



Avaliação da Lixiviação de Mo, Cd, Zn, As e Pb de Cinza de Carvão Oriunda da Termelétrica de Figueira, Paraná

C. N. Lange ^a, J. C. Silva ^a, C. S. Bocci ^a, I. M. C. de Camargo ^a

a. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, SP – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, CQMA, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, clange@usp.br

Resumo

As cinzas de carvão são comumente dispostas de maneira inadequada sobre o solo nas proximidades das usinas termelétricas, onde elementos tóxicos podem ser lixiviados pela chuva, transportados para as fontes de águas naturais e absorvidos pela fauna e flora do solo, podendo assim, entrar na cadeia alimentar humana. Colunas de cinza de carvão foram lixiviadas com uma solução simuladora de chuva ácida por um período de um ano para avaliar a liberação de As, Cd, Zn, Pb e Mo. Os resultados demonstraram que alguns elementos, tais como, Mo, As e Cd são lixiviados em quantidades que podem ocasionar a contaminação da água subterrânea.

Palavras-chave: cinza, carvão, lixiviação, metais, termelétrica.

1 Introdução

O atual estilo de vida da sociedade moderna está calcado em um consumo contínuo e ascendente de energia. Quanto mais desenvolvido o país maior a sua demanda energética.

De acordo com o World Coal Institute as reservas mundiais de carvão poderiam suprir os atuais índices de consumo de energia por mais 122 anos (WCI, 2011).

A composição química do carvão mineral nacional apresenta altos índices de enxofre e cinzas. Além disso, as cinzas oriundas da queima desse carvão podem mobilizar elementos potencialmente tóxicos como arsênio, cádmio, chumbo, zinco e molibdênio (Depoi et al., 2008).

Estima-se que as usinas termelétricas brasileiras gerem cerca de 4 milhões de toneladas por ano de cinzas de carvão, das quais somente 50% são aproveitadas (Rohde et al., 2006). Devido à necessidade de ampliar a matriz energética brasileira, o Plano Nacional de Energia – PNE 2030 prevê o aumento da geração de energia por meio do uso de termelétricas de carvão mineral no sul do Brasil gerando 4600 MW (PNE, 2011) e conseqüentemente maiores quantidades desse resíduo serão geradas.

Apesar do uso de filtros na saída dos exaustores das centrais termelétricas terem proporcionado um avanço numa produção mais limpa de energia oriunda do carvão

mineral, a disposição inadequada das cinzas retidas nesses filtros pode representar riscos à saúde humana e ambiental.

2 Metodologia

2.1 Cinza de carvão

A cinza de carvão utilizada no estudo é proveniente do filtro manga da usina termelétrica de Figueira-PR, pois apresenta maior concentração de elementos tóxicos quando comparada àquelas obtidas em outras usinas termelétricas brasileiras e em outros filtros da usina (Depoi et. al, 2008; Camargo 2005).

2.2 Montagem das colunas

Em duas colunas de acrílico com diâmetro interno de 8 cm foi adicionada uma quantidade de areia inerte para formar uma camada de altura de 5 cm aproximadamente. Na superfície da areia foi colocado um papel de filtro e sobre este foram adicionadas 50 g de cinza de carvão dispostas de forma homogênea. As colunas estão ilustradas na **Fig. 1**.



Fig. 1: Colunas de lixiviação da cinza de carvão

2.3 Lixiviação das colunas

As colunas foram lixiviadas durante um período de 6 e 12 meses com uma solução simuladora de água de chuva de pH 4,5, composta de HNO₃ e H₂SO₄ misturados numa proporção 1:1, com base nos estudos de Rocha et al. (2003) e Flues et al. (2002). O volume da solução mensal adicionado nas colunas foi calculado com base na média do índice pluviométrico mensal dos últimos anos da cidade de São Paulo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP). A lixiviação das colunas foi iniciada no período mais chuvoso do ano (de outubro a março), com base nos resultados de Gazano (2006). Os percolados gerados mensalmente pelas colunas foram recolhidos, filtrados e acidificados para posterior determinação da concentração dos elementos.

2.4 Determinação da concentração dos elementos

Arsênio, Cd, Zn, Pb e Mo foram os elementos selecionados para a determinação da concentração destes na cinza de carvão e no percolado das colunas. Estes elementos foram selecionados devido à toxicidade deles e concentração mais elevada na cinza e no solo analisado ao redor da usina termelétrica de Figueira (Camargo, 2005; Flues et al., 2008).

A concentração dos elementos na cinza de carvão foi obtida por análise semiquantitativa em espectrômetro por fluorescência de raios-X. A concentração dos elementos no percolado foi determinada no espectrômetro de absorção atômica (AAS) para As e Pb e no espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES) para os elementos Cd, Mo e Zn.

3 Resultados e Discussões

O meio ambiente pode ser contaminado por substâncias tóxicas pelo descarte inadequado de resíduos. A avaliação da lixiviação das cinzas de carvão oriundas das termelétricas é importante para auxiliar no gerenciamento no descarte destes resíduos tóxicos. Os resultados foram discutidos em três tópicos: lixiviação dos elementos na cinza de carvão; avaliação da concentração dos elementos; comportamento dos elementos ao longo do período de lixiviação.

3.1 Lixiviação dos elementos na cinza de carvão

A concentração de As, Mo, Pb e Zn determinados na cinza de carvão foram expressos em %, conforme ilustrados na **Tab. 1**. Nessa tabela foi ilustrado também o percentual dos elementos lixiviados da cinza no período de um ano. Este percentual foi calculado com base na massa dos elementos em 50 g de cinza e lixiviados durante um ano.

Tab. 1: Concentração dos elementos na cinza de carvão, massa dos elementos no percolado e percentual de lixiviação dos mesmos.

Elemento	As	Mo	Pb	Zn	Cd
% dos elementos na cinza	0,144	0,007	0,056	0,128	nd
Massa (mg) dos elementos lixiviados em 1 ano	12,98	5,24	nd	0,58	0,31
% dos elementos lixiviados da cinza em 1 ano	18	> 100	nc	0,9	nc

nd: não detectado; nc: não calculado

Os resultados revelaram que o chumbo, apesar de presente na cinza, não foi lixiviado quando submetido às condições do experimento, uma vez que, ao longo dos 12 meses de lixiviação não foram detectados valores acima do limite de quantificação do AAS ($<0,001 \text{ mg L}^{-1}$) para este elemento. Por outro lado, o cádmio foi detectado no percolado gerado pela lixiviação, apesar de não ter sido determinado pela fluorescência de raios-X por limitações do aparelho.

O arsênio e o Zn foram os elementos que apresentaram maior concentração na cinza em relação aos demais. E o Mo foi o elemento mais lixiviado da cinza. Embora o percentual de Zn na cinza (Tab. 1) ser aproximadamente 20 vezes maior que o do Mo, a massa de Zn no percolado é aproximadamente 10 vezes menor que a do Mo. Esses dados indicam que apesar de outros estudos apontarem o Zn como um dos elementos de maior concentração nas cinzas de Figueira (Levandowski et al., 2009), esse elemento não é facilmente lixiviado da cinza. A concentração do As obtida no percolado após um 1 ano de lixiviação, apesar de ser menos lixiviado que o Mo, apresentou a maior massa lixiviada da cinza.

Os dados obtidos podem ser comparados com o estudo de lixiviação dos elementos das cinzas de Figueira realizado por Depoi et al. (2008). Embora as condições de lixiviação (0,8 g de cinza e 40 mL de água foram misturadas mecanicamente durante 24 h) utilizadas pelos autores tenham sido diferentes daquelas descritas no presente estudo, os autores estabeleceram a seguinte ordem de lixiviação dos elementos nas cinzas: Mo>As>Cd>Zn>Pb, indicando que, assim como os resultados da **Tab. 1** demonstraram o Mo é o elemento mais facilmente lixiviado, seguido do As. Os autores detectaram a presença de Pb no percolado, porém a quantidade lixiviada da cinza foi baixa, 0,02%.

3.2 Avaliação da concentração dos elementos

A lixiviação das colunas de cinza gerou um percolado no qual foi determinada a concentração de As, Cd, Mo, Pb e Zn. A concentração destes elementos no percolado e o valor de intervenção para água subterrânea estabelecido pela CETESB (2005) são apresentados na **Tab. 2**.

Tab. 2: Concentração dos elementos no percolado coletado das colunas de cinza de carvão e valor de intervenção para água subterrânea do Estado de São Paulo (CETESB, 2005).

Elemento	Concentração dos elementos no percolado em mg L ⁻¹		Valor de Intervenção em mg L ⁻¹
	Intervalo	Média anual	
As	0,390 - 7,540	2,420	0,010
Cd	0,019 - 0,114	0,056	0,005
Zn	0,015 - 1,110	0,072	5,000
Mo	0,069 - 9,21	0,803	0,070

A cinza de carvão quando disposta de forma inadequada no solo pode contaminar a água subterrânea pela lixiviação dos elementos tóxicos presentes nela. A comparação da concentração dos elementos no percolado com os valores de intervenção para água subterrânea não pode ser direta, pois, os elementos podem sofrer interações com as diversas camadas do solo ao longo do seu perfil, ou seja, sofrer atenuação natural do solo e conseqüentemente apresentarem uma concentração menor na água subterrânea, que depende das características do solo em contato com o elemento. A CETESB (2001) adotou um fator igual a 10 para considerar tal atenuação. Dividindo-se os valores apresentados na **Tab. 2** por 10, os valores encontrados para As, Cd e Mo para os três primeiros meses de lixiviação ainda estariam acima do valor de intervenção proposto pela CETESB (2005).

Do ponto de vista toxicológico, As e Cd apresentam toxicidade moderada e alta para plantas e mamíferos ao passo que Mo e Zn apresentam toxicidade baixa e moderada (McBride, 1994). O Zn e Mo são elementos essenciais para quase todos os organismos, mas quando encontrados em concentrações muito elevadas podem se tornar prejudiciais. Dentre os elementos determinados no percolado o As e o Cd podem ser considerados mais críticos do ponto de vista do risco ambiental.

O risco ambiental envolvido na disposição inadequada da cinza vai depender da quantidade desta disposta no solo, das características físico-químicas do solo, da quantidade de chuva e do tempo de exposição dos receptores a esses elementos tóxicos.

3.3 Comportamento dos elementos ao longo do período de lixiviação

Na **Fig. 2** são apresentadas as curvas de lixiviação dos elementos ao longo de um ano. Observa-se que uma maior quantidade de As, Mo e Zn é liberada da cinza no primeiro mês e para Cd nos dois primeiros meses. Esta quantidade liberada diminui

acentuadamente a partir do segundo mês de lixiviação para os elementos Mo e Zn, e para Cd e As esta diminuição é mais gradual.

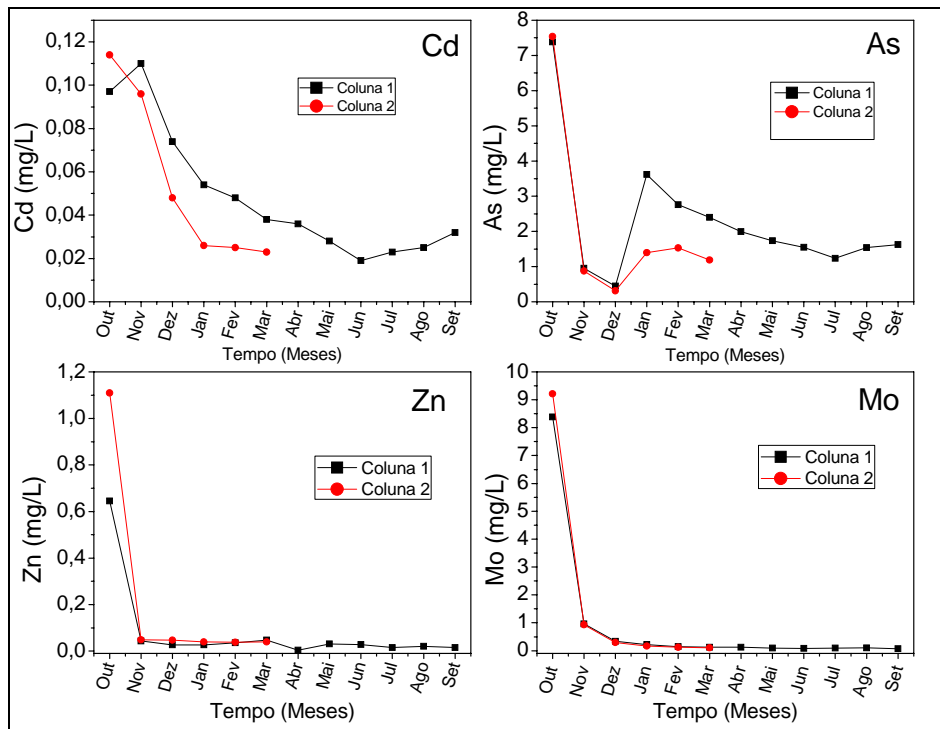


Fig. 2: Concentração dos elementos no percolato ao longo de um ano de lixiviação.

Na Fig. 3 é apresentada a variação da massa dos elementos e do volume adicionado nas colunas no período de um ano. É possível notar que a curva de variação da massa do As ao longo dos 12 meses de lixiviação apresentou comportamento similar da curva do volume de solução adicionado à coluna, indicando que apesar da quantidade do elemento ter diminuído ao longo do ano, essa pode aumentar novamente com o início de uma nova estação chuvosa (outubro a março). A variação da massa dos demais elementos ao longo desse período não acompanhou a curva de volume de solução adicionado à coluna, indicando que a maior quantidade desses elementos é lixiviada logo no início da lixiviação.

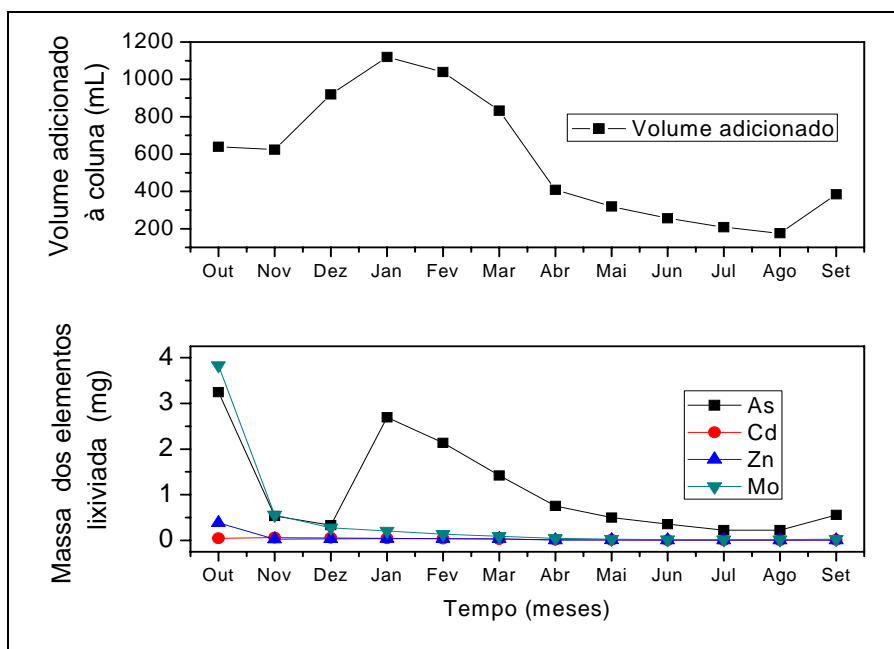


Fig. 3: Variação da massa dos elementos lixiviados da cinza e volume da solução adicionada nas colunas no período de um ano.

4 Conclusão

- O chumbo, apesar de presente na cinza de carvão, não foi lixiviado nas condições de estudo.
- A concentração de As, Cd e Mo no percolado podem representar risco de contaminação da água subterrânea, dependendo das características físico-químicas do solo. O zinco foi lixiviado em quantidade inexpressiva do ponto de vista de contaminação da água subterrânea.
- Grande parte dos elementos lixiviados da cinza ao longo de um ano foi detectada no período chuvoso, ocorrendo de maneira significativa já no primeiro mês para Zn e Mo e de maneira mais gradual para As e Cd.

Agradecimentos

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro. Ao Laboratório de Análises Químicas e Ambientais do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

5 Referências

CAMARGO, I. M. C., 2005. Estudo da influência do coeficiente de partição de metais no solo de Figueira, Paraná, no cálculo do risco à saúde humana, utilizando o modelo C-Soil. Tese (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN, São Paulo.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental., 2005. Decisão de Diretoria Nº 195- 2005-E, São Paulo.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental., 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, São Paulo.

DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALREUTH, W. D., 2008. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *International Journal of Coal Geology*, 76, 3, 227-236.

FLUES, M.; SATO, I. M.; COTRIM, M. B.; FIGUEIREDO FILHO, P. M.; CAMARGO, I. M. C., 2008. Avaliação da influência da operação da termoeletrica a carvão na concentração dos metais e As no solo de Figueira, PR-Brasil. *Química Nova*, 31, 1, 25-30.

FLUES, M.; HAMA, P.; LEMES, M. J. L.; DANTAS, E. S. K.; FORNARO, A., 2002. *Atmospheric Environment*, 36, 14, 2397-2404.

GAZANO, V.S.O., 2006. Contaminação de solo por metais tóxicos provenientes do descarte inadequado de pilhas zinco-carbono de uso doméstico. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN, São Paulo.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W., 2009. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Plant, Paraná, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 77, 3-4, 269-281.

MCBRIDE, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. University Press, Oxford New York.

PNE 2030 – Plano Nacional de Energia 2030. Disponível em <http://www.epe.gov.br/PNE/Forms/Empreendimento.aspx>, acessado em 21/01/2011.

ROCHA, F. R.; SILVA, J. A. F.; LAGO, C. L.; FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R., 2003. *Atmospheric Environment*, 37, 1, 105-115, 2003.

ROHDE, G.M.; ZWONOK, O.; CHIES, F.; SILVA, N.I.W. 2006. Cinzas de Carvão Fossil no Brasil. CIENTEC, Porto Alegre.

WCI - World Coal Institute – disponível em: <http://www.worldcoal.org/resources/coal-statistics>, acessado 23/01/2011.