

I-032 - RESÍDUOS DA COMBUSTÃO EM USINA TERMELÉTRICA: ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO E SOLUBILIZAÇÃO

Carla Bastos Vidal⁽¹⁾

Tecnóloga em Processos Químicos pela Instituto Federal do Ceará (IFCE). Mestre e Doutora em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC/CE).

Francisca Elaine Alves Cândido

Engenheira Ambiental e Sanitária pelo Centro Universitário UniFamor.

André Gadelha de Oliveira

Químico Industrial pela Universidade Federal do Ceará (UFC/CE). Mestre em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC/CE) e Doutor em Química Analítica pela Universidade Federal do Ceará (UFC/CE).

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Químico pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e Doutor em Química pela Universidade de São Paulo (USP)

André Bezerra dos Santos

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará UFC/CE). Mestre em Engenharia Civil - Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC/CE) e Doutor em Environmental Sciences pela Wageningen University.

Endereço⁽¹⁾: Av. Humberto Monte, s/n – Bl. 940 - Fortaleza - CE - CEP: 60.455-970- Brasil - Tel: (85) 33669038 – e-mail: carlab.vidal@gmail.com

RESUMO

Considerando a grande geração de cinzas, oriundas do processo de combustão do carvão mineral em usinas termelétricas, faz-se necessário o conhecimento sobre a composição desse resíduo ou de seus subprodutos. Quando se conhece a composição e constituição química de um resíduo industrial torna-se possível realizar sua classificação quanto ao grau de periculosidade que o mesmo oferece. O objetivo do presente trabalho foi realizar a caracterização química das cinzas da combustão do carvão, oriundas da Termelétrica do Pecém localizada no estado do Ceará, identificando os principais elementos químicos presentes na mesma para posteriormente ser feita a classificação desse resíduo de acordo com a ABNT 10004/2004. As cinzas foram submetidas a testes de lixiviação e solubilização seguindo as normas da ABNT (NBR 10005 e 10006). Dentre as 34 amostras de cinzas coletadas e testadas, 82% foram classificadas como Classe IIA e 18% Classe I. Espera-se que os resultados obtidos no presente trabalho possa contribuir para identificar as possíveis aplicações das cinzas como matéria-prima para outros produtos, a fim de minimizar os impactos gerados ao meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Cinzas do carvão, Resíduos Sólidos, Caracterização, Lixiviação, Solubilização.

INTRODUÇÃO

A disposição inadequada de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos no meio ambiente vem se tornando preocupação mundial, uma vez que esse problema atual não se limita apenas aos recursos que estão sendo desperdiçados, mas também no impacto ambiental através da disposição inadequada e sem prévio tratamento destes resíduos (TEIXEIRA et al., 2015). O carvão mineral é o combustível fóssil mais utilizado em escala mundial e está entre os principais combustíveis utilizados nas usinas termelétricas ou térmicas. O carvão é responsável por 7,1% de todo consumo mundial de energia e de 39,0% de toda energia elétrica gerada, de acordo com o Balanço Energético Nacional 2005. O carvão mineral é proveniente da decomposição de vegetais que foram subterradas e compactadas dentro de bacias relativamente profundas, apesar de fontes desconhecidas citarem que o carvão é composto por elementos orgânicos e inorgânicos como o carbono, oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, enxofre.

As cinzas do carvão são classificadas como: secas (volantes) ou úmidas (pesadas), em função das diferentes zonas de temperatura na caldeira durante o processo de queima do carvão pulverizado nas usinas termelétricas.

Segundo Basu et al (2009), a aglomeração desse resíduo consequente da intensificação no uso da matéria prima, carvão mineral, tende a aumentar, gerando problemas na gestão deste resíduo na própria indústria, assim como aumentando o risco de problemas ambientais, caso esse resíduo não receba o tratamento adequado.

Uma vez que os setores siderúrgico e energético utilizam essa matéria prima de forma intensa, faz-se necessário buscar formas de reutilizar e/ou tratar esse resíduo. Para isso, testes ambientais a fim de classificar esses resíduos da queima do carvão de acordo com a Norma Brasileira, NBR 10004:2004 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) são necessários.

De acordo com a NBR 10004:2004 da ABNT, um resíduo é classificado como Classe I (Perigoso) quando um ou mais parâmetros do Lixiviado e/ou Massa Bruta estiverem acima dos valores máximos permitidos pelos anexos da NBR 10004. Um resíduo é classificado como Classe II A (Não Inerte) quando um ou mais parâmetros do Solubilizado estiverem acima dos valores máximos permitidos pelos Anexo G da NBR 10004. Um resíduo é classificado como Classe II B (Inerte) quando todos os parâmetros, tanto da Massa Bruta quanto dos ensaios de Solubilização e Lixiviação estiverem abaixo dos valores máximos permitidos pelos anexos da NBR 10004.

Com base no que foi exposto acima, faz-se necessário classificar os resíduos gerados nas termelétricas de acordo com os testes ambientais propostos pela NBR 10004 a fim de discutir os potenciais impactos ambientais que estes resíduos possam vir a causar, assim como levantar o melhor destino para cada resíduo. Assim, o objetivo da presente pesquisa foi caracterizar os resíduos sólidos gerados do processo de queima de carvão, cinzas leves e pesadas, utilizando testes ambientais conforme recomendado na Norma NBR 10004:2004 da ABNT.

Com base exposto o objetivo do presente trabalho foi realizar ensaios de lixiviação e solubilização conforme recomendado nas Normas da ABNT a fim de caracterizar e classificar os resíduos sólidos gerados do processo de queima de carvão, cinzas leves e pesadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e preparação de cinzas

A amostragem foi realizada nos pátios (módulos) de cinzas da Usina Termelétrica Energia Pecém (UTEP) localizada no estado do Ceará. A amostragem e coleta do material (cinza) foram realizadas pela empresa Fundap Sondagens e Fundações. O procedimento de amostragem foi realizado no período de 19/10/2015 à 03/11/2015, englobando as atividades de reconhecimento de campo, amostragem e coleta.

No tocante a localização dos pontos de amostragem do Módulo 1, levou-se em consideração as dimensões do referido módulo, com aproximadamente 300,00m de comprimento (C), 150,00m de largura (L) e 7,00m de profundidade (P) totalizando 315.000m³ de cinza. Com o intuito de realizar a caracterização mais completa possível do Módulo 1, distribuiu-se 21 pontos de amostragem sobre sua superfície, de modo a abranger a maior área possível. Além disso, foram coletados também amostras de cinzas volantes do Módulo 2 da UTE Energia Pecém, totalizando a coleta de 34 amostras de cinzas na Termelétrica.

Com o objetivo de facilitar a identificação dos pontos utilizou-se uma simbologia específica para nomear cada um. Tal simbologia é apresentada abaixo:

- Os pontos de amostragem de superfícies foram identificados pela sigla PA e seguidos de uma numeração em ordem crescente. Como há 21 pontos de amostragem de superfície, teremos as identificações de PA-1 a PA-21.
- O ponto de profundidade foi identificado pela sigla PP seguindo o mesmo padrão adotado para os pontos de superfície, mantendo-se a sigla e adicionando-se o número em ordem crescente.

As amostragens da cinza ‘fresca’ (Módulo 2), foi realizada em dois pontos distintos. Em um ponto coletou-se a cinza oriunda da usina Pecém 1, sendo este ponto e o material nele coletado identificados pela expressão Pecém 1. No segundo ponto coletou-se o material oriundo da usina Pecém 2, sendo esse ponto e o material nele coletado identificado por Pecém 2.

Ensaio dos testes de solubilização e lixiviação

Os ensaios de solubilização das cinzas foram realizados de acordo com a norma NBR 10006:2004 da ABNT, os quais consistiram em pesar 250 g da amostra de cinzas, transferiu-se para um frasco de 2 L, acrescentou-se 1L de água deionizada e agitou por cinco minutos, passado esse tempo a solução foi deixada em repouso por sete dias. Após este período, as amostras foram filtradas com aparelho de filtração a vácuo, utilizando filtro de fibra de vidro isento de resinas (porosidade de 0,6 µm). O filtrado obtido foi denominado extrato solubilizado. Após obtenção do extrato solubilizado, foram determinados o pH, cátion e ânions

Os ensaios de lixiviação das cinzas foram realizados de acordo com a norma NBR 10005:2004 da ABNT, as quais consistiram em pesar 100 g de amostra de cinzas (granulometria menor que 9,5 mm), em seguida foram transferidas para o frasco de lixiviação e foram adicionados 2 L de solução de ácido acético pH 3 (solução extratora), os frascos foram então fechados e mantidos sob agitação durante 18 horas à temperatura de 25°C com uma rotação de (30 ± 2) rpm no agitador rotatório, para não-voláteis (TECNAL, modelo TE-743).

Após este período, as amostras foram filtradas com aparelho de filtração a vácuo, utilizando filtro de fibra de vidro isento de resinas (porosidade de 0,6 µm). O filtrado obtido foi denominado extrato lixiviado. Após obtenção do extrato lixiviado, foi determinado o pH. Em seguida foram realizadas as análises de cátions e ânions.

Análises químicas

O pH das amostras de cinzas foram obtidas seguindo procedimento adaptado da USEPA (United States Environmental Protection Agency) 9045 D, a qual consistiu em preparar suspensão das cinzas na proporção 1:20 (cinza: água deionizada) e medir pH utilizando eletrodo de pH. Os metais Cd, Pb, Cr, Zn, Cu, Fe, Mn, Ag, Ni, e V foram determinados utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica com chama (Varian modelo). Para os metais Al, As, Ba, Bi, Co, Mg, P, Sb, Sr, e V foram determinados utilizando espectrômetro de emissão atômica (THERMO SCIENTIFIC, ICP OES iCAP 6000). Já para as análises de Na e K foi utilizado um fotômetro de chama (Perkin-Elmer). Os ânions (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Br^-) foram determinados por cromatografia iônica (THERMO SCIENTIFIC DIONEX-ICS 1100) com detector por condutividade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de solubilização avaliam o potencial das cinzas de liberar seus componentes constituintes para a água pura, comparativamente ao padrão de potabilidade, já o ensaio de lixiviação avalia o potencial de liberação dos componentes constituintes das cinzas para o meio ambiente e, portanto seu potencial de impactar solos e águas subterrâneos.

De acordo com a ABNT (2004), a corrosividade de uma amostra está ligada ao pH e expressa o poder da amostra *in natura* ou em solução com alguma substância ou água, em correr matérias rígidos, à exemplo, o aço. A reatividade expressa a facilidade da amostra em reagir violentamente com a água e assim ser capaz de produzir reações explosivas e gerar, vapores, gases e fumos tóxicos em quantidades suficientes para provocar danos à saúde pública. Pôde-se observar que os valores de pH encontram-se dentro da faixa de valores permitida pela norma NBR 10004, sendo a amostra das Cinzas Leves do Pecém 1 a que mais se aproximou do VMP (Valores Máximos Permitidos) com elevada alcalinidade, que apresentou pH 12,22 sendo o VMP de pH, 12,5.

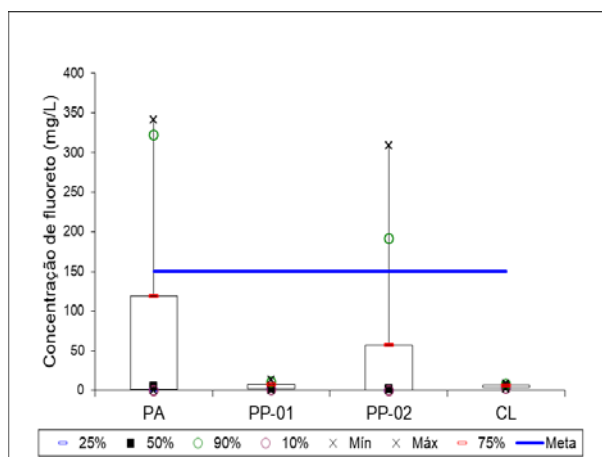
Sundstron (2012) em sua pesquisa também definiu que os valores para pH nas cinzas leves e pesadas indicam materiais alcalinos, com alcalinidade mais acentuada nas cinzas leves, nas quais os valores tendem à homogeneidade. Os valores das cinzas pesadas são mais heterogêneos e certamente refletem as características da matéria-prima beneficiada e queimada. Apresentando as amostras pH mais alcalino, pode-se levantar a hipótese de que essas cinzas não impactarão o solo, com a mudança de pH, o que poderia ocorrer se as mesmas fossem ácidas. Segundo Soares (2006), a cinza derivada da queima do carvão constitui um resíduo, de utilização ainda limitada, no Brasil, mas que apresenta potencial de neutralização da acidez.

De acordo com a ABNT (2004), na análise de lixiviação é exposta, a amostra do resíduo, a ação de ácidos, como o ácido clorídrico (HCl) e o ácido nítrico (HNO₃) para fazer a determinação da capacidade de transferências de substâncias orgânicas e inorgânicas para o meio extrator (água).

De acordo com os resultados obtidos a partir dos ensaios de solubilização foi possível observar que apenas as amostras PA-2; PA-5; PA-7; PA-9; PA-12 e PP2- (1) apresentaram resultados acima dos VMP para análise de fluoreto (F⁻), tornando as mesmas caracterizadas como Resíduo Classe I – Perigoso, uma vez que, segundo as normas, um resíduo é classificado como perigoso quando um ou mais parâmetros do Lixiviado e/ou Massa Bruta estiverem acima dos valores máximos permitidos pelos anexos da NBR 10004. Alguns valores consideráveis de concentrações foram encontrados para os elementos sódio (Na⁺), cloreto (Cl⁻), sulfato (SO₄²⁻), fosfato (PO₄³⁻), alumínio (Al), potássio (K), magnésio (Mg) e estrôncio (Sr), no entanto, para esses elementos não existe tabelado VMP. O restante dos elementos apresentaram valores de concentrações muito baixo, próximos aos respectivos valores de limite de detecção da técnica.

Os valores das concentrações de fluoreto nas amostras podem ser melhor analisada pela Figura 2, em que podemos observar os gráficos box-plot com as médias de concentrações obtidas, através do ensaio de Lixiviação, nas amostras de cinzas superficiais (denominadas “PA”), nas cinzas de profundidade no ponto 01 (PP-01), nas cinzas de profundidade no ponto 02 (PP-02) e nas cinzas leves (CL).

Figura 2: Gráfico box-plot dos resultados obtidos pelos ensaios de Lixiviação para o parâmetro fluoreto (F⁻) nas diferentes “classes” de cinzas coletadas.

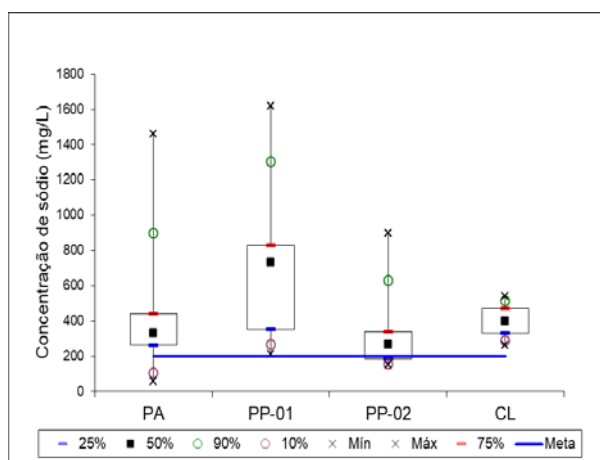


Pela Figura 2, observa-se para o ensaio de lixiviação de todas as amostras de superfície, que apenas 10% das cinzas mostraram concentrações de fluoreto bem acima dos VMP pela norma, chegando a um valor máximo de 350 mg/L, quando a norma permite até 150 mg/L em ensaios de Lixiviação. Para a única amostra de profundidade que encontrou valores acima dos VMP (PP2-1), a mesma mostrou valor de aproximadamente 300 mg/L.

Dentre os parâmetros que se mostraram acima da VMP para os ensaios de solubilização, pode-se destacar o sulfato (SO₄²⁻), fluoreto (F⁻) (Figura 3), sódio (Na⁺), cloreto (Cl⁻), nitrato (NO₃⁻) e arsênio (As).

Figura 3 - Gráfico box-plot dos resultados obtidos pelos ensaios de Lixiviação para o parâmetro fluoreto (F⁻) nas diferentes “classes” de cinzas coletadas.

Figura 3 - Gráfico box-plot dos resultados obtidos pelos ensaios de solubilização para o parâmetro sódio (Na) nas diferentes “classes” de cinzas coletadas.



De acordo com os resultados analíticos, chegou-se à conclusão de que 82% das amostras podem ser classificadas como Classe II A (Não Inerte), com exceção das cinzas PA-2; PA-5; PA-7; PA-9; PA-12 e PP2-(1) que foram classificadas como Classe I (Perigoso). Foi possível observar que 82% das amostras podem ser classificadas como resíduo não inerte (Classe II A), ou seja, essas amostras não apresentam periculosidade, porém é um resíduo que não fica parado em um só lugar, que pode ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. Essas cinzas não possuem capacidade de contaminar ou mesmo destruir a área na qual se encontra, mas podem contaminar a água, visto que possuem propriedade de solubilidade em água, quando ocorrem chuvas e por meio da lixiviação contaminar lençóis freáticos, rios e a população do entorno, assim como também pode poluir a atmosfera, uma vez que as cinzas são leves e podem ser carregada pelo vento.

CONCLUSÕES

Das análises dos extratos dos ensaios de lixiviação, apenas 17,6% apresentaram valores acima dos VMP para análise de Fluoreto (F-), por isso essas amostras são caracterizadas como Resíduo Classe I. Nas análises de pH das amostras, pôde-se observar que todas encontram-se dentro dos valores permitidos pela NR 10004. Os metais cádmio, zinco, prata, cromo e cobre não foram detectados nas cinzas analisadas, sendo o metal chumbo detectado apenas na amostra PA-7 e o mesmo permaneceu abaixo dos VMP. Pode-se concluir que 82% das amostras podem ser classificadas como Classe II A (Não Inerte), enquanto apenas as cinzas PA-2; PA-5; PA-7; PA-9; PA-12 e PP2-(1), foram classificadas como Classe I (Perigoso). Quanto ao pH, foram definidos valores em torno de 9 para as cinzas pesadas, e em torno de 12 para a CL-01, indicando que os materiais tem características alcalinas, mais acentuada nessa amostra de cinza leve.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. NBR 10004. **Resíduos sólidos – classificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. 2004.
2. ABNT. NBR 10006. **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. 2004.
3. ABNT. NBR 10006. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. 2004.
4. BASU, M., PANDE, M., BHADORIA, P.B.S., MAHAPATRA, S.C. Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review. *Progress in Natural Science* 19, p. 1173-1186, 2009.
5. SCHUMANN, Walter. Rochas e Minerais. Tradução: Rui Franco Ribeiro e Mario Del Rey. Editora: Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro/RJ, 1985.
6. SUNDSTRON, Marcelo Garcia. Caracterização e avaliação das cinzas da combustão de carvão mineral geradas na região do baixo Jacuí- RS. 2012, 121f. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração) - Centro Universitário La Salle, Canoas, 2012.
7. TEIXEIRA, J. M. de C. Estudo dos produtos da combustão do carvão mineral visando seu aproveitamento como material cerâmico. In: Congresso técnico científico da engenharia e da agronomia, Fortaleza, 2015.