



“TEN YEARS WORKING TOGETHER FOR A SUSTAINABLE FUTURE”

## **Estudo da Imobilização de Elementos Tóxicos Presentes nas Cinzas de Carvão por meio do Tratamento com Agentes Imobilizadores**

CAMPELLO, F. A.<sup>a\*</sup>, IZIDORO, J. C.<sup>a</sup>, GHILHEN, S. N.<sup>a</sup>, FUNGARO D. A.<sup>a</sup>

*a. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000*

*\*fcampello@ipen.br*

### **Resumo**

A capacidade de imobilização de elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão usando orgânosilano (OS) e surfactante (SF) como agentes imobilizadores foi determinada por experimentos em batelada. As cinzas de carvão utilizadas no estudo foram coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada na cidade de Figueira, Estado do Paraná. Primeiramente, a influência da relação massa de cinzas/volume de água na concentração dos elementos nos lixiviados foi avaliada. Posteriormente, as capacidades de imobilização de elementos tóxicos usando os diferentes agentes imobilizadores, o pH e a condutividade dos lixiviados foram determinados. Observou-se uma significativa redução da concentração dos elementos para todas as amostras de lixiviados das cinzas tratadas com OS. As reduções de concentração usando OS foram de 89%, 77%, 42% e 11% para Cr, Mo, As e Se, respectivamente. No ensaio das cinzas tratadas com SF, a redução de concentração nos lixiviados estava acima de 60% para todos os elementos. Esses resultados mostram que tanto o orgânosilano, como o surfactante podem ser usados como agentes imobilizadores para retenção de elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão.

*Palavras-chave: cinzas de carvão, agentes imobilizadores de metais, orgânosilano, surfactante.*

### **1. Introdução**

O carvão mineral é umas das maiores fontes de energia não renovável disponível no mundo. No Brasil, na região do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná estão localizadas as maiores reservas de carvão do país com 28,8 bilhões, 3,4 bilhões e 100 milhões de toneladas, respectivamente (Fungaro et al., 2009).

As usinas termelétricas do Brasil produzem cerca de 4 milhões de toneladas de resíduos provenientes da combustão do carvão por ano, das quais entre 65-85% são cinzas leves e de 15-35% são cinzas de fundo (Fungaro et al., 2009).

Os resíduos gerados após a combustão do carvão podem ser tóxicos e perigosos, por isso, devem ser estudados de modo que se possa avaliar o seu potencial de aplicação e/ou disposição adequada.

As usinas termelétricas a carvão do Brasil geralmente dispõem seus resíduos em aterros localizados no

seu entorno (Silva, 2012). Entretanto, a maioria desses aterros não foram preparados previamente para essa finalidade, fazendo com que potenciais contaminantes das cinzas entrem em contato com o solo, águas superficiais e subterrâneas e a biota.

A Usina Termelétrica de Figueira, localizada na cidade de Figueira, estado do Paraná, é a usina térmica brasileira que gera resíduos com as maiores concentrações de contaminantes como, por exemplo, os metais chumbo e manganês (Izidoro, 2013). Esses elementos podem lixiviar e contaminar solo e água, como dito anteriormente.

A planta de Figueira possui um sistema de disposição de cinzas com camadas de calcário e argila na base de seu aterro visando a mitigação dos eventuais impactos de seus resíduos. Porém, conforme estudos de Lange (2012), o solo de Figueira possui elementos tóxicos provenientes das cinzas, mostrando que a técnica de disposição adotada não é suficiente para evitar contaminação.

Como forma de estabilizar os elementos tóxicos presentes nas cinzas, compostos inorgânicos, substratos orgânicos (como por exemplo os polímeros sintéticos), compostos bioquímicos (biofilmes) e surfactantes podem ser utilizados (Daniels *et al.*, 2009a).

Estudos recentes mostraram que a utilização de compostos orgânicos que contem silício como parte integral da molécula, os chamados compostos de organossilano, podem ser misturados com as cinzas de carvão e formar um nanocompósito com superfície hidrofóbica, que possui a propriedade de reduzir a condutividade hidráulica e consequentemente a capacidade de infiltração de elementos tóxicos (Daniels, *et al.*, 2009a; Daniels, *et al.*, 2009b).

O objetivo do presente estudo foi estudar a imobilização dos principais elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão por meio do tratamento com agentes imobilizadores visando reduzir os possíveis impactos ambientais resultantes de sua disposição inadequada.

## **2. Materiais e Métodos**

### *2.1. Amostras de cinzas de carvão*

O resíduo escolhido para o presente estudo foi as cinzas volante retida no filtro de mangas da Usina Termelétrica de Figueira. Esse material foi escolhido pelo fato de ser gerado em maior quantidade quando comparada aos outros tipos de resíduos (cinzas de fundo e cinza leve do ciclone). As cinzas foram coletadas no bocal de saída do filtro de mangas sem nenhum tratamento prévio.

### *2.2. Influência da relação massa de cinzas/volume de água no ensaio de lixiviação*

A metodologia do ensaio de lixiviação utilizada foi descrita por Daniels *et al.* (2009b). Uma massa de 2,5 g de cinzas não tratada (CNT) foi misturada com água deionizada em diferentes proporções, conforme mostrado na TABELA 1. As amostras foram agitadas manualmente e colocadas em repouso por 24 h. Após, foram filtradas com papel de filtro Nalgon (0,45 micrômetro) e as soluções remanescentes foram acidificadas com HNO<sub>3</sub> concentrado até atingir pH 2 e submetidos à análise de espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES – Spectro, Modelo Arcos) para a determinação dos elementos Al, Cr, Zn, Mo, As, Cd, Pb e Se.

Tabela 1 - Proporções de cinzas não tratada e água

<b>Amostra</b>	<b>Massa de cinzas (g):Volume de água (mL)</b>	<b>Relação cinzas:água</b>
CNT-1	2,5:25	1:10
CNT-2	2,5:50	1:20
CNT-3	2,5:75	1:30
CNT-4	2,5:100	1:40
CNT-5	2,5:125	1:50

### 2.3. Tratamento da cinza com orgânosilano

Diferentes soluções com concentrações variadas de orgânosilano (OS) foram preparadas e utilizadas para o tratamento das cinzas. O orgânosilano (OS) utilizado foi o etoxitrimetilsilano ( $C_5H_{14}OSi$ ; M.M. = 118,25 g/mol) da Merck (FIG. 1).

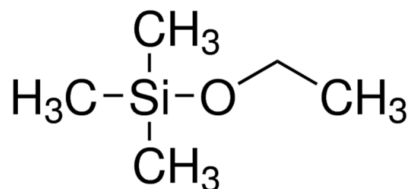


Figura 1- Estrutura química do etoxitrimetilsilano

As soluções preparadas seguiram a proporção de 1:10, 1:100 e 1:1000 (v/v) de OS e água conforme metodologia de Daniels *et al.* (2009b). As cinzas foram tratadas com as soluções de OS para obtenção de consistência pastosa na proporção 5 g de cinza para 10 mL de solução de OS e nomeadas como CTOS-1, CTOS-2 e CTOS-3 (TAB. 2). As amostras de cinzas tratadas foram deixadas para secar em temperatura ambiente.

Tabela 2 – Proporções de cinzas tratada com OS e água

<b>Amostra</b>	<b>Relação OS:água<sup>(1)</sup></b>
CTOS-1	1:10
CTOS-2	1:100
CTOS-3	1:1000

(1) volume/volume

No ensaio de lixiviação, água deionizada foi misturada com 2,5 g de cada amostra seca de cinza tratada com OS (CTOS-1, CTOS-2 e CTOS-3) usando a proporção de água definida anteriormente (1:10 (m/v) – Item 3.1). As três amostras foram agitadas manualmente e colocadas em repouso por 24 h. Posteriormente foram filtradas com papel de filtro Nalgon e as soluções remanescentes, após ajuste de pH 2, foram submetidas à análise com ICP-OES para a determinação dos elementos Cr, Mo, As e Se.

#### 2.4. Tratamento da cinza com surfactante (SF)

Diferentes soluções com concentrações variadas do surfactante (SF) brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ; M.M. = 364,45 g/mol) da Merck foram preparadas e utilizadas para o tratamento das cinzas. A estrutura química do surfactante usado pode ser observada na FIG. 2.

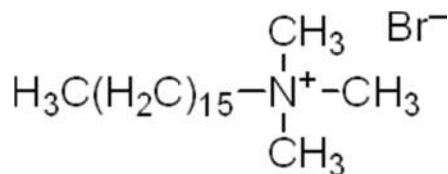


Figura 2 - Estrutura química do Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br)

Primeiramente, foi preparada uma solução de HDTMA-Br na concentração de  $1,8 \text{ mol L}^{-1}$ . A seguir, a solução de HDTMA-Br foi diluída na proporção de 1:10, 1:100 e 1:1000 (v/v) de SF e água para a comparação com o ôgânosilano.

O tratamento das cinzas com SF e o ensaio de lixiviação seguiram o procedimento descrito no item 2.3. As cinzas tratadas foram nomeadas como CTSF-1, CTSF -2 e CTSF -3 (TAB. 3).

Tabela 3 – Proporções de cinza tratada com SF e água

Amostra	Relação SF:água <sup>(1)</sup>
CTSF -1	1:10
CTSF -2	1:100
CTSF -3	1:1000

(1) volume/volume

#### 2.5. Determinação de pH e condutividade

Uma alíquota de 40 mL de amostra dos lixiviados de cada amostra de cinzas tratadas foi homogeneizada manualmente e o pH (MS Tecnoyon – Mod. MPA 210 / TPS – Mod. WP – 81 e Orion – Mod.420A) e a condutividade (Bel Engineering - Mod. W12D e Orion – Mod.150) foram determinados.

### 3. Resultados

#### 3.1. Avaliação da influência da relação massa de cinzas/volume de água

Este teste preliminar foi realizado para verificar se a quantidade de água causaria uma influência significativa nos ensaios de lixiviação das cinzas de carvão. A TABELA 4 mostra os resultados das análises de lixiviação das cinco amostras de cinzas não tratadas usando diferentes volumes de água para uma dada quantidade de cinza. Os elementos químicos foram escolhidos por apresentarem teores mais elevados nas amostras de Figueira conforme estudo de Depoi *et al.* (2008).

Tabela 4 – Concentração dos elementos químicos no lixiviado das cinzas não tratadas

Elementos	$C_{\text{lixiviado não-tratado}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$				
	CNT-1	CNT-2	CNT-3	CNT-4	CNT-5
	(1:10)	(1:20)	(1:30)	(1:40)	(1:50)
<b>Cr</b>	0,235±0,004	0,127±0,002	0,107±0,006	0,084±0,001	0,073±0,002
<b>Zn</b>	0,0237±0,0004	0,0147±0,0003	0,0106±0,0006	0,0315±0,0004	0,072±0,001
<b>Mo</b>	1,16±0,01	0,583±0,005	0,45±0,01	0,03412±0,0002	0,287±0,003
<b>As</b>	1,53±0,05	1,40±0,07	1,2±0,1	1,30±0,02	1,35±0,09
<b>Cd</b>	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013	<0,0013
<b>Pb</b>	<0,004	<0,004	<0,004	0,0072±0,0004	0,031±0,003
<b>Se</b>	0,068±0,002	0,034±0,002	0,032±0,004	0,025±0,004	0,025±0,002

Os resultados de lixiviação das amostras de cinzas mostrados na TABELA 4 estão de acordo com os resultados apresentados por outros pesquisadores para cinzas brasileiras (Depoi *et al.* 2008; Lange *et al.* 2011) ou estrangeiras (Querol *et al.* 2001).

Conforme pode ser observado na TABELA 4, as concentrações dos elementos químicos, no geral, foram maiores quanto menor foi o volume de água utilizado na lixiviação. Assim, as maiores concentrações dos elementos foram observadas na amostra CNT-1. Pequenas oscilações das concentrações podem ser atribuídas a variações de homogeneidade das amostras.

De acordo com a TABELA 4, arsênio, molibdênio, cromo e selênio foram os elementos que apresentaram maiores concentrações no lixiviado, nos valores de 1,53 mg L<sup>-1</sup>, 1,16 mg L<sup>-1</sup>, 0,235 mg L<sup>-1</sup> e 0,068 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Arsênio é um elemento tóxico e se ingerido ou inalado pode levar a morte. Assim, a imobilização desse elemento presente neste resíduo é de fundamental importância a fim de minimizar sua periculosidade.

A relação massa de cinza/volume de água 1:10 foi escolhida para os estudos posteriores de lixiviação usando os agentes imobilizadores por ser a condição mais crítica.

### 3.2. Influência da concentração de OS na imobilização de elementos tóxicos das cinzas de carvão

A TABELA 5 mostra os resultados das análises de lixiviação das três amostras de cinzas tratadas com orgânosilano (OS) usando diferentes diluições do agente imobilizador. Os elementos Cr, Mo, As e Se foram selecionados por apresentarem as maiores e mais críticas concentrações no teste de lixiviação das cinzas não tratada.

Tabela 5 – Concentração dos elementos químicos no lixiviado das cinzas tratadas com orgânosilano

Elementos	$C_{\text{lixiviado tratado com OS}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$		
	CTOS-1	CTOS-2	CTOS-3
	(Diluição 1:10)	(Diluição 1:100)	(Diluição 1:1000)
<b>Cr</b>	0,020 ± 0,001	0,024 ± 0,001	0,034 ± 0,001
<b>Mo</b>	0,280 ± 0,004	0,265 ± 0,004	0,262 ± 0,001
<b>As</b>	0,890 ± 0,01	0,875 ± 0,006	0,757 ± 0,003
<b>Se</b>	0,035 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,024 ± 0,001

De acordo com a TABELA 5, as concentrações dos elementos lixiviados das cinzas tratadas com OS seguiu a ordem decrescente: As > Mo > Se > Cr. Não houve uma diferença significativa entre as três diluições utilizadas, com a exceção do selênio na amostra CTOS-2. Essa diferença observada pode ser atribuída à heterogeneidade do material precursor. Desse modo, a diluição intermediária (1:100) foi escolhida para estudos posteriores.

Comparando-se os valores de concentração dos quatro elementos selecionados antes e após o tratamento com OS nas amostras de cinzas com relação massa de cinzas/volume de água de 1:10 e diluição de OS 1:100, verificou-se que as cinzas tratadas tiveram uma significativa redução na concentração dos elementos nas amostras de lixiviados (TAB. 6).

Tabela 6 - Avaliação da lixiviação de elementos presentes nas cinzas leves não tratada (CNT-1) e tratada com orgânosilano (CTOS-2).

Elementos	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )		Redução de concentração no lixiviado (%)
	CNT-1	CTOS-2	
<b>Cr</b>	0,235	0,024	89,8
<b>Mo</b>	1,16	0,265	77,2
<b>As</b>	1,53	0,875	42,8
<b>Se</b>	0,068	0,060	11,8

De acordo com a TABELA 6, as cinzas tratadas com OS tiveram reduções significativas de concentração no lixiviado para os elementos Cr e Mo (> 77%), enquanto que a redução de concentração para o As e, principalmente para o Se foi menos acentuada.

## 3.3. Influência da concentração de SF para imobilização de elementos tóxicos das cinzas

A TABELA 7 mostra os resultados das análises de lixiviação das três amostras de cinzas tratadas com surfactante usando diferentes diluições do agente imobilizador.

Tabela 7 – Concentração dos elementos químicos no lixiviado das cinzas tratadas com surfactante

Elementos	C <sub>lixiviado tratado com SF (mg L<sup>-1</sup>)</sub>		
	CTSF-1 (Diluição 1:10)	CTSF-2 (Diluição 1:100)	CTSF-3 (Diluição 1:1000)
<b>Cr</b>	0,035 ± 0,001	0,025 ± 0,001	0,030 ± 0,001
<b>Mo</b>	0,244 ± 0,004	0,251 ± 0,001	0,323 ± 0,001
<b>As</b>	1,441 ± 0,004	0,847 ± 0,004	0,556 ± 0,002
<b>Se</b>	0,107 ± 0,002	0,027 ± 0,001	0,023 ± 0,001

De acordo com a TABELA 7, as concentrações dos elementos lixiviados das cinzas tratadas com SF seguiu a ordem decrescente: As > Mo > Se > Cr. As menores concentrações para os elementos As e Se no lixiviado foram obtidas quando as cinzas foram tratadas com a solução mais diluída do surfactante. Esse fato pode ter ocorrido porque menores concentrações de surfactante em um solvente aquoso favorecem a formação de hemimicela, que por sua vez, apresenta uma monocamada na superfície do material sólido, resultando na formação de um material com superfície hidrofóbica. A superfície hidrofóbica não permite o contato do meio aquoso com os elementos presentes nas cinzas, impedindo-os de lixiviarem. Para os outros dois elementos não houve uma diferença significativa entre as três diluições utilizadas. Desse modo, a diluição 1:1000 foi escolhida para estudos comparativos.

A TABELA 8 mostra a redução de concentração dos elementos no lixiviado antes e após o tratamento com SF na diluição de 1:1000.

Tabela 8 - Avaliação da lixiviação de elementos presentes nas cinzas leve não tratada e tratada com surfactante

Elementos	Concentração (mg/L)		Redução de concentração no lixiviado (%)
	CNT-1	CTSF-3	
<b>Cr</b>	0,235	0,030	87,3
<b>Mo</b>	1,16	0,323	72,1
<b>As</b>	1,53	0,556	63,6
<b>Se</b>	0,068	0,023	66,1

De acordo com a TABELA 8, as cinzas tratadas com SF tiveram reduções de concentração no lixiviado acima de 60% para todos os elementos, mostrando que o surfactante pode ser efetivo na imobilização de elementos presentes neste tipo de resíduo.

#### 3.4. Determinação de pH e condutividade

Os resultados de pH e condutividade das amostras de cinzas tratadas com OS e SF usando diferentes diluições para os agentes imobilizadores, bem como da cinza não tratada são mostrados na TABELA 9.

Tabela 9 – pH e condutividade das cinzas não tratada e das cinzas tratadas com OS e SF

Amostras	pH	Condutividade ( $\mu\text{S}$ ) (25 – 28°C)
CNT	9,03	441,97
CTOS-1	8,45	455,32
CTOS-2	8,88	427,00
CTOS-3	8,27	431,43
CTSF-1	7,10	355,02
CTSF-2	6,89	386,25
CTSF-3	6,93	312,97

De acordo com a TABELA 9, tanto as cinzas não tratada, como as cinzas tratadas com OS, apresentaram valores de pH muito próximos, mostrando caráter alcalino para todas as amostras. Já os valores de pH das cinzas tratadas com SF apresentaram pH próximo a 7,0, ou seja, caráter neutro.

No estudo de condutividade das cinzas não tratadas e tratadas com OS observou-se que os valores obtidos foram muito próximos. Pequenas oscilações podem ser atribuídas à heterogeneidade da amostra de cinzas. Os valores de condutividade das cinzas tratadas com SF foram menores que os valores obtidos para as outras amostras mostrando que o surfactante é mais eficiente para impedir a liberação de íons em solução.

#### 4. Conclusão

Os ensaios com as cinzas tratadas com três concentrações de orgânosilano (OS) mostraram uma significativa redução da concentração dos elementos tóxicos para todas as amostras de lixiviados. As concentrações dos elementos lixiviados das cinzas tratadas com OS seguiu a ordem decrescente: As > Mo > Se > Cr. Não houve uma diferença significativa entre as três concentrações de OS e as reduções de concentração dos elementos tóxicos lixiviados foram de 89%, 77%, 42% e 11% para Cr, Mo, As e Se, respectivamente. Para as cinzas tratadas com surfactante (SF), a maior eficiência de imobilização foi alcançada para os elementos As e Se quando foram usadas as soluções de surfactante mais diluídas. Para os outros dois elementos (Mo e Cr) não houve uma diferença significativa entre as três diluições. As cinzas tratadas com SF tiveram reduções de concentração no lixiviado acima de 60% para todos os elementos. Esses resultados mostram que tanto o orgânosilano como o surfactante podem ser usados como agentes imobilizadores para retenção de elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão. No estudo de pH e condutividade, tanto a cinza não tratada como as cinzas tratadas com OS apresentaram valores muito próximos (pH alcalino e condutividade em torno de 430  $\mu\text{S}$ ). Nos estudos com SF, os valores de pH foram próximos a 7,0 e os valores de condutividade foram os mais baixos indicando maior retenção de íons no material sólido.



## 5. Referências

Daniels, L. J., Hourani, S. M., Harper, S. L., 2009a. Organo-silane chemistry: A water repellent technology for coal ash and soils. World of Coal Fly Ash (WOCA) Conference, USA.

Daniels, L. J., Mehta, P., Vaden, M., Sweem, D., Mason, D. M., Zavareh, M., Ogunro, V., 2009b. Nano-scale organo-silane applications in geotechnical geoenvironmental engineering. International Journal of Terraspace Science and Engineering I (I). pag. 19-27, USA.

Depoi, F. S., Pozebon, D., Kalkreuth, W. D., 2008. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. Int. Journal Coal Geol. v. 76, p. 227 – 236.

Fungaro, D.A., Reva, J., Izidoro, J. C., 2009. Remoção de vermelho do congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isoterma de equilíbrio. Tchê Quím., v.6, n. 12, p. 25-32.

Izidoro, J. C., 2013. Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão. 2013. [Tese]. São Paulo, Brasil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Lange, C.N., 2012. Contaminação do solo e mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo franco arenoso com cinza de carvão. [Dissertação]. São Paulo, Brasil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Lange, C. N., Silva, C. J., Bocci, C. S., Camargo, I. M. C., 2011. Avaliação da mobilização de Mo, Cd, Zn, As e Pb de cinza de carvão oriunda da termoelétrica de Figueira, Paraná. 3RT International Workshop Advances in Clear Productions, São Paulo.

Querol, X., Umaña, J. C., Alastuey, A., Ayora, C. Lopez-soler, A., Plana, F., 2001. Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. Fuel, Vol. 80, pag. 801-813.

Silva, C.J., 2012. Mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de latossolo argiloso com cinza de carvão e contaminação do solo. [Dissertação]. São Paulo, Brasil: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.