultados semelhantes foram obtidos por Janin e colaboradores (2012) quando submeteram a madeira tratada (*Red pine*) ao processo em contra-corrente utilizando cinco ciclos de recirculação.

Tabela 5.2. Concentração inicial dos metais em mg kg^{-1} da madeira tratada com CCA e da madeira de eucalipto descontaminada nos sete sucessivos ciclos de extração (medidas em triplicata).

Ciclos	Concentração (mg kg^{-1})		
	As	Cr	Cu
Alimentação^a	1800 ± 127	2070 ± 160	1350 ± 85
1º Teste			
1º	62 ± 4	224 ± 10	23 ± 2
2º	142 ± 3	364 ± 21	74 ± 2
3º	87 ± 1 4	269 ± 24	36 ± 3
4º	104 ± 2	326 ± 12	23 ± 1
5º	91 ± 0	245 ± 15	25 ± 0
6º	91 ± 6	277 ± 19	24 ± 1
7º	89 ± 3	238 ± 17	26 ± 1
2º teste			
1º	100 ± 4	272 ± 9	73 ± 2
2º	147 ± 5	400 ± 17	105 ± 1
3º	161 ± 4	416 ± 27	152 ± 42
4º	126 ± 1	304 ± 10	90 ± 3
5º	93 ± 1	218 ± 3	61 ± 1
6º	109 ± 4	335 ± 19	86 ± 4
7º	240 ± 46	494 ± 44	171 ± 18
3º teste			
1º	147 ± 20	403 ± 40	97 ± 2
2º	98 ± 5	237 ± 10	68 ± 3
3º	159 ± 7	356 ± 12	109 ± 5
4º	118 ± 2	258 ± 1	81 ± 3
5º	163 ± 5	360 ± 15	128 ± 1
6º	118 ± 34	289 ± 10	69 ± 7
7º	116 ± 4	267 ± 15	85 ± 9

a – concentração inicial dos elementos na madeira

Tabela 5.3. Percentuais de remoção de Cr, Cu e As, da madeira tratada com CCA nos três testes em contra-corrente.

Teste	% Remoção		
	As	Cr	Cu
1 ° (n=7)	95 ± 1	87 ± 2	98 ± 1
2° (n=7)	92 ± 3	83 ± 5	92 ± 3
3° (n=7)	94 ± 1	88 ± 2	96 ± 1
Média	94 ± 2	86 ± 3	95 ± 2

n=21

A Figura 5.1 apresenta o comportamento dos elementos, em mg kg^{-1} , no 1º teste realizado durante os sete ciclos, confirmando a observação anterior, mostrando a maior dificuldade de remoção do elemento Cr devido a suas propriedades de fixação. Porém, observa-se uma significativa diminuição da concentração do metal. O elemento Cu é mais facilmente removido após o 3º ciclo e o elemento As após o 5º ciclo de extração tendendo a estabilidade, evidenciando que os sete ciclos consecutivos são suficientes para a descontaminação da madeira tratada com CCA. Ferrarini (2012) após submeter a madeira tratada com CCA na mesma razão sólido/líquido (15 %), utilizando um único ciclo com 3 etapas de extração a 75 °C e 3 etapas de lavagem a temperatura ambiente, obteve um resíduo não perigoso após submeter a madeira ao teste de lixiviação de acordo com a NBR 10004. Portanto, a utilização do processo em contra-corrente utilizando 7 ciclos de extração sugere que ao final do processo é possível a obtenção da madeira descontaminada.

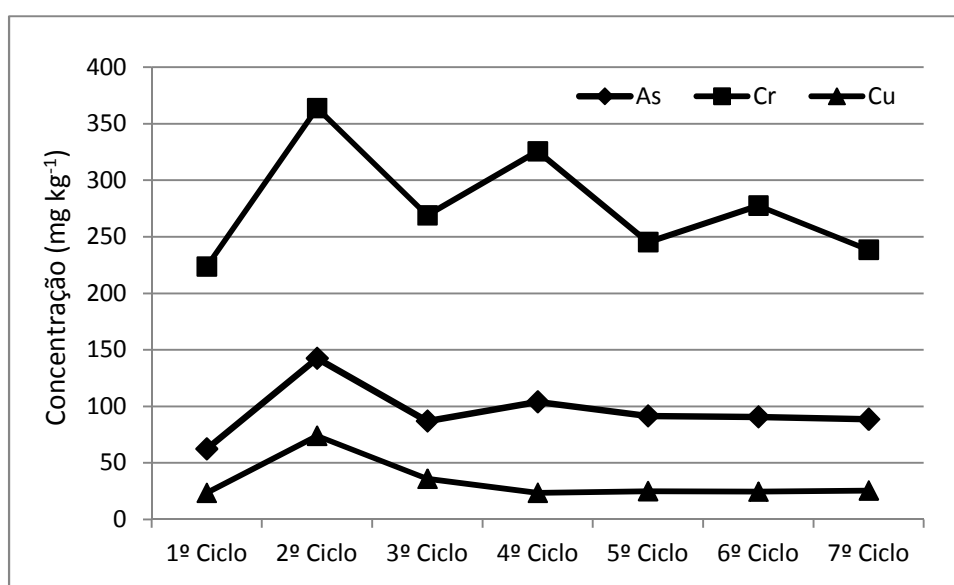


Figura 5.1. Concentração de As, Cr e Cr (mg kg^{-1}) nos sete ciclos de extração para o 1º teste em contra-corrente.

5.1.3. Caracterização do efluente obtido no processo em contra-corrente

O efluente no processo em contra-corrente foi obtido de acordo com a Figura 5.2 que apresenta o esquema de reaproveitamento do efluente do 1º ciclo de

extração para o 2º ciclo de extração durante a descontaminação da madeira, na primeira rodada do teste. Nos ciclos seguintes (3º ao 7º), os efluentes seguiram a mesma sequência de reaproveitamento. O efluente obtido na 1ª etapa de extração, denominado L1C1, não é reaproveitado por conter a maior concentração dos elementos; sendo armazenado e utilizado para os processos de remoção (precipitação, eletrorecuperação de Cu ou troca iônica). A caracterização do efluente gerado no processo foi realizada medindo-se parâmetros como pH e carbono orgânico dissolvido – COD e a concentração dos elementos As, Cr e Cu. As medidas foram realizadas para os efluentes resultantes da primeira, segunda e terceira etapa de extração e também para todas as três etapas de lavagens nos sete ciclos de extração para cada teste. Os resultados para carbono orgânico dissolvido estão apresentados na Tabela 5.4.

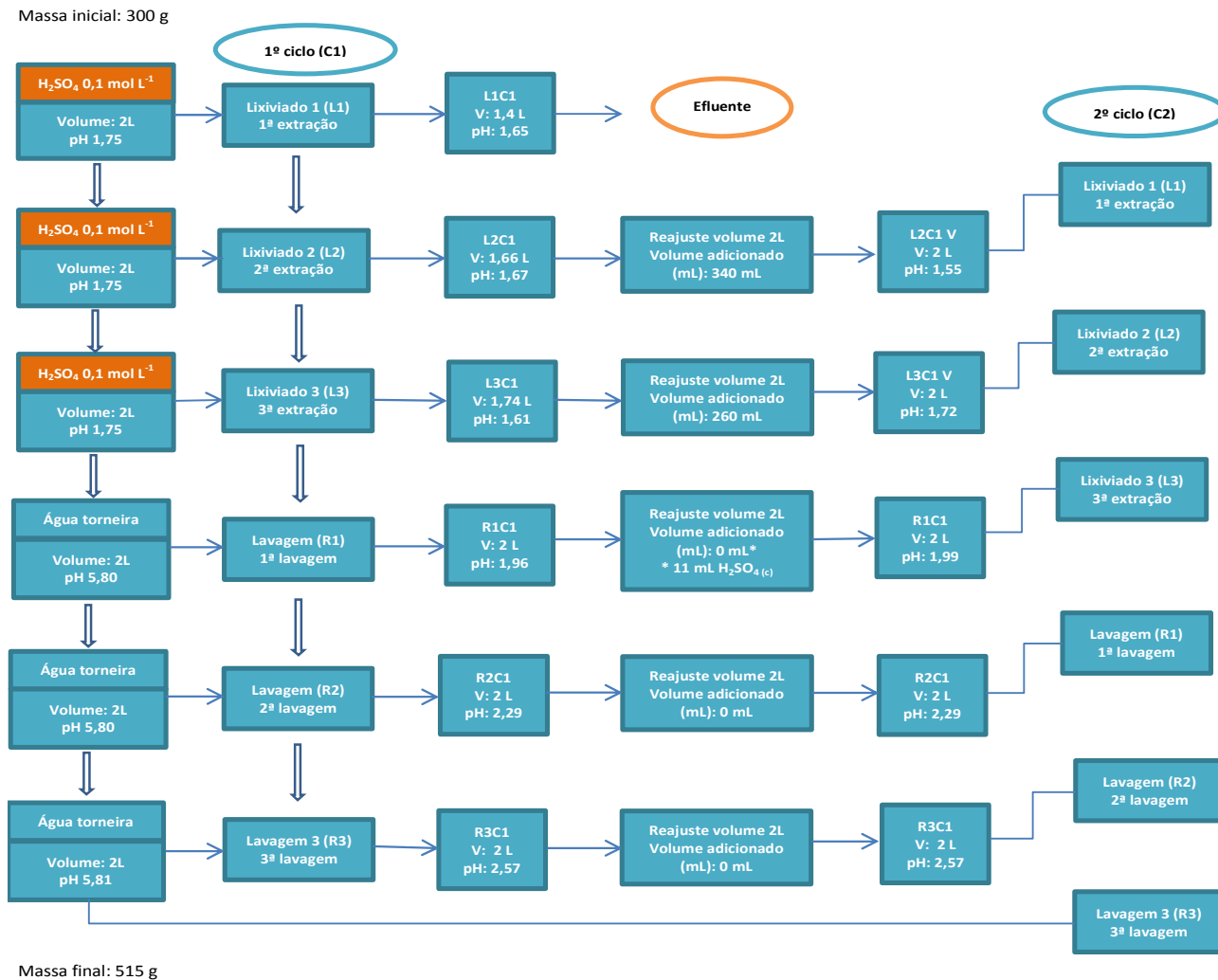


Figura 5.2. Esquema de reaproveitamento do efluente do 1º ciclo para o 2º ciclo de descontaminação da madeira tratada no processo em contra-corrente.

Tabela 5.4. Carbono orgânico dissolvido para o efluente gerado no processo de descontaminação da madeira pelo processo em contra-corrente.

	1 ° Teste	2 ° Teste	3 ° Teste	
Amostra	COD (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	Média (mg L ⁻¹)
1ª Extração				
1º ciclo L1	960	600	739	766
2º ciclo L1	1332	658	1023	1004
3º ciclo L1	1696	1310	1426	1477
4º ciclo L1	1477	1421	1527	1475
5º ciclo L1	1451	1444	1644	1513
6º ciclo L1	1710	1581	1856	1716
7º ciclo L1	2510	1555	1768	1944
2ª Extração				
1º ciclo L2	445	304	1356	702
2º ciclo L2	743	487	1637	956
3º ciclo L2	782	509	1578	956
4º ciclo L2	722	564	1769	1018
5º ciclo L2	790	1204	991	995
6º ciclo L2	948	1112	1164	1075
7º ciclo L2	1002	1192	1281	1158
3ª Extração				
1º ciclo L3	340	311	273	308
2º ciclo L3	321	279	399	333
3º ciclo L3	314	304	446	355
4º ciclo L3	376	307	516	400
5º ciclo L3	511	670	595	592
6º ciclo L3	553	829	847	743
7º ciclo L3	573	759	974	769
1ª Lavagem				
1º ciclo R1	60	27	22	36
2º ciclo R1	69	44	61	58
3º ciclo R1	30	91	114	78
4º ciclo R1	38	158	260	152
5º ciclo R1	51	206	365	207
6º ciclo R1	116	246	459	274
7º ciclo R1	152	256	554	321
2ª Lavagem				
1º ciclo R2	22	21	16,6	20
2º ciclo R2	12,8	75	26	38
3º ciclo R2	12,8	120	126	86
4º ciclo R2	14,9	224	296	178
5º ciclo R2	19	225	297	180
6º ciclo R2	23	271	417	237
7º ciclo R2	23	270	518	270
3ª Lavagem				
1º ciclo R3	9,6	83	24	39
2º ciclo R3	8,6	112	152	91
3º ciclo R3	8,3	144	332	161
4º ciclo R3	7,0	197	418	207
5º ciclo R3	9,6	167	337	171
6º ciclo R3	9,1	184	530	241
7º ciclo R3	9,1	253	605	289

Observa-se uma tendência de acúmulo de matéria orgânica ao longo do processo. Não se verifica a diminuição de solubilização das espécies ao longo dos ciclos, sugerindo que a matéria orgânica não interfere diretamente no processo de extração.

Geralmente, quanto maior a concentração da espécie dissolvida no meio, menos eficaz é o reagente químico (H_2SO_4) para solubilizar os metais. Assim, o aumento de matéria orgânica na solução ácida de lixiviação pode ser responsável pela redução de 2% da solubilização de metais (Janin et al., 2011). A Figura 5.3. apresenta o acréscimo do material orgânico ao longo do primeiro teste em contra-corrente para as três etapas de extração (L1, L2 e L3). O mesmo comportamento também foi observado para todos os três testes realizados como apresenta a Figura 5.4. O acréscimo de matéria orgânica ocorre tanto para as três etapas de extração como as etapas de lavagem, com exceção da 2ª e 3ª lavagem (R2 e R3) do primeiro teste (Tabela 5.4). Por outro lado, se forem considerados os testes individualmente na sequência de descontaminação (três etapas de extração e três etapas de lavagem), ocorre um decréscimo da matéria orgânica.

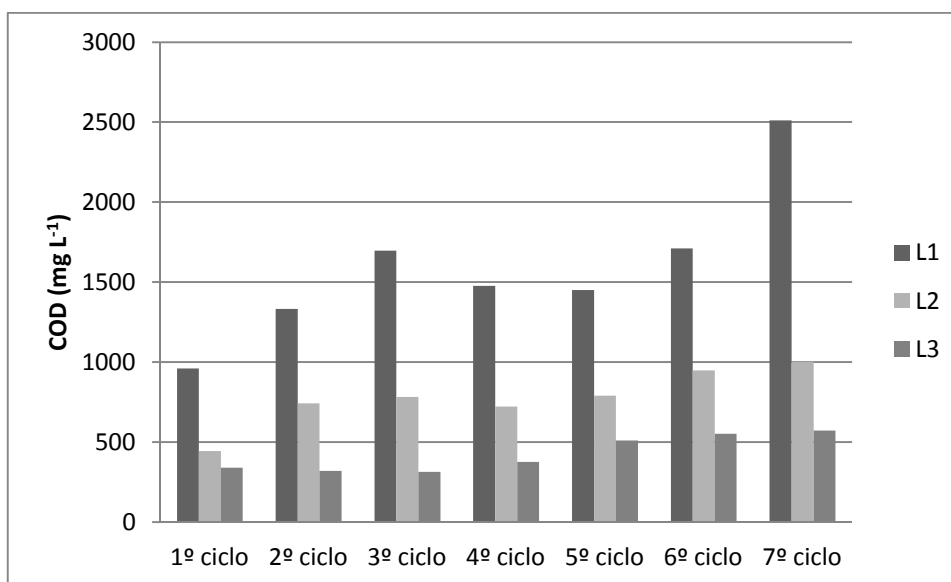


Figura 5.3. Acréscimo de matéria orgânica (COD) para os efluentes L1, L2 e L3 obtidos no 1º teste de descontaminação da madeira pelo processo em contra-corrente (CCLP).

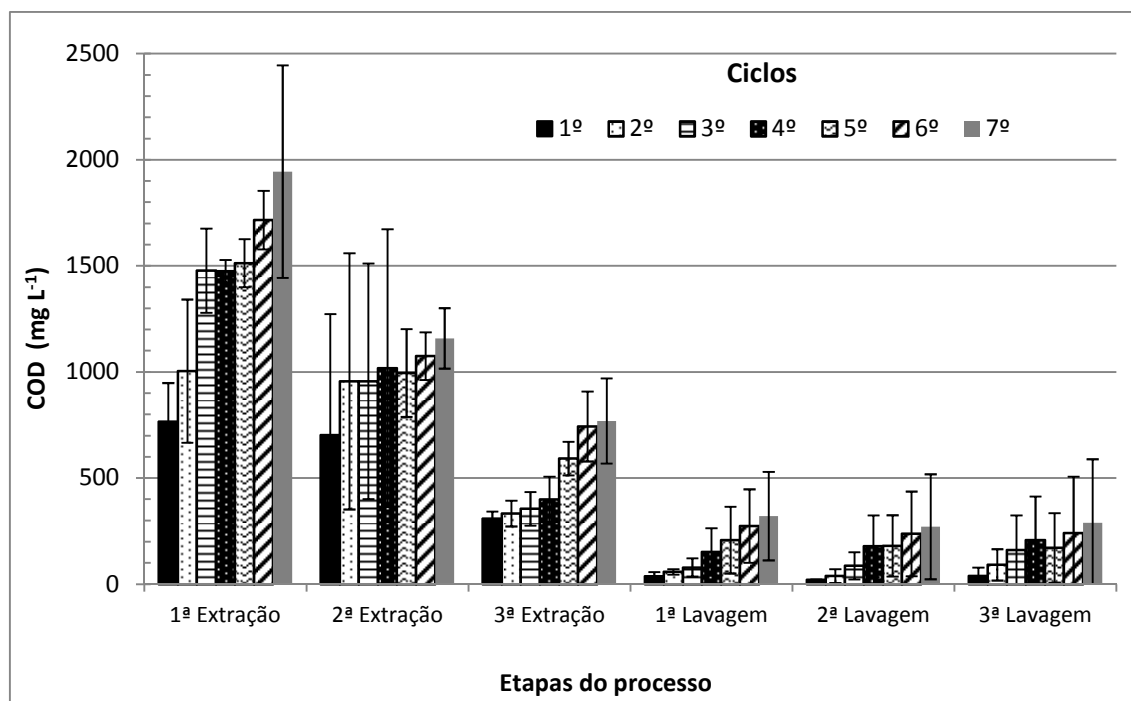
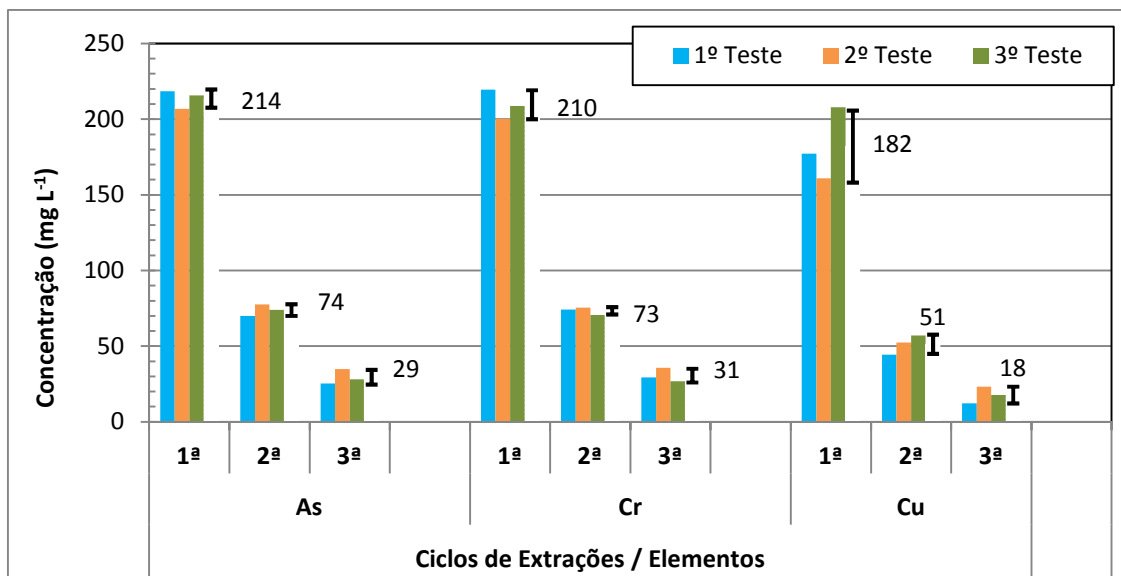
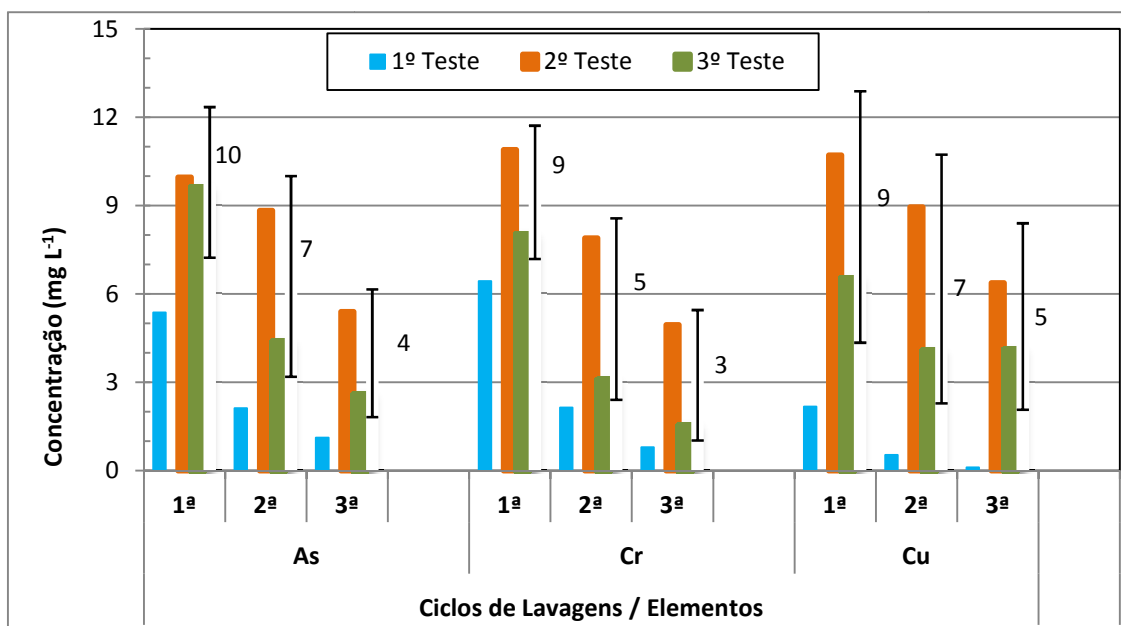


Figura 5.4. Carbono orgânico dissolvido do efluente gerado no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA pelo processo em contra-corrente.

Quanto à concentração dos elementos no efluente da madeira tratada, houve um decréscimo ao longo do processo em contra-corrente como o esperado. Observam-se maiores concentrações nas etapas de extração, diminuindo nas etapas de lavagem. A Figura 5.5 (a) apresenta os resultados das concentrações médias dos elementos nos três testes em contra-corrente realizados para as etapas de extração e a Figura 5.5 (b) para etapas de lavagem. O pH variou de 0,8 a 2,0 para as etapas de extração e de 1,4 a 3,8 para as etapas de lavagem. Comportamento semelhante foi descrito por Janin e colaboradores (2011), quando submeteram diferentes espécies de madeira tratadas com outros tipos de preservantes além do CCA, a descontaminação ácida com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



(a)



(b)

Figura 5.5(a). Concentração média dos elementos no efluente obtido pelo processo em contra-corrente nas etapas de extração. (b) Concentração média dos elementos no efluente obtido pelo processo em contra-corrente nas etapas de lavagem. Média dos sete ciclos.

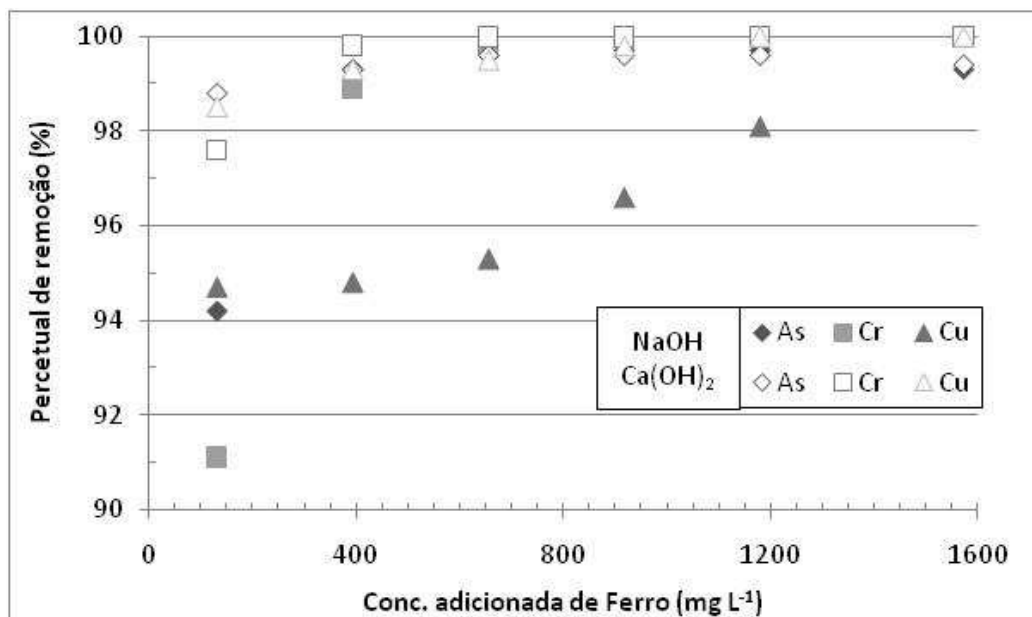
5.1.4. Remoção de Cu, Cr e As do efluente

5.1.4.1. *Coagulação e precipitação total*

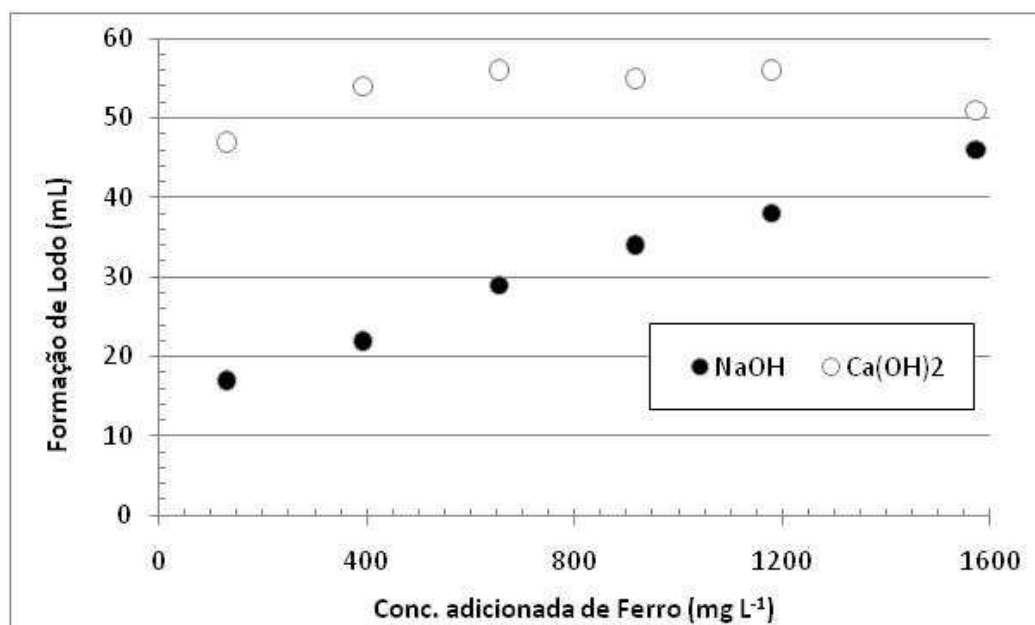
A Figura 5.6(a) apresenta os resultados obtidos com diferentes concentrações de íons ferro em pH 7,0 utilizado para a precipitação/coagulação dos elementos no efluente obtido da descontaminação da madeira tratada com CCA pelo processo piloto. Para o ajuste de pH, utilizou-se soluções de NaOH e Ca(OH)_2 com concentração aproximada de 100 g L^{-1} . Os resultados indicam que a melhor remoção foi obtida com uma concentração de 1180 mg L^{-1} Fe(III) utilizando Ca(OH)_2 . Observa-se que com a utilização de NaOH os percentuais de remoção alcançados estão acima de 98 %, mas apenas com a utilização do Ca(OH)_2 foi possível atender a legislação brasileira (CONAMA 430/2011).

O estudo revelou que com a utilização de Ca(OH)_2 ocorre maior formação de lodo devido a formação de CaSO_4 (Figura 5.6(b)), já observada em estudos similares conforme relata Janin e colaboradores (2011). Porém, a separação sólido/ líquido foi mais fácil quando se utilizou Ca(OH)_2 do que com NaOH. Verificou-se ainda que o Ca(OH)_2 foi mais difícil de manusear que o hidróxido de sódio, uma vez que o Ca(OH)_2 não se dissolve completamente em solução. Tendo em vista a redução do custo do tratamento, a utilização do Ca(OH)_2 seria indicada para prosseguir com o estudo por se tratar de um reagente de menor custo que o NaOH.

Como o pH é um parâmetro essencial na precipitação química, os testes foram realizados, após a definição da melhor concentração do íon ferro, na faixa de pH de 2 a 9. A concentração de íon ferro foi fixada em 1180 mg L^{-1} . A Figura 5.7 apresenta os resultados obtidos no teste. Foi utilizada a linha de tendência para a melhor visualização do comportamento do elemento cromo. A remoção completa de arsênio (> 99 %) foi obtida a $\text{pH} = 4$, enquanto o cromo e o cobre foram completamente removidos do efluente a valores de pH superiores a 6 e 7, respectivamente. Portanto, o aumento do pH de 1,6 no efluente da madeira tratada com CCA a pH 7 demonstrou ser uma boa opção para a remoção simultânea de cobre, cromo e arsênio (> 99,5 %).



(a)



(b)

Figura 5.6. (a) Percentual de remoção de As, Cr e Cu e (b) Formação de lodo (mL) durante a precipitação utilizando NaOH e Ca(OH)₂.

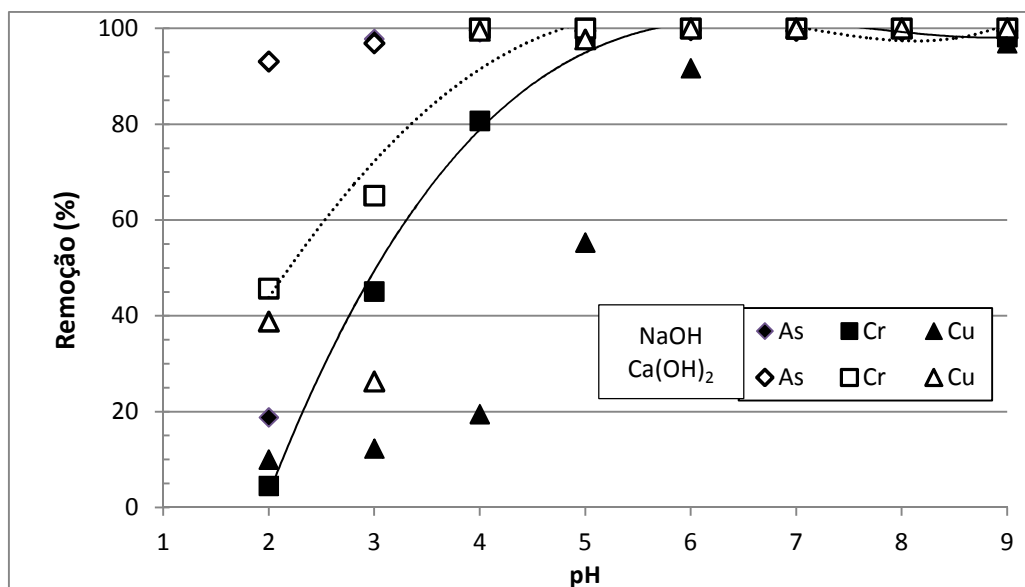


Figura 5.7. Percentuais de remoção de As, Cr e Cu durante a precipitação em diferentes pHs do efluente obtido da madeira tratada com CCA utilizando NaOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 1180 mg L^{-1} de Fe(III).

Se forem consideradas as concentrações remanescentes dos elementos no sobrenadante em mg L^{-1} , observou-se que os parâmetros da legislação ambiental só foram atendidos quando se utilizou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como alcalinizante. A Figura 5.8 apresenta o comportamento da remoção dos elementos para os dois alcalinizantes utilizados. Observou-se ainda que em $\text{pH} > 8$, especialmente para Cr e Cu, ocorreu uma ressolubilização dos elementos quando se utilizou NaOH, elevando as concentrações de Cu, Cr e As acima do permitido, como pode ser observado na Figura 5.7 (b) em que ocorreu um aumento da concentração dos elementos.

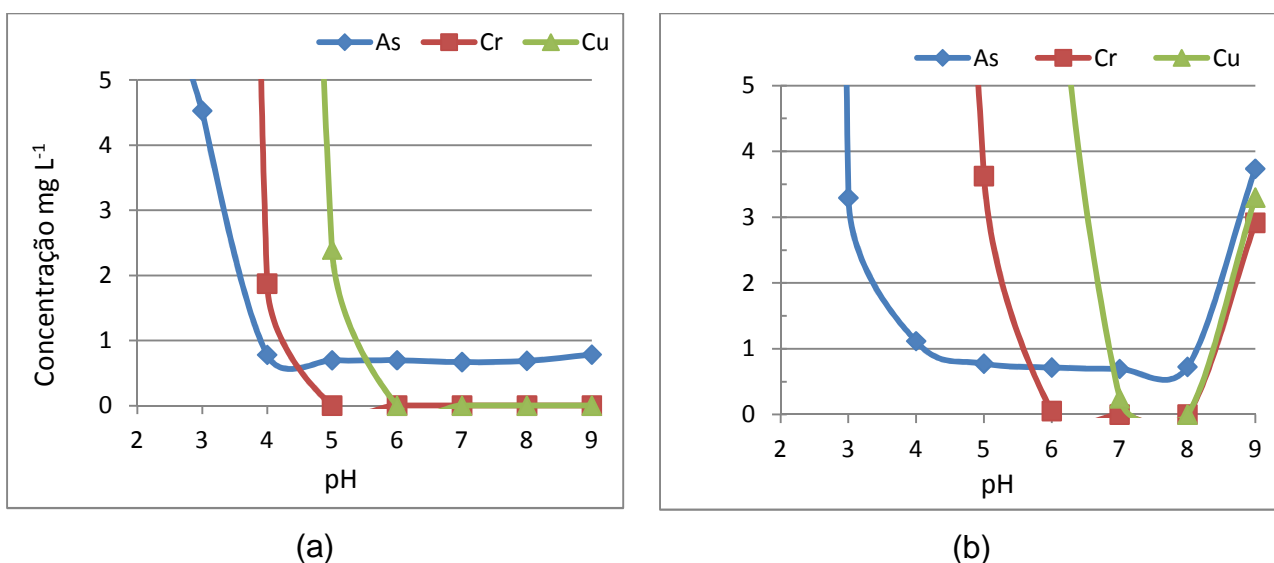


Figura 5.8. Comportamento da remoção dos elementos (As, Cr e Cu) na faixa de pH 2-9 utilizando (a) Ca(OH)_2 e (b) NaOH.

Após a separação sólido/líquido, a concentração dos metais no lodo da precipitação foi realizada conforme procedimento descrito em 4.3. Os valores encontrados para os elementos em base seca foram de 24,7; 23,8 e 17,4 g kg⁻¹ de As, Cr e Cu respectivamente. A digestão revelou elevados teores de metais, indicando que o resíduo gerado deve ser disposto adequadamente. A Figura 5.9 apresenta os resultados de COD para os efluentes antes da precipitação e do sobrenadante após a precipitação com 1180 mg L⁻¹ de Fe(III), em pH 7, ajustado com Ca(OH)_2 , realizados para os efluentes da 1^o etapa de extração (L1) no segundo teste em contra-corrente nos sete ciclos de extração.

Cabe salientar que a precipitação contribuiu também para a remoção parcial da matéria orgânica nos efluentes da madeira tratada com CCA em 42%, 30%, 41%, 62%, 44%, 35% e 37% para os ciclos 1 a 7 respectivamente.

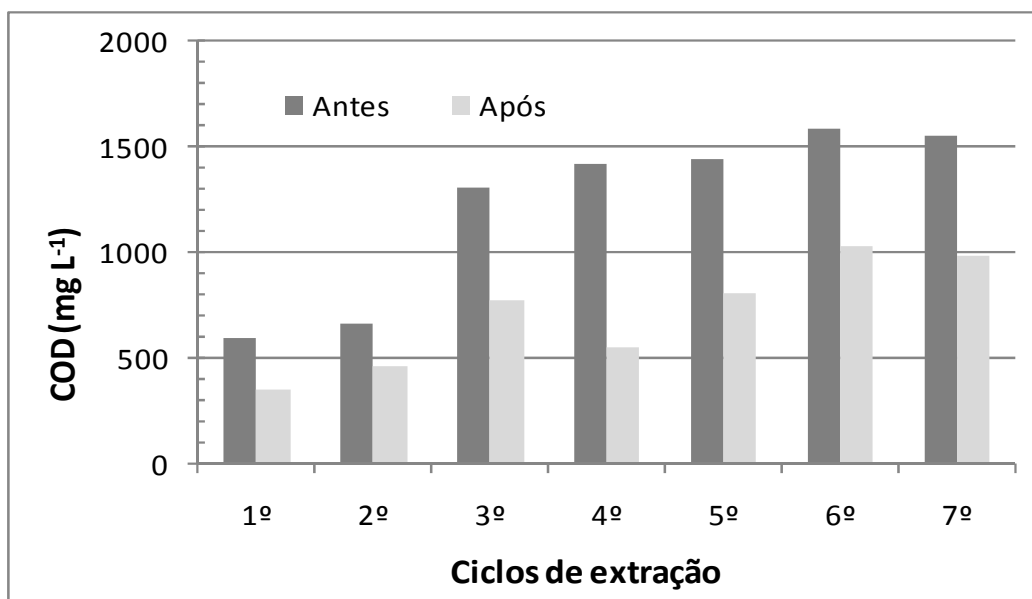


Figura 5.9. Carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1}) antes da precipitação e do sobrenadante após a precipitação para os efluentes da primeira etapa de extração (L1) no 2º teste em contra-corrente nos sete ciclos de extração.

5.1.4.2. Eletrorecuperação de Cu

Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) com os efluentes obtidos da madeira tratada com CCA (*Pinus resinosa*) pelo processo em escala piloto, com diferentes intensidades de corrente (1 a 10 A) com o objetivo de verificar a eficiência da remoção de Cu no tempo de 90 min.

A Figura 5.10 apresenta a remoção de cobre para as diferentes intensidades de corrente aplicadas. Observa-se que com o aumento da intensidade de corrente aumenta a remoção de cobre da solução. Ao mesmo tempo, observou-se que as concentrações de Cr e As permaneceram estáveis durante a realização do teste em todas as correntes estudadas. A concentração de Cr inicial era de 160 mg L^{-1} e variou ao longo dos testes em $167 \pm 2\text{ mg L}^{-1}$ e a concentração de As inicial era de 147 mg L^{-1} e variou em $148 \pm 2\text{ mg L}^{-1}$, esta pequena variação pode estar relacionada aos desvios do equipamento utilizado ICPAES, nos diferentes dias de análise. De acordo com Stern (2006) o cromo não é eletrodepositado devido à presença de íons sulfato (SO_4^{2-}). Ele relata que quando os íons de sulfato estão presentes em grandes quantidades, podem cercar átomos de cromo, impedindo-os

de serem depositados sobre o cátodo. De acordo com Rodrigues e colaboradores (2001), isso pode ser explicado devido à maior tendência de coordenação de sulfato, em soluções aquosas de cromo. As características das soluções de cromo são dominadas pela química de coordenação de formação de complexos em soluções aquosas. Formas de Cr(III) em soluções aquosas levam a formação hexa complexos coordenados com geometria octaédrica, onde os íons Cr(III) estão no centro de um octaedro regular com seis ligantes nos vértices. Essa tendência de coordenação obedece a seguinte sequência: oxalato>citrato>tartarato>acetato>sulfato>cloreto>nitrato>perclorato.

No caso dos lixiviados obtidos da madeira tratada com CCA, a concentração dos íons sulfato é de aproximadamente 10.000 mg L^{-1} . Além disso, o potencial redox padrão do cobre ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$) é $0,34 \text{ V}$ e o potencial redox do cromo ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$) é $-0,74 \text{ V}$. Devido à grande diferença entre estes dois valores, a eletrorrecuperação de lixiviados obtidos a partir da madeira tratada pode levar à separação seletiva dos elementos (Janin et al., 2009b).

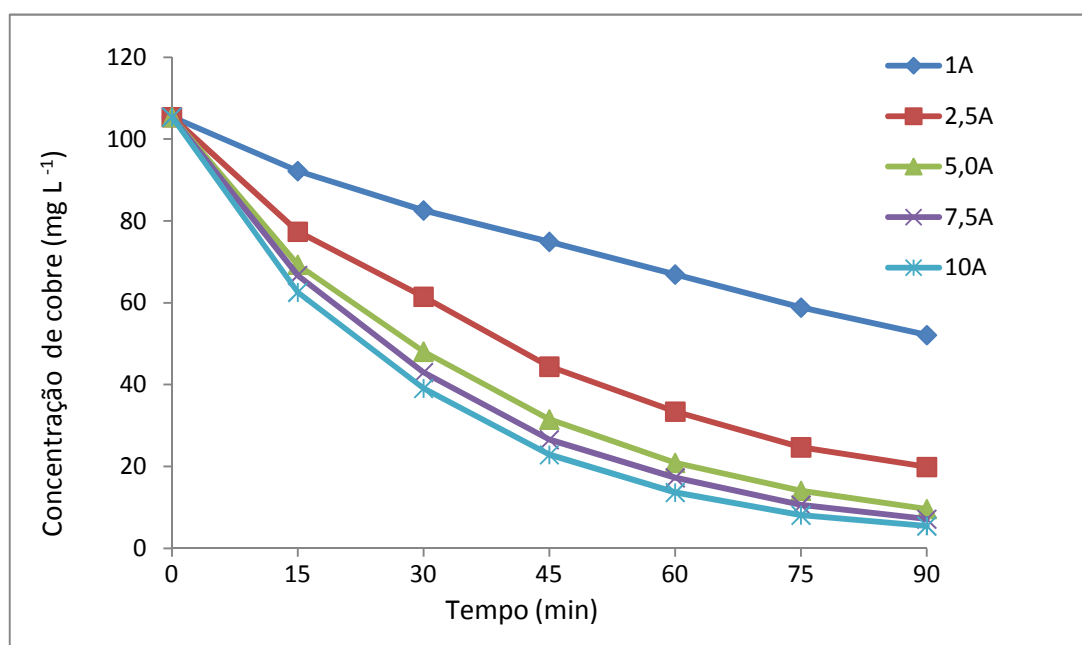


Figura 5.10. Remoção de cobre a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a partir do efluente da descontaminação da madeira tratada com CCA (*Red pine*) por eletrorrecuperação em 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 A. $\text{pH}_i = 1,3$; $[\text{Cu}]_i = 105 \text{ mg L}^{-1}$.

Nas intensidades de corrente baixa (1,0 – 5,0 A), não se observou a formação de depósitos negros no eletrodo, porém em intensidades mais elevadas (7,5 – 10 A)

ocorreu a formação desses depósitos. A ocorrência de impurezas (depósitos negros) pode estar relacionada a natureza complexa do efluente com elevada matéria orgânica. Apesar das intensidades de corrente elevadas apresentarem impurezas nos eletrodos, as mesmas foram as que proporcionaram melhores rendimentos de remoção de Cu. Os percentuais de remoção foram de 51 %, 81 %, 91 %, 93 % e 95 % para as correntes de 1 a 10 A respectivamente. Os valores referentes a eficiência de corrente e consumo energético são apresentados no item 5.2.4.4 onde foi realizada uma comparação entre a eletrorrecuperação de cobre nos efluentes da madeira tratada obtidos no INRS e na PUCRS.

Com o objetivo de aumentar a eficiência de remoção de Cu, os testes foram repetidos utilizando como cátodo placas de cobre metálico nas mesmas dimensões das placas de aço inoxidável. As intensidades de corrente escolhidas foram as de 2,5 e 5,0 A por apresentarem valores médios (81 % e 91 %) de remoção de cobre no teste anterior. A Figura 5.11 apresenta a remoção do Cu a partir do efluente obtido no processo em escala piloto (com concentração inicial de cobre de 105 mg L^{-1} e $\text{pH} = 1,6$), nas duas intensidades de corrente selecionadas.

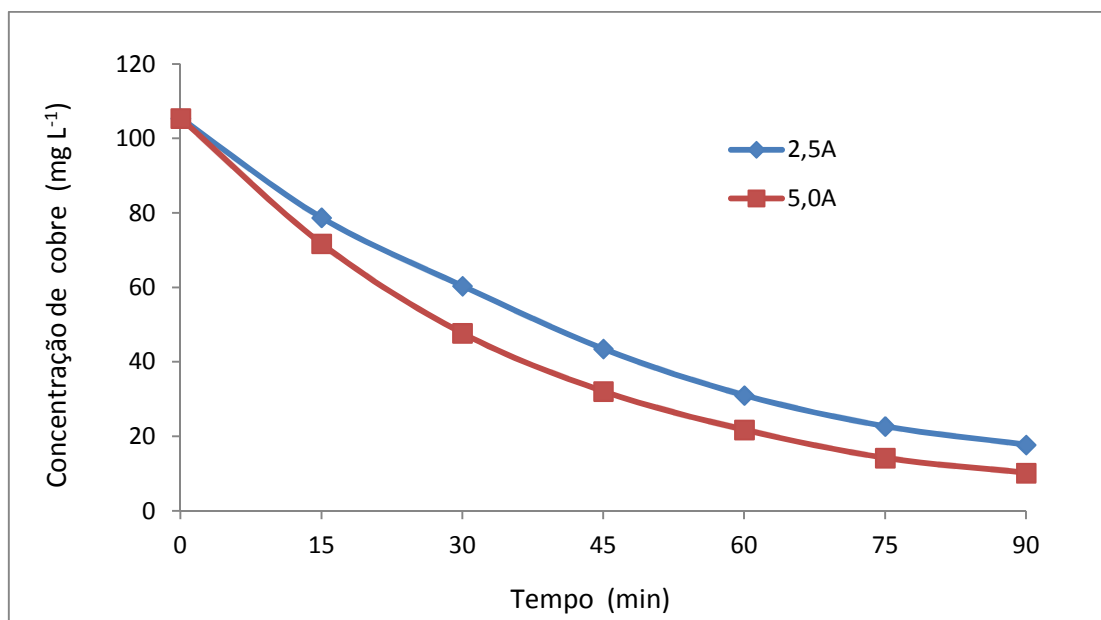


Figura 5.11. Eletrorrecuperação de cobre em 2,5 e 5,0 A, utilizando cátodos de cobre a partir do efluente obtido no processo em escala piloto. Tempo total: 90 min

Os percentuais de remoção de cobre encontrados foram semelhantes ao do teste anterior quando se utilizou eletrodos de aço inoxidável, para a corrente de 2,5 A o percentual foi de 83 % e para a corrente de 5,0 A de 90 %. Durante o tempo total da eletrorrecuperação (90 min) as concentrações de As e Cr também permaneceram estáveis (resultados não apresentados).

5.1.4.3. *Recuperação de Cu e Cr por troca iônica*

A Figura 5.12. mostra que quando o efluente da madeira tratada com CCA passa através das resinas, a resina Amberlite IR120 (Cr) vai se tornando escura e a resina Dowex M4195 torna-se azul-esverdeada indicando a fixação do elemento cobre.

A Figura 5.13 apresenta a remoção dos elementos Cu e Cr durante as 104 horas de duração do teste. Observa-se que para o elemento Cr antes mesmo das 24 horas, a resina já estava saturada perdendo sua eficiência de fixação. Essa perda de eficiência pode ser atribuída ao tamanho da coluna (19 x 210 mm).

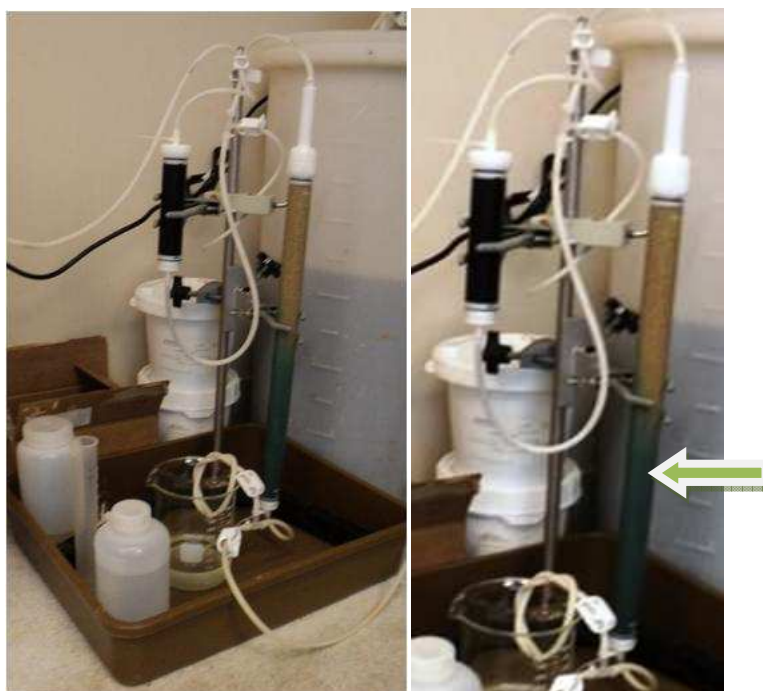


Figura 5.12. Mudança de coloração das resinas de troca iônica Amberlite IR120 (19 x 210mm) e Dowex 4195 (19 x 650mm) após a passagem do efluente obtido pelo processo em escala piloto.

Já para o elemento Cu a resina começa a perder sua eficiência de fixação a partir de 48 horas. A maior capacidade de adsorção da resina Dowex M4195 está relacionada não só ao seu tamanho (19 x 650 mm), mas também pelas condições do teste, como fluxo e volume do efluente, já estudadas de acordo com o processo desenvolvido no INRS-ETE.

Os resultados prévios evidenciam que as condições do teste com as resinas combinadas deverão ser otimizadas, pois quando se utilizou colunas com diferentes alturas do leito fixo, a diferença entre a capacidade de remoção das mesmas foi superior a 50 %. O percentual de remoção dos elementos no efluente obtido durante a descontaminação da madeira tratada com CCA utilizando-se a combinação das resinas IR120 e M4195 foi de 39,8 % após 8 horas para cromo e 98,2 % após 48 horas de extração para cobre, tempos em que ainda não ocorreu a saturação das resinas (Figura 5.13).

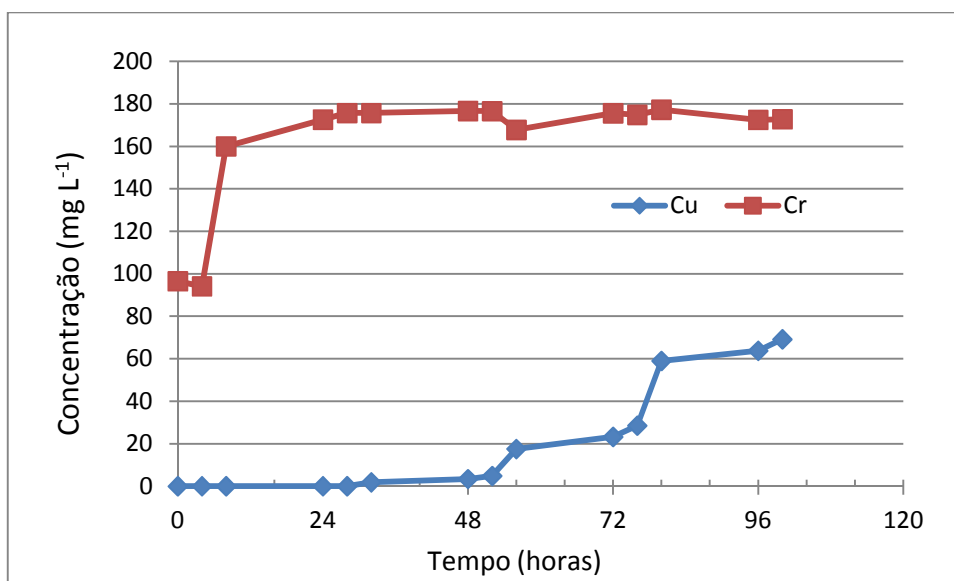


Figura 5.13. Extração dos metais Cr e Cu utilizando as resinas IR120 (Cr) e M4195 (Cu) após 104 horas de fixação. [Cu]_i: 105,4 mg L⁻¹; [Cr]_i:160,7 mg L⁻¹.

As concentrações iniciais dos íons metálicos no efluente eram de 160,7 mg L⁻¹ e 105,4 mg L⁻¹ para cromo e cobre, respectivamente. As variações nas concentrações de As durante o teste foram menores que 10 % de sua concentração inicial que era de 147,1 mg L⁻¹, não influenciando significativamente na eficiência de fixação das resinas.

Após a retenção dos íons metálicos, realizou-se a eluição das colunas com H_2SO_4 5 mol L^{-1} até que as soluções de saída das colunas se tornassem incolores. Devido a baixa retenção da resina IR120, somente 20 % do cromo adsorvido foi recuperado da resina. Esse valor poderia ser aumentado com etapas de lavagem com água deionizada, procedimento não realizado. A resina M4195 obteve 85 % de recuperação de cobre utilizando esse procedimento. A Figura 5.14 apresenta a eluição da coluna M4195 para cobre após a passagem de 2,25 L de H_2SO_4 5 mol L^{-1} .

Esses estudos preliminares indicaram que a troca iônica não se mostrou satisfatória para o elemento cromo, devendo ser otimizada. Devido ao término do período de doutorado sanduíche no INRS, não foi possível a realização de estudos adicionais para a obtenção das curvas de ruptura, construção das isotermas e modelagem matemática; por isso, o tratamento do efluente por troca iônica não foi realizado na PUCRS. A dificuldade de realização do referido estudo também foi dificultada pela falta de disponibilidade das resinas utilizadas.

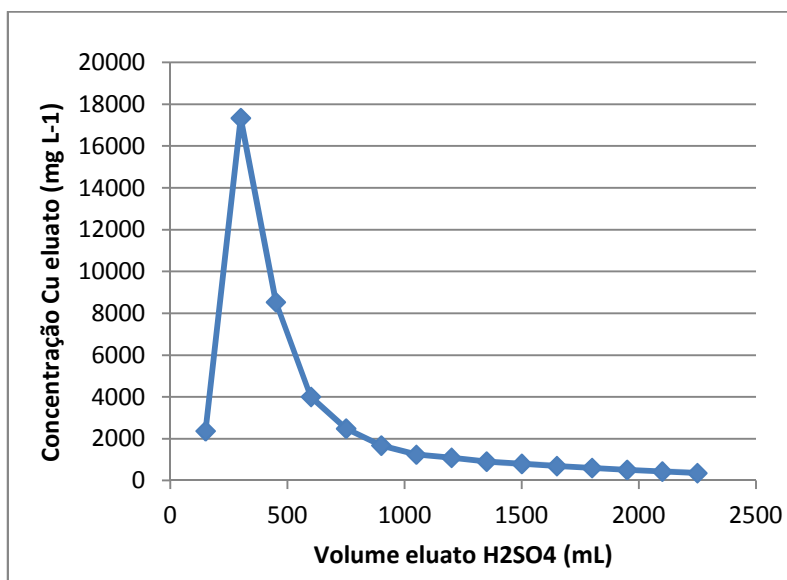


Figura 5.14. Eluição de Cu na resina M4195 com H_2SO_4 5 mol L^{-1} .

5.2. Processos de descontaminação da madeira tratada com CCA desenvolvidos na PUCRS.

5.2.1. Processo de descontaminação em batelada

Após três ciclos de extração, os lixiviados obtidos pelo processo em batelada foram misturados e as águas de lavagem também foram misturadas, em recipiente separado, para reutilização na preparação do H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração dos elementos após a mistura dos três ciclos de extração foi de $72,9 \text{ mg L}^{-1}$, $68,9 \text{ mg L}^{-1}$ e $59,7 \text{ mg L}^{-1}$ para As, Cr e Cu respectivamente. O lixiviado foi utilizado nos testes de remoção dos elementos por precipitação, pois esses testes foram realizados no INRS com o lixiviado de *Pinus canadenses*. Portanto, foram repetidos com o lixiviado de *Eucalyptus spp* na PUCRS a fim de se verificar a aplicabilidade e eficácia dos procedimentos de remoção estudados.

A caracterização do efluente gerado foi realizada medindo-se os parâmetros pH, condutividade, demanda química de oxigênio – DQO, absorvância em 254 nm e carbono orgânico total - COT. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.5. A caracterização foi necessária para que fosse possível conhecer os percentuais de remoção e as propriedades do efluente após a precipitação.

Tabela 5.5. Caracterização do lixiviado resultante do processo, em batelada, de extração de Cu, Cr e As em amostras de madeira tratada com CCA.

Amostra	pH	Condutividade (mS cm^{-1})	UV _{254nm}	DQO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	COT (mg L^{-1})
Lixiviado	1,13	42,4	4,3	680	1641

5.2.1.1. Verificação da formação do gás arsina durante o processo de descontaminação da madeira tratada com CCA

Observa-se que mesmo após as 2 horas, período em que dura cada etapa de extração, não há formação de arsina conforme os dados da Tabela 5.6. Para garantir que o arsênio não fosse liberado durante o processo de descontaminação

da madeira tratada, foi adicionado HCl concentrado ao lixiviado e o mesmo foi submetido por mais duas horas de aquecimento a 75 °C, só então foi possível observar uma pequena quantidade de arsênio nas soluções de KMnO_4 utilizadas como *traps*. Resultados da formação de arsina com HCl foram relatados por Mizutani e colaboradores (2012), quando utilizaram diferentes tipos de ácidos (HCl, HNO_3 , H_2SO_4 e água régia) durante a recuperação ácida de índio em pó de fundição e obtiveram a maior formação de arsina quando utilizaram HCl concentrado. Como no processo de descontaminação da madeira tratada não é utilizado HCl em nenhuma das etapas, os resultados indicaram que não ocorreu liberação de arsina durante o processo (Tabela 5.6), pois as soluções de KMnO_4 utilizadas permaneceram inalteradas, ou seja, não houve detecção de arsênio.

Tabela 5.6. Concentrações de As na solução de KMnO_4 utilizada como “trap” no teste da arsina.

Tempo	Adição de HCl	As (mg L^{-1})
inicial	não	0,00
1 h	não	0,00
2 h	não	0,00
1 h	sim	0,06
2 h	sim	0,03

5.2.2. Processo de descontaminação em escala piloto

A Tabela 5.7 apresenta os percentuais de remoção dos elementos obtidos para a madeira descontaminada para os testes piloto A, B e C, sendo a concentração inicial de As, Cr e Cu na madeira tratada com CCA de 1.601; 1.912 e 1.204 mg kg^{-1} , respectivamente. Observa-se que a descontaminação da madeira tratada, utilizando o processo em escala piloto, foi eficiente. Foram obtidos para os três testes piloto percentuais médios de remoção acima de 90 % para As e Cu e acima de 75 % para cromo com pequenos desvios padrão, comprovando que os elementos foram solubilizados na presença de ácido sulfúrico durante as etapas de extração, enquanto que as etapas de lavagem foram necessárias para extrair os elementos solubilizados ainda presentes nos interstícios da madeira. A maior dificuldade para remoção de cromo pode ser atribuída a sua função de fixador, tendo

sua remoção dificultada dos interstícios da madeira. Verificou-se ainda que a utilização das águas de lavagem não influenciou no processo de descontaminação, mantendo os percentuais de remoção estáveis. O teor de umidade da amostra de madeira tratada com CCA inicialmente era de 9,2 % e aumentou para 58,6 % ao término do processo.

Tabela 5.7. Percentuais de remoção de Cr, Cu e As, da madeira tratada com CCA, nos três testes piloto (medidas em triplicata).

Teste Piloto	% Remoção		
	As	Cr	Cu
A	88	77	89
B	91	83	91
C	98	76	96
Média	92	79	92
Desvio padrão	5	3	3

5.2.2.1. *Teste de lixiviação para classificação do resíduo da madeira após o processo de descontaminação*

Para garantir que o resíduo de madeira tratada com CCA que passou pelo processo de descontaminação não é considerado perigoso, os resíduos obtidos nos testes pilotos A, B e C foram submetidos ao teste de lixiviação de acordo com a NBR 10005 (2004). A Tabela 5.8 apresenta as concentrações obtidas para os três elementos. Observa-se que as concentrações dos elementos estão abaixo do estipulado pela norma, portanto os resíduos de madeira tratada com CCA que passaram pelo processo de descontaminação com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ proposto podem ser considerados não perigosos, de acordo com a ABNT NBR 10005 (2004) e a madeira foi efetivamente descontaminada.

5.2.2.2. *Teste de solubilização do resíduo de madeira para obtenção da classe para correta disposição*

Como já discutido, os resíduos de postes de madeira que receberam tratamento com CCA, não foram considerados resíduos perigosos após o processo de descontaminação de acordo com o teste de lixiviação. Porém, para correto descarte, sem necessidade de um envio para aterro sanitário, o resíduo não perigoso classe II necessita ser avaliado por um teste que o caracterize como resíduo classe II B – inerte.

Tabela 5.8. Concentrações médias para Cu, Cr e As no extrato obtido por lixiviação para classificação de resíduos sólidos segundo a ABNT NBR 10005 (2004).

	Concentração Cu (mg L ⁻¹)	Concentração Cr (mg L ⁻¹)	Concentração As (mg L ⁻¹)
Piloto A	0,16	1,39	0,90
	0,12	1,08	0,81
Piloto B	0,09	0,81	0,77
	0,15	1,12	1,01
Piloto C	0,01	0,40	0,23
	0,01	0,40	0,29
Média	0,09	0,86	0,67
Desvio Padrão	0,07	0,40	0,33
LIMITES ABNT NBR 10005	não consta	5	1

De acordo com a Tabela 5.9, observa-se que os limites estabelecidos pela ABNT NBR 10006 (2004) foram ultrapassados e os valores encontrados para os extratos estão acima dos padrões de potabilidade de água. Os limites foram ultrapassados em 2, 100 e 3 vezes para Cu, Cr e As, respectivamente. Desta forma, segundo resultados obtidos após o teste de solubilização, os resíduos de postes de madeira que passaram pelo processo de descontaminação ácida, são considerados resíduos classe II A – não inertes, devido as altas concentrações apresentadas. Com esta classificação, esse tipo de resíduo não pode ser disposto de qualquer forma ou em qualquer lugar, devendo ser propostas alternativas de reuso ou no caso de descarte, deverá ser enviado para um aterro sanitário (aterro classe II).

Tabela 5.9. Concentrações médias de Cu, Cr e As encontradas no extrato resultante do teste de solubilização dos resíduos sólidos segundo a ABNT NBR 10006 (2004). Medidas em duplicata.

	Cu (mg L⁻¹)	Cr (mg L⁻¹)	As (mg L⁻¹)
Amostra	4,7	4,9	0,014
	3,3	5,3	0,040
Média	4,0	5,1	0,03
Desvio Padrão	1,0	0,3	0,02
LIMITES ABNT NBR 10006	2	0,05	0,01

5.2.3. Caracterização do efluente proveniente da descontaminação da madeira

A caracterização do efluente gerado no processo de descontaminação da madeira tratada com CCA foi realizada medindo-se o pH, condutividade, demanda química de oxigênio – DQO, carbono orgânico total – COT e absorvância em 254 nm (característica da matéria orgânica) e concentração dos elementos As, Cu, Cr(VI) e Cr total. As medidas foram feitas nos efluentes resultantes da primeira, segunda e terceira etapa de extração e também no efluente gerado nas três etapas de lavagem. Os resultados desse estudo são apresentados na Tabela 5.10.

Observa-se na Tabela 5.10 que, em relação ao pH, há uma leve diminuição do mesmo para cada etapa de extração, aumentando a acidez da solução. Isso pode estar relacionado à solubilização de compostos orgânicos da matriz, além das quantidades adicionais de ácido incorporadas em cada nova etapa. As mudanças de pH ao longo das três etapas de lavagem não são significativas, evidenciando que ainda existe um excesso de ácido retido na madeira.

Em relação à condutividade, observa-se um pequeno aumento nas etapas de extração e uma diminuição nas etapas de lavagem. A DQO diminui nas etapas de extração e aumenta nas lavagens. Já o carbono orgânico dissolvido (COD) diminui ao longo do processo, como já observado nos testes em contra-corrente realizados no INRS. Não houve detecção do Cr(VI) durante o processo de descontaminação, esse resultado está de acordo com Bull (2001) que propõe que o Cr(VI) é

primeiramente adsorvido pelos carboidratos da madeira e, em seguida, é reduzido formando complexos de CrO_4^- com a lignina e a celulose e CrO_4^{2-} com a lignina.

Tabela 5.10. Caracterização dos efluentes (lixiviados e águas de lavagem) da descontaminação de madeira tratada com CCA do 3º teste piloto.

Tipo		pH	Condutividade	UV _{254nm}	DQO	COD	As	Cu	Cr Total	Cr VI
Amostra			(mS cm ⁻¹)	(cm ⁻¹)	(mg O ₂ L ⁻¹)			(mg L ⁻¹)		
Lixiviados	1º	1,64	40,1	8,9	2320	626	205	171	212	ND
	2º	1,56	42,1	4,2	1510	504	80	49	96	ND
	3º	1,53	42,6	3,5	1368	436	26	17	43	ND
Lavagem	1º	1,57	8,86	0,47	349	36	3,1	2,1	6,0	ND
	2º	1,52	3,77	0,45	519	33	1,6	1,6	4,7	ND
	3º	1,49	0,14	0,25	729	13	0,7	0,4	1,4	ND

Condições do teste: extração com H₂SO₄ (30 L, 0,1 mol L⁻¹, 75 °C) de resíduos de madeira (≤ 9,5 mm) de eucalipto tratado com CCA. ND: Não detectado

No que se refere à concentração dos elementos, os resultados apresentados estão de acordo com o esperado, ocorrendo um decréscimo da concentração ao longo do processo, ou seja, as maiores concentrações são encontradas na 1ª etapa de extração e as menores, nas etapas de lavagem. Segundo a literatura (Janin et al., 2009), a lavagem é necessária para que os elementos que se encontram fixados nos poros da madeira sejam liberados para a fase líquida. Estudos adicionais realizados por Ferrarini (2012) comprovaram que somente com três etapas de lavagem foi possível obter um resíduo não perigoso. O efluente gerado, principalmente nas etapas de extração no processo de descontaminação da madeira tratada, possui pH ácido, alta concentração dos elementos Cu, Cr e As e elevada carga orgânica. Dessa forma, não poderá ser descartado da maneira como se encontra, sendo necessário passar por um processo de recuperação e/ou tratamento para que os padrões de emissão dos órgãos ambientais brasileiros (Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA 128/2006, Resolução do CONAMA 430/2011) sejam atendidos.

Após a realização dos três testes em escala piloto (A, B e C), os efluentes obtidos das três primeiras etapas de extração foram misturados e homogeneizados. Ao final do processo obteve-se cerca de 60 L de efluente de cada teste. Os efluentes obtidos foram também caracterizados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.11.

Observa-se que apesar da concentração dos elementos diminuírem em relação a 1ª etapa de extração, os efluentes continuam com as características anteriormente apresentadas, necessitando de tratamento para serem corretamente descartado.

Tabela 5.11. Caracterização dos efluentes da descontaminação de madeira tratada com CCA após a mistura das três etapas de extração.

Amostra	pH	Condutividade (mS cm ⁻¹)	UV _{254nm} (cm ⁻¹)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	COD	As	Cu (mg L ⁻¹)	Cr Total	Cr(VI)
Piloto A	1,57	38,3	4,7	2224	554	85	62	91	ND
Piloto B	1,52	41,1	4,8	2288	544	80	54	83	ND
Piloto C	1,49	41,6	5,3	2534	510	98	70	103	ND

ND: Não detectado

5.2.4. Metodologias para remoção de Cu, Cr e As no efluente

5.2.4.1. Coagulação e precipitação total dos elementos

Os resultados obtidos com diferentes concentrações de íons ferro em pH 7,0 utilizado para a precipitação/coagulação dos elementos no efluente obtido na descontaminação da madeira tratada com CCA foram de 100 %, 100 % e 98,7 % de remoção para As, Cr e Cu, respectivamente. A concentração inicial dos elementos no efluente era 70 mg L⁻¹ de As, 72 mg L⁻¹ de Cr e 60 mg L⁻¹ de Cu. Para o ajuste de pH, utilizou-se soluções de NaOH e Ca(OH)₂. Os resultados indicam que a melhor remoção foi obtida com uma concentração de 1180 mg L⁻¹ Fe(III) utilizando Ca(OH)₂,

como já encontrado para os lixiviados obtidos no INRS. A Tabela 5.12 apresenta uma comparação dos resultados encontrados nos testes de precipitação para os efluentes do Canadá e do Brasil.

Além de elevados percentuais de remoção para ambos efluentes, Janin e colaboradores (2011) relatam que quando se utiliza Ca(OH)_2 , ocorre também a diminuição de sulfato no sobrenadante, sendo uma vantagem quando se deseja reaproveitar o efluente em novos processos de descontaminação da madeira, evitando o acúmulo de sulfato nas etapas de extração. As demais observações em relação à facilidade de utilização do Ca(OH)_2 e o atendimento a legislação brasileira permaneceram iguais.

Tabela 5.12. Percentuais de remoção de As, Cr e Cu obtidos para efluentes do INRS e da PUCRS após a precipitação utilizando diferentes concentrações do íon ferro, em pH 7, ajustado com solução de NaOH ou Ca(OH)_2

Fe(III) (mg L ⁻¹)	Alcalinizante	Remoção As (%)		Remoção Cr (%)		Remoção Cu (%)	
		PUCRS	INRS	PUCRS	INRS	PUCRS	INRS
917	NaOH	100	99,7	99,9	100	95,4	96,6
	Ca(OH)_2	100	99,6	100	100	97,5	99,8
1180	NaOH	100	99,7	100	100	97,9	98,1
	Ca(OH)_2	100	99,6	100	100	98,7	100
1572	NaOH	100	99,3	100	100	98,9	100
	Ca(OH)_2	100	99,4	100	100	99,2	100

Após a definição da melhor concentração de Fe a ser utilizada (1180 mg L⁻¹ em Fe(III)) e o melhor alcalinizante (Ca(OH)_2), o teste foi repetido com a utilização de dois polímeros auxiliares na coagulação em três diferentes concentrações (1, 5 e 10 mg L⁻¹). O objetivo da utilização de polímeros auxiliares foi a redução do lodo formado após a precipitação e, de acordo com Jekel e Amy (2006), a utilização de um floculante polimérico aumenta o desempenho do processo de separação e pode ser necessária para remover os flocos menores. A Tabela 5.13 apresenta os valores

da concentração para os elementos As, Cu e Cr no sobrenadante obtido após a precipitação e o volume do lodo formado durante os testes.

Observa-se que a utilização do polímero sintético (FX NS2) não foi satisfatória, pois além de aumentar o volume do lodo após a precipitação, a concentração do elemento As aumentou em todas as concentrações adicionadas. A densidade foi reduzida, o que pode estar relacionado com o aumento do volume do lodo. Já o polímero natural Acquapol WW reduziu a quantidade de lodo acima de 6% (para a concentração de 10 mg L⁻¹), porém a concentração do elemento As também aumentou em todas as concentrações estudadas. As diferentes densidades obtidas em relação ao teste sem a utilização de nenhum dos polímeros (branco) não deve ser considerada relevante no que se refere a redução da disposição do lodo.

Tabela 5.13. Concentração de As, Cr e Cu, volume e densidade do lodo após precipitação utilizando diferentes concentrações de polímeros auxiliares

	FX NS2			Acquapol WW			Branco
	1 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	1 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹	0 mg L ⁻¹
As (mg L⁻¹)	0,4	0,4	0,3	0,5	0,3	0,3	0,1
Cr (mg L⁻¹)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cu (mg L⁻¹)	0,5	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5
Volume lodo (mL)	39,3	44	49,3	21,5	21,7	23,5	25,0
Densidade lodo (g/cm³)	1,0	0,9	1,0	1,2	1,2	1,1	1,1

Além da quantificação dos elementos, os sobrenadantes foram analisados quanto a matéria orgânica (COT) para verificação de possíveis alterações após a utilização dos polímeros (Tabela 5.14). Observa-se uma redução de cerca de 10 % com a utilização do polímero FX NS2, já com polímero natural Acquapol WW ocorre o aumento da matéria orgânica, devido o mesmo se tratar de um material orgânico natural obtido da acácia negra.

Tabela 5.14. Concentração de carbono orgânico total (COT) nos sobrenadantes obtidos após a precipitação com os polímeros FX NS2 e Acquapol WW.

Polímero/Concentração	COT (mg L ⁻¹)		
	1 mg L ⁻¹	5 mg L ⁻¹	10 mg L ⁻¹
FX NS2	155,7	158,8	155,0
Acquapol WW	177,0	188,1	197,3
Branco (0 mg L⁻¹)		175,3	

Como os resultados apresentados não foram satisfatórios, decidiu-se pela realização de um segundo teste utilizando o polímero natural Acquapol WW (o que apresentou melhores resultados), variando o pH de 7,0 – 8,0, afim de ajustar a melhor condição para coagulação. A ação destes coagulantes está diretamente ligada ao ajuste de pH e, de acordo com testes anteriores, observou-se que a precipitação total se dá em pH a partir de 7,0; motivo pelo qual selecionou-se a faixa mencionada. A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos para a concentração dos elementos Cu, Cr e As nos sobrenadantes obtidos após a precipitação total utilizando o polímero Acquapol WW.

Em pH 7, a concentração mais indicada a ser utilizada do polímero Acquapol para a precipitação total dos elementos seria a de 1 mg L⁻¹, porém o volume do lodo aumentou de 28 para 31 mL e a densidade passou de 1,2 g cm⁻³ para 5,0 g cm⁻³. Para o pH 7,5, a concentração indicada do polímero também seria de 1 mg L⁻¹, o volume do lodo não aumentou mas a densidade aumentou para 3,5 mg cm⁻³. A densidade inicial era de 1,0 g cm⁻³. Em pH 8, repetiu-se a concentração de 1 mg L⁻¹ como a melhor na remoção dos elementos, embora a concentração de 5 mg L⁻¹ tenha diminuído mais as concentrações dos elementos, o volume do lodo não aumentou e a densidade permaneceu igual a inicial que era de 1,1 g cm⁻³.

Tabela 5.15. Concentração de Cr, Cu e As em mg L^{-1} para os sobrenadantes após a precipitação utilizando diferentes concentrações do polímero natural Acquapol WW.

Amostra	Cr (mg L^{-1})	Cu (mg L^{-1})	As (mg L^{-1})	Volume de lodo (mL)	Densidade lodo (g cm^{-3})
pH 7,0					
1 mg L^{-1}	0,0	0,3	0,0	31	5,0
5 mg L^{-1}	0,1	0,7	0,0	48	6,7
10 mg L^{-1}	0,1	0,8	0,0	65	9,7
Branco (0 mg L^{-1})	0,0	0,4	0,1	28	1,2
pH 7,5					
1 mg L^{-1}	0,0	0,3	0,0	32	3,5
5 mg L^{-1}	0,0	0,1	0,0	47	2,6
10 mg L^{-1}	0,0	0,6	0,0	56	2,8
Branco (0 mg L^{-1})	0,0	0,4	0,0	32	1,0
pH 8,0					
1 mg L^{-1}	0,1	0,3	0,0	30	1,1
5 mg L^{-1}	0,0	0,1	0,0	45	1,1
10 mg L^{-1}	0,0	0,1	0,0	59	1,1
Branco (0 mg L^{-1})	0,0	0,4	0,0	30	1,1

Após análise dos resultados, observa-se que a melhor condição para precipitação seria em pH 8 com a utilização de 1 mg L^{-1} do polímero Acquapol, porém quando não se utiliza polímeros auxiliares para precipitação, em pH 7 com 1180 mg L^{-1} de Fe(III) já é possível obter uma boa remoção e atender os parâmetros exigidos pela legislação brasileira. Isso pode ser explicado, pois quando se utiliza Ca(OH)_2 as partículas formadas são maiores e mais pesadas do que quando se utiliza NaOH, facilitando a sedimentação, sem a necessidade de polímeros auxiliares (Janin et al., 2011). Assim, com o objetivo de reduzir custos no processo de tratamento do efluente, a utilização dos polímeros auxiliares não seria indicada.

5.2.4.2. Teste de Jarros (Jar Test)

O teste de jarros foi realizado (Fig. 5.15) para verificar a eficiência das condições escolhidas nos testes de bancada. As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam fotos do teste no início antes da adição dos reagentes para a precipitação total e após a adição dos reagentes em 24h de decantação. Observa-se que com as

condições utilizadas e o tempo de decantação de 24 horas foi possível obter um sobrenadante límpido (Fig. 5.16) e em melhores condições do que as iniciais, com percentuais de remoção de 100 % para As e Cr e acima de 98 % para Cu, como pode ser observado na Tabela 5.16.

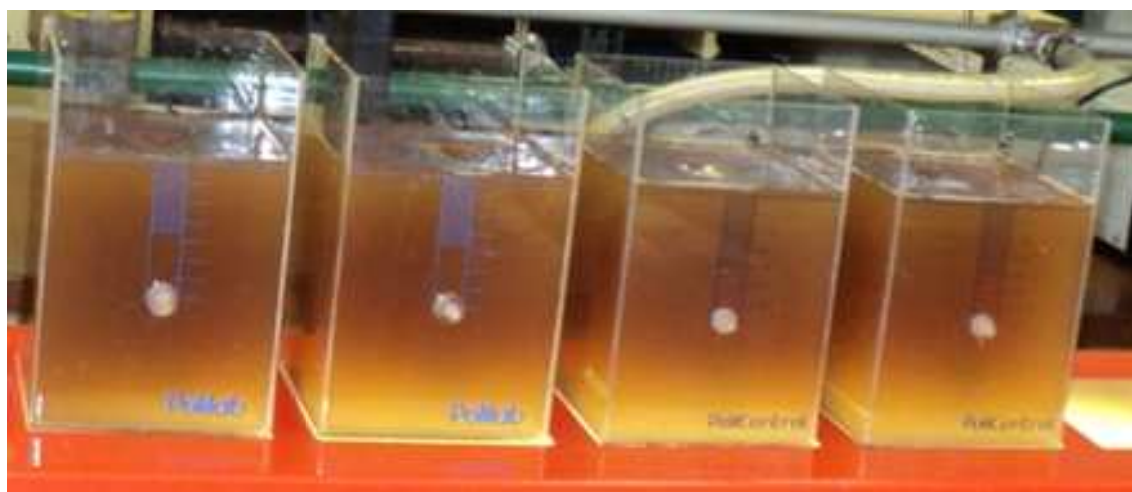


Figura 5.15. Teste de jarros (Jar-Test) realizado para precipitação total dos elementos no efluente obtido na descontaminação da madeira tratada com CCA (início)

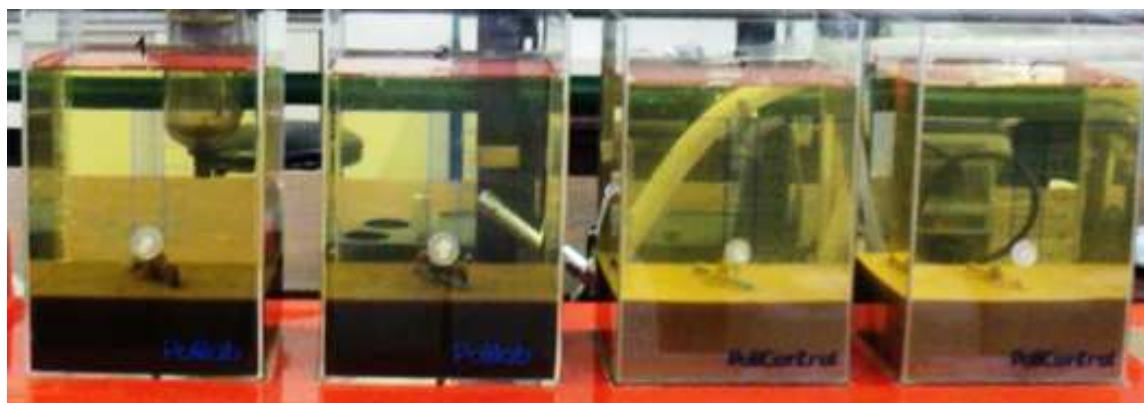


Figura 5.16. Sobrenadantes após decantação (24 h) em equipamento Jar-Test.

O sobrenadante obtido (Fig. 5.16) também foi caracterizado quanto aos valores de pH, condutividade, cor, DQO, COT e turbidez, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.17. O volume e a densidade do lodo também foram medidos após a separação do sobrenadante.

Tabela 5.16. Concentração de Cr, Cu e As em mg L^{-1} para os sobrenadantes após a precipitação com NaOH ou Ca(OH)_2 em equipamento Jar-test.

Amostra	As (mg L^{-1})	Cr (mg L^{-1})	Cu (mg L^{-1})
Pré- tratamento	85,2	91,4	62,4
Pós tratamento com NaOH	0,02	0,10	1,35
Pós tratamento com Ca(OH)_2	0,02	0,00	0,40
	% Remoção		
NaOH	100	100	98
Ca(OH)_2	100	100	99

n=2

Os resultados confirmaram os testes de bancada, que apesar do NaOH possuir excelentes percentuais de remoção (98 %), só foi possível atender a legislação com a utilização do alcalinizante Ca(OH)_2 , especialmente para o elemento Cu. Os limites estipulados pelo CONAMA (430/2011) são de 0,5; 1,0; 1,0 e 0,1 mg L^{-1} para arsênio, cobre dissolvido, cromo III e cromo VI, respectivamente.

Tabela 5.17. Caracterização do sobrenadante obtido após precipitação total em equipamento Jar-test. Após 24 horas de decantação. Medidas em duplicata.

Parâmetros	Pré-tratamento	Pós-tratamento	
		NaOH	Ca(OH)_2
pH	1,57	6,47	6,71
Condutividade (mS cm^{-1})	38,3	12,0	5,72
DQO ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)	2224	857,2	883,5
Cor	4,7	1,52	1,42
Turbidez (NTU)	-	1,42	3,28
Volume de lodo após separação (L)	-	0,67	0,71
Massa do lodo (g)	-	867	923
Densidade do lodo (g cm^3)	-	1,3	1,3

Apesar do NaOH também conferir boas características ao sobrenadante em todos os testes realizados, observa-se na Tabela 5.17 que o Ca(OH)_2 conferiu melhores características ao sobrenadante como condutividade, cor e COT. No que

se refere ao DQO, ambos os alcalinizantes conferiram uma redução de cerca de 60 %. A turbidez não foi medida no efluente antes do tratamento por se tratar de uma solução marrom-escura. Apesar da massa e do volume do lodo obtidos quando se utilizou Ca(OH)_2 serem discretamente maiores, não houve interferência na densidade do mesmo, indicando mais uma vez que a utilização do Ca(OH)_2 é mais adequada para o tratamento do efluente obtido da descontaminação da madeira tratada com CCA, pois somente com a sua utilização foi possível atender os parâmetros estipulados pela legislação ambiental nacional e estadual. A utilização do Ca(OH)_2 é vantajosa devido a simplicidade do processo, manuseio mais seguro e exigência de equipamentos de baixo custo. Além disso, melhora a sedimentação do lodo, suas características de desidratação, possuindo maior capacidade de inativação e estabilidade bacteriana das lamas (Kurniawan et al., 2006).

Atualmente não existem estudos a respeito da reutilização do lodo proveniente do tratamento por precipitação do efluente da descontaminação da madeira tratada, mas vários estudos já foram desenvolvidos com lodos de efluentes de galvanoplastia que possuem algumas características similares como a alta concentração de metais pesados. Alguns desses estudos relatam a utilização do lodo galvânico em diversas áreas como:

- a adição de lodo galvânico com cromo, como elemento restritivo, até 2 % na base de cimento não afetando as reações e os processos de clínquerização (Espinosa e Tenório, 2000);

- incorporação de lodos galvânicos em concentração até 23% com resíduos de vidro e feldspato visando a inertização dos metais pesados (Castanho e Ferreira, 2001);

- incorporação de lodo galvânico em misturas variadas de vidro e sílica pulverizada para obter um vidro silicato. Com a adição de 20 % de lodo foi encontrado o melhor resultado ao ataque hidrolítico (Silva e Castanho, 2004);

- utilização de lodo de Estação de Tratamento de Água em uma matriz argilosa com o objetivo de avaliar a possibilidade de utilização desse resíduo na indústria de cerâmica (Teixeira et al., 2004).

5.2.4.3. *Eletrorredução de Cu*

5.2.4.3.1 Otimização da eletrorredução

Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente com solução sintética de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, solução de CCA diluída e com os efluentes obtidos no processo piloto de descontaminação da madeira tratada com CCA. Foram utilizados 4 cátodos de $172,5 \text{ cm}^2$ em aço inoxidável (AISI 302) e 4 ânodos de aço inoxidável (AISI 302) perfurados (Fig. 4.16). Com a solução sintética de cobre foram utilizadas diferentes intensidades de corrente (1 a 10 A) com o objetivo de verificar a corrente mais adequada a ser utilizada para a remoção de Cu no tempo de 90 min (partindo dos estudos realizados no INRS). A Figura 5.17 apresenta a remoção de cobre para as diferentes intensidades de corrente. A remoção de cobre da solução acompanha o aumento da intensidade de corrente. Nas baixas intensidades de corrente (1,0 – 5,0 A), não se observou a formação de depósitos negros no eletrodo, porém em correntes mais elevadas (7,5 – 10 A), ocorreu a formação desses depósitos, além do aumento do potencial ao longo do teste. O aumento do potencial indica a ocorrência de passivação dos eletrodos, diminuindo sua eficiência. Apesar das intensidades de corrente elevadas acarretarem na deposição de impurezas nos eletrodos, as mesmas foram as que apresentaram melhores rendimentos de remoção de Cu.

A Tabela 5.18 apresenta a remoção percentual de Cu, nas intensidades de corrente estudadas para a solução sintética de 60 mg L^{-1} em íons Cu(II) . Em função dos resultados, selecionou-se a corrente de 5 A para dar continuidade aos demais testes, com solução de CCA diluída e com os efluentes da madeira tratada, por apresentar um percentual de remoção satisfatório sem a presença de depósitos negros nos eletrodos e sem aumento do potencial da célula.

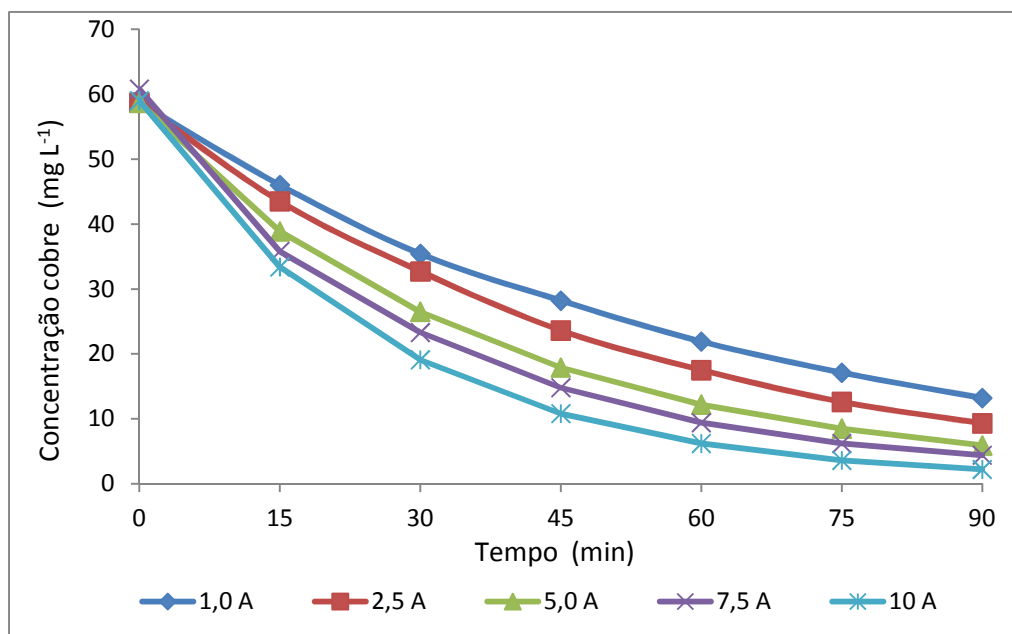


Figura 5.17. Remoção de cobre a 25 °C a partir da solução sintética de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por eletrorrecuperação em 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 A. $\text{pHi} = 1,8$; $[\text{Cu}]_i = 60 \text{ mg L}^{-1}$.

Após a escolha da corrente de 5 A, foram realizados testes, em triplicata, com solução sintética de íons cobre (60 mg Cu L^{-1}) a fim de verificar a repetitividade da remoção bem como os desvios ao longo dos testes. Os percentuais de remoção e os desvios estão apresentados na Tabela 5.19. Os percentuais de remoção permaneceram estáveis, apresentando um pequeno desvio, indicando que a intensidade de corrente escolhida está adequada para a condução dos demais testes.

Tabela 5.18. Percentual de remoção de Cu ao longo do teste de eletrorrecuperação, em diferentes intensidades de corrente, após 90 minutos. Solução sintética de 60 mg L^{-1} em Cu(II).

Intensidade de Corrente (A)	% Remoção Cu
1,0	78
2,5	84
5,0	90
7,5	93
10	96

Tabela 5.19. Percentual de remoção de Cu ao longo do teste de eletrorrecuperação, na intensidade de corrente de 5 A, após 90 minutos. Solução sintética de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Testes	% remoção
Teste 1	89
Teste 2	91
Teste 3	92
Média	91
Desvio Padrão	1,5

Os testes com a solução diluída de CCA também foram realizados com a intensidade de corrente de 5 A. A solução foi preparada a partir do preservante CCA Tipo C comercial diluído para que a concentração de Cu ficasse em aproximadamente 60 mg L^{-1} . O percentual de remoção de cobre foi de 94 % após 90 minutos, mesmo com um percentual de remoção elevado ($> 90\%$), observou-se, ao término do teste, a formação de depósitos negros nos eletrodos. Estes depósitos provavelmente devem-se à formação de Cu_3As (arsenieto de cobre), conforme relata Stern (2006), após análise de difração de raios-X para confirmar a presença de depósitos negros obtidos por deposição eletrolítica de cobre e arsênio em uma solução de ácido sulfúrico. Janin e colaboradores (2009b) também relatam a formação de depósitos negros quando se adicionou arsênio, mesmo em pequenas concentrações, em solução sintética contendo cobre e cromo, sugerindo que a matéria orgânica presente no efluente não é a origem dos depósitos negros. Ainda em relação à identificação dos depósitos negros, Njiki e colaboradores (2007) analisaram os referidos depósitos por XRD após a deposição de Cu por voltametria cíclica de uma solução em ácido sulfúrico contendo As e Cu e a análise revelou a presença de uma mistura de cobre metálico e arsenieto de cobre. Os mesmos autores monitoraram a formação do gás arsina durante o teste, não sendo detectado nas condições de trabalho. A concentração dos elementos Cr e As também foram monitoradas, obtendo-se uma variação de $88 \pm 13 \text{ mg L}^{-1}$ para Cr e de $70 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$ para As.

Os testes com os efluentes da descontaminação da madeira tratada foram realizados com efluentes em duas diferentes concentrações de cobre, uma baixa (62 mg L^{-1}) e outra mais elevada (166 mg L^{-1}). Ambos os testes apresentaram

percentuais de remoção de cobre de 91 % para o efluente com alta concentração e de 92 % para o efluente com baixa concentração, em 90 minutos. Embora não fossem observados depósitos negros, uma fina camada levemente avermelhada foi observada sobre os eletrodos nas duas concentrações estudadas (Fig. 5.19). As concentrações dos demais elementos (Cr e As) apresentaram pequenos desvios, cerca de 10 mg L⁻¹, como no teste anterior com a solução sintética de cobre.

A quantidade de carbono orgânico total também foi analisada nos efluentes da madeira tratada nas duas concentrações (62 e 166 mg L⁻¹). Os resultados evidenciam que a matéria orgânica não influencia na eletrorrecuperação de Cu, pois ao longo do teste, os valores de COT não sofreram variação significativa ao longo dos 90 minutos, ocorrendo uma leve diminuição. A Tabela 5.20 apresenta os resultados para COT nos efluentes antes e após a eletrorrecuperação de Cu.

Tabela 5.20. Valores de COT (mg L⁻¹), para os efluentes da madeira tratada antes e após a eletrorrecuperação de Cu em 5 A por 90 minutos.

Amostras	COT (mg L ⁻¹)	
	pré-eletrorrecuperação	pós-eletrorrecuperação
Alta concentração	971,4	942,4
Baixa concentração	554,1	553,7

Como a concentração de cobre ao final de todos os testes não atingiu os limites estipulados pela legislação (< 1 mg Cu L⁻¹) e as soluções utilizadas continham Cr e As, todas as soluções foram armazenadas para precipitação em equipamento *Jar Test* nas condições otimizadas (1180 mg Fe(III) L⁻¹; Ca(OH)₂; pH 7). Os percentuais de remoção atingidos foram de 100 % para As e Cr e de 99 % para Cu. Após o tratamento, todas as soluções foram caracterizadas e apresentaram características adequadas para descarte de acordo com os parâmetros da legislação (CONAMA 430/2011).



Figura 5.18. Eletrodo recoberto por Cu após eletrorrecuperação do efluente da madeira tratada com CCA em 5A por 90 min.

5.2.4.4. *Comparação entre as eletrorrecuperações realizadas na PUCRS e no INRS.*

Com o objetivo de conhecer os processos eletroquímicos estudados no Brasil e no Canadá no que se refere à eficiência de corrente e consumo energético, realizou-se uma comparação dos resultados obtidos para a eletrorrecuperação em 5 A, no tempo de 90 min, nos efluentes dos dois países. Nos estudos realizados no Canadá foram utilizados ânodos de Ti/IrO_2 e nos estudos realizados no Brasil foram utilizados ânodos de aço inoxidável. A Figura 5.19 apresenta a comparação entre as eletrodeposições de cobre nos dois efluentes. O efluente canadense tinha 105 mg Cu L^{-1} e o efluente brasileiro 166 mg L^{-1} .

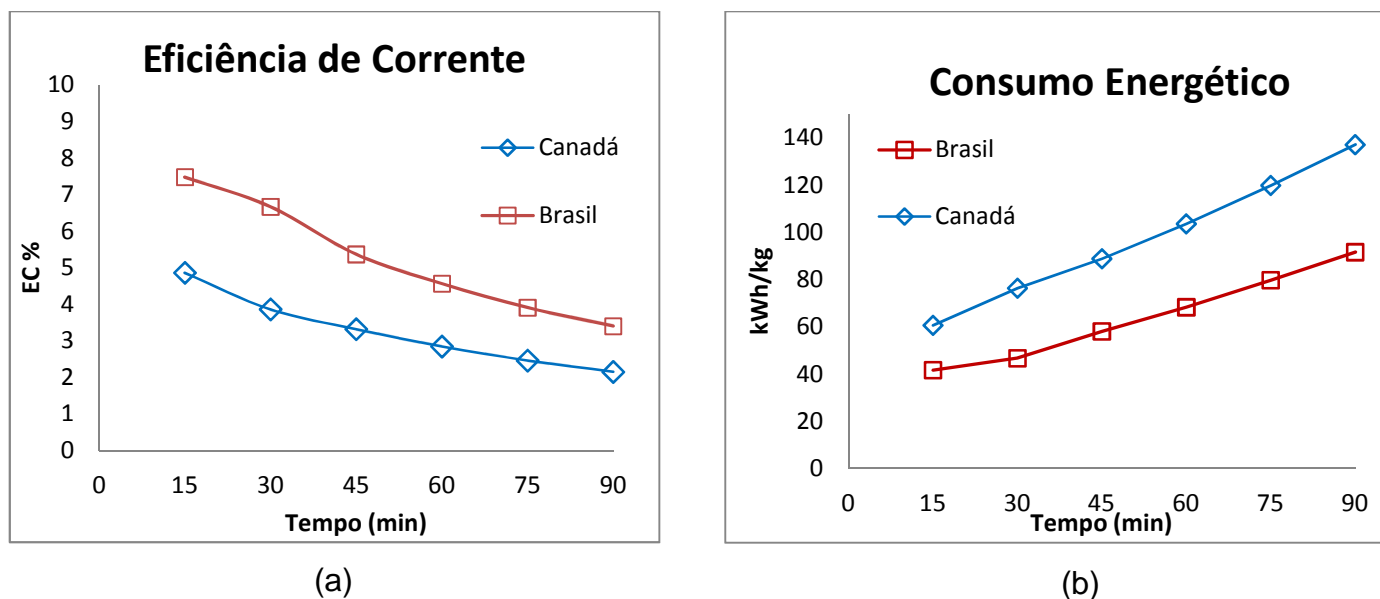


Figura 5.19. Eficiência de corrente (a) e consumo energético (b) durante 90 minutos na eletrorecuperação de Cu para os efluentes da madeira tratada do Brasil (PUCRS) e do Canadá (INRS).

Na Fig. 5.19 (a) observa-se que a eficiência de corrente durante a eletrorecuperação de cobre no efluente brasileiro é maior, variando de 7,5 % a 3,4 % durante os 90 minutos, já o efluente canadense teve uma variação de 4,9 % a 2,1 %. Esse comportamento pode estar associado a maior concentração de cobre no efluente brasileiro em relação ao canadense. Dini e Snyder (2010) quando estudaram a eletrorecuperação de cobre com diferentes soluções (sulfato de cobre e fluoborato de cobre), relataram que soluções de sulfato de cobre em baixas concentrações resultam em uma baixa eficiência catódica. A Figura 5.19 (b) apresenta a evolução do consumo energético ao longo dos 90 min. Os melhores resultados foram obtidos para o tratamento do efluente brasileiro obtendo-se um total de $91,6 \text{ kWh kg}^{-1}$, enquanto que para o efluente canadense foi de $137,1 \text{ kWh kg}^{-1}$. Portanto, a realização da eletrorecuperação com ânodos de aço inoxidável, além de resultar em uma melhor eficiência de corrente, menor consumo energético e remoções muito próximas a dos ânodos de Ti/IrO_2 , torna-se economicamente mais atrativa, pois os eletrodos de aço inoxidável são de menor custo que os eletrodos de titânio recobertos por óxido de irídio.

6. CONCLUSÕES

As considerações finais desse estudo em relação ao desenvolvimento dos testes realizados mostraram que:

- Descontaminação da madeira tratada

- A descontaminação ácida da madeira tratada com CCA mostrou ser eficiente em todos os processos estudados: piloto, contra-corrente e batelada;

- Não foi observada a formação de arsina (AsH_3) gás tóxico, após as 2 horas, período em que dura cada etapa de extração, durante o processo em batelada da descontaminação da madeira tratada;

- O processo em contra-corrente foi eficiente para as espécies de eucalipto brasileiro;

- A mudança de escala (aumento de 10 vezes) obteve percentuais de remoção acima de 90 % para As e Cu e acima de 75 % para cromo com baixos desvios padrão;

- A utilização das águas de lavagem reduz em cerca de 50 % a geração do efluente a ser tratado;

- Após o processo de descontaminação, a madeira tratada com CCA, tornou-se um resíduo não perigoso, classe II A – não inerte.

- Caracterização e tratamento do efluente proveniente da descontaminação da madeira tratada

- O efluente gerado no processo de descontaminação, tanto no Brasil como no Canadá, é um efluente complexo, devendo passar por um processo de tratamento, para atender os parâmetros da legislação ambiental;

- A caracterização do efluente é necessária para indicar o tratamento mais adequado para a remoção dos elementos e descarte apropriado.

- A remoção completa de Cr, Cu e As (> 99 %), ocorreu em pH = 7 utilizando soluções de Fe(III) 1180 mg L⁻¹ e solução de Ca(OH)₂ 100g L⁻¹, podendo ser utilizada tanto para espécies de madeira canadense como para espécies brasileiras;

- A utilização de polímeros auxiliares não é necessária para a remoção dos elementos do efluente;

- Foi possível também obter uma redução de aproximadamente 40 % da matéria orgânica após a precipitação;

- A utilização do Ca(OH)₂ apresenta vantagens em relação ao NaOH (menor custo e mais eficiente na remoção).

- Eletrorrecuperação de Cu

- As intensidades de corrente mais elevadas (5,0 a 10,0 A) apresentaram percentuais de remoção maiores que 90 %, evidenciando que o tratamento pode ser utilizado para os extratos lixiviados da madeira tratada com CCA;

- A eletrodeposição com ânodos de aço inoxidável em substituição aos de Ti/IrO₂ é economicamente mais atrativa, pois os eletrodos de aço inoxidável são de

menor custo que os eletrodos de titânio e apresentam maior eficiência de corrente e menor consumo energético.

- Recuperação de Cu e Cr por troca iônica

- Necessidade de otimização para o elemento Cr para obtenção de maiores percentuais de fixação. Os processos de eluição não foram satisfatórios;

- A fixação de Cu utilizando a resina Dowex M4195 foi eficiente (> 98 %) evidenciando a aplicabilidade para recuperação do metal. Durante a eluição recuperou-se cerca de 85 % de cobre.

Assim, o processo de descontaminação proposto com 3 etapas de extração a 75 °C, utilizando H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} como extrator e 3 etapas de lavagem com água a temperatura ambiente, demonstrou ser um método eficiente, podendo ser indicada a sua utilização em escala industrial. Os tratamentos propostos para os efluentes provenientes da madeira tratada de remoção total dos elementos por precipitação e de eletrorecuperação de cobre seguido da precipitação, foram satisfatórios, pois ao final dos processos obteve-se um efluente adequado para o descarte de acordo com os parâmetros da legislação brasileira. Finalmente, a descontaminação química da madeira tratada com CCA ao término de sua vida útil é uma alternativa para reduzir o impacto ambiental. Desse modo, a recuperação completa ou tratamento destes elementos tóxicos a partir dos resíduos de madeira torna-se necessária em termos de segurança ambiental e da saúde humana.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAF - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. Anuário estatístico da ABRAF 2012: ano base 2011. Brasília, 2012. 150 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Postes de Eucalipto Preservado para Redes de Distribuição de Energia Elétrica: NBR 16202. Rio de Janeiro, 2013. 57p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Projeto de Estruturas da Madeira. NBR 7190. Rio de Janeiro, 1997.107p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água - Determinação do pH. Método eletrométrico – Método de ensaio. NBR 9251. Rio de Janeiro, 1986. 4p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Classificação de Resíduos: NBR 10004, Rio de Janeiro, 2004. 71p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos: NBR 10005. Rio de Janeiro, 2004. 3p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos: NBR 10006. Rio de Janeiro, 2004. 3p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Águas – Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) – Método de refluxo aberto, refluxo fechado – Titulométrico e refluxo fechado – colorimétrico. Método de ensaio. NBR 10357. Rio de Janeiro, 1988.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Determinação de cromo hexavalente pelo método da difenilcarbazida: NBR 13738. Rio de Janeiro, 1996.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Água – Determinação da condutividade e da resistividade elétrica. NBR 14340. Rio de Janeiro, 1999.

ABPM - Associação Brasileira dos Preservadores de Madeira. Disponível em: <<http://www.abpm.com.br>>. Acesso em: 22 outubro 2013.

ALMEIDA, M.A.F.; Boaventura, R.A.R. Chromium precipitation from tanning spent liquors using industrial alkaline residues: a comparative study. **Waste Management**, v. 17, n. 4, p. 201-209, 1997.

APHA, A. P. H. A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th. ed. Washington, DC: APHA, 1999.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for copper. Syracuse: US Department of Commerce, 1999.

AWPA – AMERICAN WOOD PRESERVER'S ASSOCIATION. Standard for Waterborne Preservatives, AWPA P5-08. 2008.

AZEVEDO, F. A., Chasin, A.A.M. **Metais: gerenciamento de toxicidade.** São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.

BAERNTHALER, G.; Zischka, M.; Haraldsson, C.; Obernberger, I. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, p. 983-997, 2006.

BANEGAS, V., Moreno, J.L., García, C., León, G., Hernández, T. Composting anaerobic and aerobic sewage sludges using two proportions of sawdust. **Waste Manag.** v. 27, p. 1317–1327, 2007.

BERTOLO, R. A., Marcolan, L. N. O, Bourotte, C. L. M. Relações Água-Rocha e a Hidrogeoquímica do Cromo na Água Subterrânea de Poços de Monitoramento Multiníveis de Urânia, SP, Brasil. **Geol. USP**, v. 9, n. 2, p. 47-62, 2009.

BHATTACHARYA, P., S. Nordqvist and G. Jacks, Status of arsenic contamination in the soils around a former wood preservation facility at Konsterud, Kristinehamns Municipality, Varmlands County, Western Sweden. Proc. In: 5th Seminar on Hydrogeology and Environment Geochemistry, Norges Geologiske Undersokelse, Report 95.138, p. 70–72. 1995.

BLAIS, J. F. et al. Metals Precipitation from Effluents: Review. **Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management**, v.1, p. 135 – 149, 2008.

BRASIL. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Ministério

da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental – Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 28p, 2005.

BROOKS, C. S. Metal recovery from industrial wastes. **J. Met.**, v. 38, p. 50–57, 1986.

BORTOLUZZI, R. L. **Proposta de um sistema de automação para tratamento de madeiras pela administração de arseniato de cobre cromado com aquisição potenciométrica de dados**. Florianópolis. 2005. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Faculdade de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

BROOKINS, D.G. **Eh-pH Diagrams for Geochemistry**. New York: Springer-Verlag, 1987. 176 p.

BSI, B.S. 4072. Wood Preservation by Means of Copper/Chromium/Arsenic Compositions. Part 1: Specifications for Preservatives. British Standards Institution, London, 1987a.

BSI, B.S. 4072. Wood Preservation by Means of Copper/Chromium/Arsenic Compositions. Part 2: Methods for Timber Treatment. British Standards Institution, London, 1987b.

BULL, D.C.; The Chemistry of Chromated Copper Arsenate II; Preservative Wood Interactions. **Wood Science and Technology**, v. 34(6), p. 450-466, 2001.

CALDAS, B.S., Camara, C. A. P., Lobo, I. Comparação de Sistemas de Tratamento de Efluentes por Eletrocoagulação/Eletroflotação para Reuso da Água utilizando Eletrodos de Alumínio e de Ferro. XIX EAIC – Encontro Anual de Iniciação Científica 2010, UNICENTRO, Guarapuava – PR. Anais... Guarapuava, 2010.

CAMAROTA, M. C. Tratamento de Efluentes Líquidos. Escola de Química UFRJ – Notas de Aula Engenharia do Meio Ambiente, 2011, 72 p.

CASTANHO, S.R.H.M., FERREIRA, D.M. Incorporação de rejeitos sólidos galvânicos em vidros silicatos. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). 45^o **Congresso Brasileiro de Cerâmica**: 2001, Florianópolis. Anais... Florianópolis, 2001.

CHANG, F.C.; Wang, Y.N.; Chen, P.J.; Ko, C.H. Factors affecting chelating extraction of Cr, Cu, and As from CCA-treated wood. **J. Environ. Manag.** v. 122, p.42–46, 2013.

CHANTAI, S.; Suwamat, N.; Ruangviriyachai, C.; Danvirutai, P. Speciation Analysis of Arsenic (III), Arsenic (V) and Total Arsenic by Continuous Flow HG-AAS in Thai Fruit Wines and Distilled Spirits. **Asean Food Journal**, v.14 (3), p. 181-196, 2007.

CHOONG, Thomas S.Y.; T.G. Chuaha; Y. Robiaha, F.L.; Koaya, G.; Aznib, I.; Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview. **Desalination**, v. 217, p. 139–166, 2007.

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

CONAMA - Resolução n. 430 de 13 de maio de 2011, Dispõe sobre a Classificação dos Corpos de Água e Padrões de Lançamento de Efluentes, complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União. Brasília. 2011.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. **Electrochim. Acta**, v. 39, p. 1857-1862, 1994.

CONDUTIVIDADE. Cetesb, 2012. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/agua/aguas-superficiais/aguas->

interiores/variaveis/aguas/variaveis_quimicas/conductividade.pdf>. Acesso em: 15 maio 2012.

CONSEMA Resolução n. 128 de 24 de novembro de 2006, Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <www.sema.rs.gov.br>. Acesso em: 14.10.2012.

COSTA, P.H.B. Transferência de Massa em Reator Eletroquímico de Carbono Vítreo Retículo. São Carlos. 2010. 84 p. Mestrado (Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

COOPER, P.A., JEREMIC, D., TAYLOR, J.L. Residual CCA levels in CCA-treated poles removed from service, **Forest Products J.** v.51, p. 58–62, 2001.

DABROWSKI, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P., Robens, E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. **Chemosphere.** v.56 (2), p. 91–106, 2004.

DE GUARDIA, A., Petiot, C., Rogeau, S. Influence of aeration rates and biodegradability fractionation on composting kinetics. **Waste Manag.** v.28, p. 73–84, 2007.

DEUTSCH, W. J. **Groundwater Geochemistry: fundamentals and applications to contamination.** Boca Raton, Fla: Lewis Publishers, 1997, 221 p.

DIGNAC, M. F.; Ginestet, P.; Ryback, D.; Bruchet, A.; Urbain, V.; Scribe, P. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: Nature of residual organic matter. **Water Research. Elsevier Science.** v. 34, n. 17, p. 4185-4194, 2000.

DINI, J.W.; SNYDER, D.D. Electrodeposition of Copper. In: **Modern Electroplating**, 50th Ed., John Wiley & Sons, Inc , USA, 2010, part F, p. 33-78

EPA - US Environmental Protection Agency, Arsenic Treatment Technology Evaluation Handbook for Small Systems. Office of Water (4606M). 2003. 125 p.

EPA, 1994a. Method 200.8 - Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma – mass spectrometry, Revision 5.4, Environmental monitoring systems laboratory office of research and development. US Environmental Protection Agency, Cincinnati Ohio. 1994.

EPA, 1994b. Method 6020 - Instrumento espectrómetro de massa com fonte indutiva de plasma (ICP-MS) aplicado na determinação de concentrações de sub- $\mu\text{g/L}$ de elementos em amostras de água, esgotos ou digestões. US Environmental Protection Agency, Cincinnati Ohio. 1994.

EPA, HQ-OPP-2003-0250-0004. CCA Product Chemistry - Manufacturing Processes. Disponível em:

<<http://pi.ace.orst.edu/search/getDocketDocument.s?document=EPA-HQ-OPP-2003-0250-0004>>. Acesso em: 30 setembro 2013.

DUTRA, A. J. B.; LEMOS, F. A. Recuperação de Metais de Efluentes de Cianídricos de Mineração de Ouro com Catodos de Aço Inoxidável AISI 304 e Titânio. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.** v. 8, n. 3, p. 191-196, jul-set. 2011.

ESPINOSA, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. **Resource, Conservation and Recycling**, v. 31, p. 71-82, 2000.

FERRARINI, F S. **Estabelecimento de Metodologias para Análise e Disposição de Resíduos de Madeiras Tratadas com Arseniato de Cobre Cromatado**. Porto

Alegre. 2010. Doutorado (Proposta de Tese). Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

FERRARINI, F S. **Estabelecimento de Metodologia para Remoção de Cobre, Cromo e Arsênio de Resíduos de Postes de Madeiras Tratadas com Arseniato de Cobre Cromatado – CCA**. Porto Alegre. 2011. Doutorado (Qualificação). Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

FERRARINI, F S. **Estabelecimento de Metodologias para Remoção de Cobre, Cromo e Arsênio de Resíduos de Madeira Tratada com Arseniato de Cobre Cromatado (CCA)**. Porto Alegre. 2012. Doutorado (Tese). Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

FERRARINI, F.S. et al., Classificação de Resíduos de Madeira Tratada com Preservativos à Base de Arseniato de Cobre Cromatado E de Boro/Flúor. **Quim. Nova**, v. 35, n. 9, p. 1767-1771, 2012.

FIDELIS, C.H.V.; Donate, P. M.; Andrade, A. R.; Eletroxidação do Etanol em Eletrodos de Ti/IrO₂. **Quim. Nova**. v. 24, n.1, p. 43-46, 2001.

FLORIAN, A. Preservativos de madeira e suas características. **Remade**. Ed. nº127, 2011.

FLORIDO, P. Avaliação de tecnologias visando ao reuso de efluentes. CENPES – Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello. **Efluentes Hídricos: Resultados em P&D**, v.2, 2004.

GALRÃO, D. S. **Preservação de efluentes para análise de Carbono orgânico dissolvido**. Campinas. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Faculdade de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Campinas, Brasil..

GENDA, A. "Coagulação" – PETROBRÁS / REDUC – Rio de Janeiro 1991.

GINÉ-ROSIAS, M.F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Piracicaba: CENA, 1998, v.3, 148p.

GREENBERG, A. E., Clasceri, L. S., Eaton, A. D. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Method 3910 B. APHA – American Public Health Association, American Waterworks Association and Water Pollution Control Federation, Washington DC, 1992.

GRINSTEAD, R. R. Selective sorption of copper, nickel, cobalt and other transition metal ions from sulfuric acid solutions with the chelating ion exchange resin XFS 4195. **Hydrometallurgy**, v.12, n.3, p. 387-400. 1984.

GUERTIN, J., Avakian, C.P., Jacobs, J.A. **Chromium(VI) Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 784 p.

GUIMARÃES, J. R. **Determinação e especiação de carbono inorgânico em águas naturais e atmosfera por análise em fluxo**. Campinas. 1995. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

HAYES, P. C. **Process selection in extractive metallurgy**, Australia: Hayes Publishing, 1985. 406 p.

HENNEBRUDER, K.; Wennrich, R.; Mattusch, J.; Stark; H. J.; Engewald, W. Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS. **Talanta**, v. 63, p. 309-316, 2004.

HELSEN, L.; Van den Bulck, E.; Van den Broeck, K. Vandecasteele, C. **Waste Management**, v. 17, n. 1, p. 79-86, 1997.

HELSEN, L.; Van den Bulck, L. Review of disposal technologies for chromated copper arsenate (CCA) treated wood waste, with detailed analyses of thermo chemical conversion processes. **Environ. Pollution**, v.134, p. 301-314, 2005.

HINGSTON, J.A.; Collins, C.D.; Murphy, R. J.; Lester, J. N. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. **Environmental Pollution**, v. 111, p.53-66, 2001.

HUNSOM, M.; Pruksathorn, K.; Damronglerd, S.; Vergnes, H.; Duverneuil, P. Electrochemical treatment of heavy metals (Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ni^{2+}) from industrial effluent and modeling of copper reduction. **Water Research**. V. 39, p. 610–616, 2005.

ISO 17294. Water quality, application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). 2005.

JANIN, A. et al., (b) Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. **Hydrometallurgy**, v.96, p.318–326, 2009.

JANIN, A. et al., (c) Selective recovery of Cr and Cu in leachate from chromated copper arsenate treated wood using chelating and acidic ion exchange resins, **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p.1099–1105, 2009.

JANIN, A. et al., (a) Application of a CCA-treated wood waste decontamination process to other copper-based preservative-treated wood after disposal. **Journal of Hazardous Materials**, v.186, p. 1880–1887, 2011.

JANIN, A. et al., CCA -Treated Wood Waste Remediation Process Optimization with Successive Recirculation Loops Study. **J. Environ. Eng.**, v. 138, p. 200-207, 2011.

JANIN, A. et al., (a) Counter-current acid leaching process for copper azole treated wood waste. **Environmental Technology**. v. 33, n. 18, p. 2111–2118, 2012.

JANIN, A. et. al., (b) Design and performance of a pilot-scale equipment for CCA-treated wood remediation. **Separation and Purification Technology**, v. 85, p. 90–95, 2012.

JANSSEN, L. J. J.; Koene, L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection, **Chem. Eng. J.**, v. 85, p. 137–146, 2002.

JEKEL, M.; Amy, G.L. Chapter 11: Arsenic removal during drinking water treatment. **Interface Science and Technology**. v.10, p.193–206, 2006.

JONES, K.C., Pyper, R.A.. Copper recovery from acidic leach liquors by continuous ion-exchange and electrowinning. **Journal of Metals**. v. 4, p. 19-25. 1979.

KARTINEN, E.O. and Martin, C.J. An overview of arsenic removal processes, **Desalination**, v.103, p.79–88, 1995.

KAUER, F. AAS Princípios e Instrumentação. Shimadzu do Brasil, 2008.

KHAN, B.I., H.M. Solo-Gabriele, T.G. Townsend, and Y. Cai. Release of arsenic to the environment from CCA treated wood. Leaching and speciation during service. **Environ. Sci. Technol**, v. 40, p.988-993, 2006.

KORSHIN, G. V.; Li, C.-W.; Benjamin, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through uv spectroscopy: A consistent theory. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1787–1795, 1997.

KRUG, F. J.; et al. Espectrometria de Absorção Atômica. CENA-USP, Piracicaba, 2001. 41 p.

KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. Mechanism of volatile hydride formation and their atomization in hydride generation atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 21. P. 1401-1408. 2005.

KURNIAWAN, T.A.; Chana, G.Y.S.; Loa, W. H., Babel, S. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chem. Eng. J.**, v. 118, p. 83–98, 2006.

LANZA M. R.V.; Bertazzoli, R., Selection of a Commercial Anode Oxide Coating for Electro-oxidation of Cyanide, **Journal of Brazilian Chemical Society**, v.13, n.3, p. 345-351, 2002 b.

LARA, M. A. M. **Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados**. Granada. 2008. Tesis Doctoral. Programa de Doctorado em Ciencia y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Granada, Espanha.

LIBÂNIO, M. et al. " Avaliação do Modelo de Argaman & Kaufman na estimativa do desempenho de unidades de floculação aplicadas ao Tratamento das Águas de Abastecimento" – ABES - Rio de Janeiro – Abril / Junho 1996.

LIMA, G. J. A. **Uso de Polímero Natural do Quiabo Como Auxiliar de Floculação e Filtração em Tratamento de Água e Esgoto**. Rio de Janeiro. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente). Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Brasil.

LOMBARDI, L. R. **Análise da Qualidade de Moirões de Eucalipto Tratados Comercializados em Três Municípios do Sul do Estado do Espírito Santo.**

Jerônimo Monteiro. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Departamento de Engenharia Florestal), Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil.

LUCACI, F.I. **Electrochemical methods for recovery of copper from waste waters and solid wastes.** Cluj-Napoca. 2011. PhD. Thesis (Faculty of Chemistry and Chemical Engineering). Babeș-Bolyai” University Cluj–Napoca.

MA, H.W., Hung, M.L., Chen, P.C. A systemic health risk assessment for the chromium cycle in Taiwan, **Environ. Int.** v. 33 (2), p. 206–218, 2007.

MACHADO, N. R.C. F.; BIGATÃO, D. M. M. M. Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de xisto retortado na remoção de arsênio em águas contaminadas. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p. 1108-1114, 2007.

MAGALHÃES, M. C. F. Arsenic. An environmental problem limited by solubility. **Pure Appl. Chem.**, v. 74, n. 10, p. 1843–1850, 2002.

MANNING, J.T.; Grow, W. R. Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry. **The Chemical Educator**. v. 2 , n.1, 1997.

MEUNIER, N.; Drogui, P.; Montane, C.; Hausler, R.; Mercier, G.; Blais, J. F. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. **J. Hazard.Mater.**, v.137(1), p. 581–590, 2006.

MEADOR, J.P. The interaction of pH, dissolved organic carbon, and total copper in the determination of ionic copper and toxicity. **Aquatic Toxicology**. v.19 (1), p. 13–31, 1991.

MIRBAGHERI, S. A.; Hosseini, S. N. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. **Desalination**, v. 171(1), p. 85–93, 2004.

MIZUTANI, S.; Muragishi, H.; Kanjo, Y.; Hasegawa, H. Generation Characteristics of arsine during metal recovery by acid from lead smelter dust. In: **Crete 2012. 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management: 2012**, Chania. Anais... Chania: Crete 2012.

MORRIS, P.I.; Wang, J. Wood Preservation in Canada, FPInnovations/Canadian Wood Council, 2006. Disponível em: <<http://www.Durable-Wood.com>>. Acesso em: 27 novembro 2012.

NAJM, I. M.; Patania, N. L.; Jacangelo, J. G.; Krasner, S. W. Evaluation surrogates for disinfection by products. **JAWWA**, p. 98-106, 1994.

NJIKI, C-P. N.; Alonzo, V.; Bartak, D.; Ngameni, E.; Darchen, A. Electrolytic arsenic removal for recycling of washing solutions in a remediation process of CCA-treated wood. **Science of the Total Environment**, v. 384, p. 48–54, 2007.

PANÃO, A.S.I. **Remoção de Cobre de Lixívias Sulfúricas por Cementação**. Lisboa. 2007. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

OLIVEIRA, R. M. 2009. **Utilização de técnicas de caracterização de superfícies de madeiras tratadas termicamente**. São Carlos. 2009. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, Brasil.

PAVANELLI, G. 2001. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada**.

São Carlos. 2001. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil.

PIRES, M. 2003. Otimização de processos de tratamento e retratamento de postes de madeira utilizados em linhas de transmissão de eletricidade - Fase II (2004-2006). Projeto de Pesquisa, PUCRS/AES Sul, 182p.

PIZZI, A. The chemistry and kinetic behaviour of Cu-Cr-As/B wood preservatives, Part 4: Fixation of CCA to wood. **J. Polym. Science, Chem. Ed.**, v. 20, p.739-764, 1982.

PLETCHER D.; Walsh, F C. **Industrial Electrochemistry**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1993. 2 ed. 639 p.

PONTE, M. J. J. S. **Estudo da remoção do íon cobre de solução aquosa diluída em eletrodos de leito particulado**. São Carlos, 1998. 216p. Tese de Doutorado (Faculdade de Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

PONTIUS F.W., Brown K.G., Chen, C.J. Health implications of arsenic in drinking water. **J.Am. Water Works Ass.**, v.86, n.9, p.52-63, 1994 apud VIRARAGHAVAN et al., 1999.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. Houston: National Association of Corrosion Engineers. 1974. 644 p.

QUIRINO, W.F. Valorização energética de resíduos contaminados por pirólise em estágios. **LPF/IBAMA**, 2005. Disponível em: < [http:// www.ibama.gov.br/lpf](http://www.ibama.gov.br/lpf)>. Acesso em: 23 setembro 2013.

READ, D. Report on Copper, Chromium and Arsenic (CCA) Treated Timber. Environmental Risk Management Authority (ERMA). New Zealand, 2003. ISBN 0-478-21521-5

REFERÊNCIA, Produtos de Madeira. Sustentabilidade da Madeira: Madeira tratada garante uso sustentável da madeira na construção civil. Curitiba: n.11, ano III, set. 2011.

RÈGLEMENT SUR LA QUANTITÉ ET LA QUALITÉ DES EAUX USÉES. Règlement R.V.Q. 416. Ville de Québec. 2004.

REMADE - Revista da Madeira. A Madeira de Eucalipto para Postes. São Paulo: n. 59, set. 2001.

REMOUNDAKI, E., Hatzikioseyan, A., Tsezos, M. A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium-containing wastewater. **J. Chem. Technol. Biotechnol.** v.82, p. 802, 2007.

ROCCA, Alfredo C. C. **Resíduos sólidos industriais**, São Paulo: CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1993. 2. ed., 234 p.

RODRIGUES, M.A.S.; Dalla Costa, R.F. ; Bernardes, A.M.; Zoppas, J. F. Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by electro dialysis. **Electrochimica Acta.** v. 47, p. 753–758, 2001.

ROSATO, L., Harris, G. B., Stanley, R.W.. Separation of nickel from cobalt in sulphate medium by ion exchange. **Hydrometallurgy.** v.13, p. 33-44. 1984.

SADHRA, S.S., Wheatley, A.D., Cross, H.J. Dietary exposure to copper in the European Union and its assessment for EU regulatory risk assessment. **Sci. Total Environ.**, v. 374 (2–3), p. 223–234, 2007.

SANDERS, J.G., Reidel, G.F. Control of trace element toxicity by phytoplankton. In: Saunders, J.A., Kosak-Channing, L., Conn, E.E. (Eds.), *Phytochemical Effects of Environmental Compounds*. **Plenum Press**. p. 131 -149, 1987.

SANTOS, Fernanda A. dos. **Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais e sua aplicação no tratamento de efluentes industriais**. Porto Alegre. 2011. Anteprojeto (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SANTOS, Hélio R. **Coagulação/precipitação de efluentes de reator anaeróbio de leite expandido e de sistema de lodo ativado precedido de reator UASB, com remoção de partículas por sedimentação ou flotação**. São Carlos. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, Brasil.

SANTOS, E.J., Herrmann, A. B., Olkuszewski, J. L., Saint’Pierre, T. D., Curtius, A. J. Determination of Trace Metals in Electrolytic Copper by ICP OES and ICP-MS. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v.48, n. 5, p. 681-687, 2005.

SCHLESINGER, M.; Paunovic, M. **Modern Electroplating Electrochemical Society Series**. Chapter 2. John Wiley & Sons, 2010. 736 p. ISBN 978-0-470-16778-6.

SCHULTZ, D.R.; Ponte, M. J. J. S.; Ponte, H. A. Recuperação de Chumbo, Cobre e Níquel de Efluentes Industriais utilizando Reator de Leito Particulado. **Ecotecnológica**: 2003, Curitiba.

SCHWARTZ, M. Deposition from aqueous solutions: an overview, In: **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings—Science, Technology and Applications**, William Andrew Publishing, Noyes, 1994, 506p.

SHARP, B.L. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Nebulizers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 3, p. 613-652, 1988.

SILVA, A. I. F.; Afonso, J. C. A. Avaliação do efeito da concentração de carbonato na eletrodeposição de cobre sobre discos de aço-carbono. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1843-1850, 2008.

SILVA A.C.; CASTANHO S.R.H.M. Silicato glasses obtained from fine sílica powder modified with galvanic waste addition. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.348, p. 211-217, 2004.

SILVA, T. S. **Estudo de Tratabilidade Físico-Química com uso de Taninos Vegetais em Água de Abastecimento e de Esgoto**. Rio de Janeiro. 1999. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública), Fundação Oswaldo Cruz- Escola Nacional de Saúde Pública, Brasil.

SILVA, A. P. **Eletrodeposição de cobre em eletrodo de leito fluidizado**. São Carlos. 1996. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de São Carlos, Brasil.

SMEDLEY, P.L.; Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 517-568, 2002.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp & paper technologists**. 2 ed., 1994. P. 419. ISBN 10: 0969462816.

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

SPINELLI, V.A. **Quitosana: Polieletrólito natural para o tratamento de água potável**. Florianópolis. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil.

STERN, H.A.G. **Electrolytic remediation of chromated copper arsenate wastes**. Ph.D.thesis, Boston. 2006. Massachusetts Institut of Technology, Boston, MA, EUA.

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

TAKENO, N. Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report nº 419, 2005. Disponível em:<http://www.fssm.ucam.ac.ma/biblioadmin/opac_css/chimie/Atlas_Eh-pH_diagrams.pdf>. Acesso em: 18 setembro 2013.

TEIXEIRA, S.R; Aléssio, P.; Santos, G.T.A; Dias, F.C. Influência da data da coleta do lodo de ETA incorporado em massas cerâmicas nas suas propriedades tecnológicas. In: **48º Congresso Brasileiro e Encontro Anual de Cerâmica: 2004**, Campinas. Anais... Campinas: CBC, 2004.

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

TOWNSEND, T.; Dubey, B.; Tolaymat, T.; Solo-Gabriele, H. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. **J. Environ. Manage.** v. 75 (2), p. 105–113, 2005.

TW Brazil. Características e Recomendações de CCA para Impregnação de Madeira em Autoclave, 2008. Disponível em: <<http://www.twbrazil.com.br/artigos.php>>. Acesso em: 24 setembro 2013.

VANDECASTEELE, C.; Block, C.B. **Modern methods for trace element determination.** Chichester (UK): J. Wiley, 1995. 330 p.

VAZ, L. G. L.; Klen, M. R. F.; Veit, M.; T.; Silva, E. A.; T. A.; Bergamasco, R. Avaliação da Eficiência de Diferentes Agentes Coagulantes na Remoção de Cor e Turbidez em Efluente de Galvanoplastia. **Ecl.Quím.** v. 35, n. 4, p. 45–54, 2010.

VIADERO, R. C.; Wei, X. C.; Buzby, K.M. Characterization and dewatering evaluation of acid mine drainage sludge from ammonia neutralization. **Environ. Eng. Sci.** V. 23(4), p. 734–743, 2006.

VIDOR, F. L. R. **Avaliação da vida útil de postes de madeira de eucalipto em serviço em redes de distribuição de energia elétrica.** Porto Alegre. 2011. 130p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

VILLA, A.T. **Avaliação Ambiental de Qualidade da água do lago do Parque Barigüi: potencial de poluição orgânica.** Curitiba. 2005. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Brasil.

WALSH, F. C. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. **Pure Appl. Chem.**, v.73 (12), p. 1819–1837, 2001.

WHO – World Health Organization. Copper. Geneva: WHO, 1998. (Environmental Health Criteria 200).

ZAGURY, G.J.; Dobran, S.; Estrela, S.; Deschênes, L. Inorganic Arsenic Speciation in Soil and Groundwater Near in-service Chromated Copper Arsenate–Treated Wood Poles. **Environ. Toxicol. Chem.**, v. 27, n.4, p. 799–807, 2008.

ZOSKI, C. **Handobook of Eletrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. 934 p.