AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Estudo da lixiviação e da estabilização de elementos tóxicos presentes em
cinzas leve de carvão**

FELIPE ARRELARO CAMPELLO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro**

**São Paulo
2018**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO E DA ESTABILIZAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS PRESENTES
EM CINZAS LEVE DE CARVÃO**

FELIPE ARRELARO CAMPELLO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Denise Alves Fungaro

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

CAMPELLO, F. A. ***Estudo da lixiviação e da estabilização de elementos tóxicos presentes em cinzas leve de carvão***. 2018. 145 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Campello, Felipe Arrelaro

Estudo da lixiviação e da estabilização de elementos tóxicos
presentes em cinzas leve de carvão / Felipe Arrelaro
Campello; orientadora Denise Alves Fungaro. -- São Paulo,
2018.

145 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

1. cinzas de carvão . 2. agentes imobilizadores de metais.
3. organosilano. 4. surfactantes. I. Fungaro, Denise Alves,
orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Dra. Denise Alves Fungaro, minha mentora acadêmica. Nos trabalhos de Iniciação Científica e Mestrado pude contar sempre com a sua orientação.

À Dra. Juliana Izidoro por ter me dedicado seu tempo, conhecimento e paciência em prol do meu crescimento na área.

À Dra. Sabine Neusatz Guilhen, pelas análises realizadas no espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES) e o treinamento no uso deste equipamento.

Agradeço à banca examinadora da qualificação deste trabalho, a Dra. Iara Maria Carneiro de Camargo, Dra. Martha Ribeiro e novamente a Dra. Juliana Izidoro, a contribuição acadêmica para finalização deste trabalho.

Ao meu amigo-irmão Caio da Silva Miranda, por sempre estar do meu lado, me apoiando nos momentos difíceis e comemorando as pequenas vitórias.

A todos do Centro de Química e Meio Ambiente e aos outros centros do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares que cederam seu tempo e infraestrutura para a realização deste trabalho.

À Usina Termoelétrica de Figueira-PR, pelas amostras concedidas, o tempo e a disponibilidade oferecida.

Aos meus amigos, um forte agradecimento. Todos vocês tiveram participação especial em algum momento destes anos de estudo.

E por fim, mas nunca com menor importância, agradeço aos meus pais Marcia e Eduardo que sempre se dedicaram ao meu crescimento como pesquisador, profissional e ser humano. Eu não seria nada sem vocês.

*A simplicidade é o último
grau da sofisticação.
(Leonardo Da Vinci)*

RESUMO

CAMPELLO, Felipe. A. ***Estudo da lixiviação e da estabilização de elementos tóxicos presentes em cinzas leve de carvão***. 2018. 145 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em: 09 jan. 2019.

A lixiviação de elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão causa contaminação no meio ambiente e é, por isso, motivo de grande preocupação. Ensaios em batelada e em coluna de leito fixo foram realizados para avaliar a estabilização de As, Cr, Mo e Se em cinzas leve de carvão modificadas com orgânosilano (OS) e surfactante de amônio quaternário (SF). As cinzas leve utilizadas foram coletadas na Usina Termelétrica da Figueira, localizada na cidade de Figueira, Estado do Paraná.

Nos ensaios em batelada, em primeiro lugar, avaliou-se a influência da relação massa de cinzas/volume de água na concentração dos elementos lixiviados das cinzas não tratadas. Posteriormente, determinou-se o pH, a condutividade e as capacidades de imobilização dos elementos tóxicos presentes nas cinzas após a modificação.

As reduções de concentração usando OS foram de 89%, 77%, 42% e 11% para Cr, Mo, As e Se, respectivamente. Quando SF foi utilizado para o tratamento das cinzas, a redução de concentração nos lixiviados foi superior a 60% para todos os elementos.

As cinzas tratadas foram caracterizadas em relação ao ponto de carga zero, morfologia, grupos funcionais, mineralogia e hidrofobicidade. As superfícies das cinzas tratadas com OS e SF apresentaram carga superficial positiva em água. A composição mineralógica e a morfologia das cinzas não foram alteradas após o tratamento, enquanto mudanças nos grupos funcionais foram observadas. Esse resultado corroborou com o observado nos testes de hidrofobicidade onde, as cinzas tratadas com OS e SF na proporção 1:10 foram classificadas como material extremamente hidrofóbico e na proporção 1:100 foram classificadas como material

fortemente hidrofóbico, confirmando que foi efetivo o tratamento das cinzas com os agentes imobilizadores.

Na segunda etapa do estudo foram realizados três ensaios de lixiviação em colunas contendo cinzas de carvão e solo coletado na região da Usina Termelétrica da Figueira. Nos ensaios foram usadas cinzas não tratadas, cinzas tratadas com OS e cinzas tratadas com SF nas diluições de maior efetividade selecionadas pelos ensaios em batelada. Nas colunas foi aplicado um volume de chuva ácida sintética simulando a precipitação que ocorre na região. Na coluna com cinzas tratadas com OS ocorreu redução considerável na concentração de As e principalmente do Cr. Após o tratamento com SF, as concentrações de As e Cr reduziram aproximadamente 30%. Em ambos os tratamentos, as concentrações de Mo e Se também foram reduzidas. Os resultados evidenciaram que tanto o orgânosilano, quanto o surfactante podem ser utilizados como agentes imobilizadores para a retenção de elementos tóxicos presentes em cinzas de carvão.

Palavras-chave: cinzas de carvão, agentes imobilizadores de metais, organosilano, surfactantes.

ABSTRACT

CAMPELLO, Felipe. A. **Study of the leaching and stabilization of toxic elements present in coal fly ash**. 2018. 145 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em: 09 jan. 2019.

The leaching of toxic elements in coal ash causes contamination of the environment and is therefore of great concern. Batch and column tests were performed to evaluate the stabilization of As, Cr, Mo and Se in fly ash modified with organosilane (OS) and quaternary ammonium surfactant (SF). The fly ashes used were collected at the Figueira Thermoelectric Plant, located in the city of Figueira, State of Paraná. In the batch tests, first, the influence of ash / volume ratio on the concentration of the leached elements of the untreated ash was evaluated. Subsequently, the pH, conductivity and immobilization capacities of the toxic elements present in the ashes after the modification were determined.

The reductions in the concentrations of toxic elements using OS were 89%, 77%, 42% and 11% for Cr, Mo, As and Se, respectively. When SF was used for ash treatment, the concentration reduction in the leachates was greater than 60% for all elements.

The treated ash was characterized in relation to zero charge point, morphology, functional groups, mineralogy and hydrophobicity. OS and SF treated ash surfaces showed a positive surface charge in water. The mineral composition and morphology of the ashes was not altered after treatment, while changes in the functional groups were observed. This result corroborated with that observed in the hydrophobicity tests, where ashes treated with OS and SF in the proportion 1:10 were classified as extremely hydrophobic material and in the proportion 1: 100 were classified as strongly hydrophobic material, confirming that the treatment of the ashes with immobilizing agents were efficient.

In the second stage of the study three leaching tests were carried out on columns containing coal ash and soil collected in the Figueira Thermoelectric Power Plant region. In the tests, untreated fly ash, OS treated fly ash and SF treated fly ash were used at the most effective dilutions selected by batch tests. In the columns a

synthetic acid rain was applied simulating the precipitation that occurs in the region. In the column with ash treated with OS there was a considerable reduction in the concentration of As and especially of Cr. After treatment with SF, concentrations of As and Cr reduced approximately 30%. In both treatments, the concentrations of Mo and Se were also reduced. The results showed that both the organosilane and the surfactant can be used as immobilizers for the retention of toxic elements present in coal ash.

Keywords: coal ashes, metal immobilizing agents, organosilane, surfactant

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos traço mais comuns em minerais primários.....	08
Tabela 2 - Usinas termoeletricas a carvão em operação no Brasil.....	11
Tabela 3 - Proporções de cinzas não tratadas e água.....	28
Tabela 4 - Proporções de cinzas tratadas com OS e água.....	29
Tabela 5 - Proporções de cinzas tratadas com SF e água.....	30
Tabela 6 - Grau de hidrofobicidade de acordo com o tempo de penetração da gota d'água.....	32
Tabela 7 - Posicionamento e dimensões dos pacotes de preenchimento das colunas dos ensaios preliminares.....	41
Tabela 8 - Posicionamento e dimensões dos pacotes de preenchimento das colunas.....	42
Tabela 9 - Concentração dos elementos no lixiviado das cinzas leve em diferentes relações L/S.....	44
Tabela 10 - Elementos traço lixiviados das amostras de cinzas leve não tratadas e das amostras de cinzas leve modificadas com orgânosilano.....	45
Tabela 11 - Elementos traços lixiviados das amostras de cinzas leve não tratadas e das amostras de cinzas leve modificadas com surfactante.....	46
Tabela 12 - Valores de pH e de condutividade elétrica dos lixiviados das amostras de cinzas leve não tratadas e tratadas.....	51
Tabela 13 - Valores de pH das amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano e surfactante.....	52
Tabela 14 - Valores de pH em água e pH do ponto de carga zero das amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano e surfactante.....	56
Tabela 15 - Classificação quanto à hidrofobicidade das amostras de cinzas leve não tratada e tratadas com agentes imobilizadores.....	69
Tabela 16 - Valores de pH em água e em KCl determinados para as amostras de solo.....	74
Tabela 17 - Valores de umidade do solo das amostras de solo de Figueira-PR.....	75
Tabela 18 - Valores de matéria orgânica (M.O.) determinados em amostras de solo de Figueira-PR.....	75

Tabela 19 - Valores da composição granulométrica das amostras de solo no entorno de Figueira-PR.....	76
Tabela 20 - Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no primeiro ensaio preliminar.....	79
Tabela 21 - Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem do segundo ensaio preliminar.....	81
Tabela 22 - Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas.....	84
Tabela 23 - Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2).....	88
Tabela 24 - Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4).....	92
Tabela 25 - Vazão das colunas durante o primeiro ensaio preliminar (L/h).....	96
Tabela 26 - Vazão das colunas durante o segundo ensaio preliminar (L/h).....	96
Tabela 27 - Vazão das colunas durante o ensaio com cinzas não tratadas (L/h).....	97
Tabela 28 - Vazão das colunas durante o ensaio com cinzas tratadas com OS (L/h) (CTOS-2).....	98
Tabela 29 - Vazão das colunas durante o ensaio com cinzas tratadas com SF (L/h) (CTSF-4).....	99
Tabela 30 - Valores de pH e condutividade das amostras das colunas durante o primeiro ensaio preliminar.....	101
Tabela 31 - Valores de pH e condutividade das amostras das colunas durante o segundo ensaio preliminar.....	102
Tabela 32 - Valores de pH e condutividade das amostras das colunas durante o ensaio com cinzas não tratadas.....	103
Tabela 33 – Valores de pH e condutividade das amostras das colunas durante o ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2).....	105
Tabela 34 – Valores de pH e condutividade das colunas durante o ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4).....	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Usina Termoelétrica de Figueira.....	04
Figura 2 - Localização da Bacia Sedimentar do Paraná.....	05
Figura 3 - Compartimentos geológicos/geomorfológicos do Paraná: localização do município de Figueira.....	06
Figura 4 - Localização das minas de carvão mineral no município de Figueira-PR..	10
Figura 5 - Esquema de funcionamento de uma usina termoelétrica a carvão.....	12
Figura 6 - Esquema da disposição de cinzas de carvão e suas possíveis consequências.....	14
Figura 7 - Elementos fundamentais na estrutura química do orgânosilano.....	19
Figura 8 - Ligações de uma molécula de orgânosilano.....	20
Figura 9 - Estrutura química do etoxitrimetilsilano.....	21
Figura 10 - Processo de Micelização do surfactante em solução aquosa.....	21
Figura 11 - Classificação de um surfactante de acordo com sua carga.....	22
Figura 12 - Estrutura química do brometo hexadeciltrimetilamônio.....	23
Figura 13 - Adsorção de surfactante na superfície das cinzas de carvão: (a) monocamada; (b) bicamada incompleta; (c) bicamada completa.....	23
Figura 14 – Fluxograma simplificado da estrutura organizacional do estudo.....	26
Figura 15 - Filtro de mangas da Usina Termelétrica de Figueira (PR).....	27
Figura 16 - Localização dos pontos de coleta de amostras de solo no entorno da Usina Termoelétrica de Figueira-PR.....	33
Figura 17 - Aspecto do ponto de coleta da Amostra 1 a montante da Usina Termoelétrica de Figueira.....	34
Figura 18 - Sistema com três colunas para ensaios de lixiviação.....	39
Figura 19 - Fluxograma de síntese de zeólita pelo método hidrotérmico clássico.....	40
Figura 20 - Esquema do processo de ligação das cinzas leve com orgânosilano em meio aquoso.....	49
Figura 21 – pH do ponto de carga zero da amostra de cinza leve tratada com orgânosilano na proporção de 1:10 (CTOS-1).....	53
Figura 22 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com orgânosilano na proporção de 1:100 (CTOS-2).....	53
Figura 23 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com orgânosilano na proporção de 1:1000 (CTOS-3).....	54

Figura 24 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com surfactante na proporção de 1:10 (CTSF-4).....	54
Figura 25 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com surfactante na proporção de 1:100 (CTSF-5).....	55
Figura 26 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com surfactante na proporção de 1:1000 (CTSF-6).....	55
Figura 27 - Micrografia das amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano no aumento de x500.....	58
Figura 28 - Micrografia das amostras de cinzas leve tratadas com surfactante no aumento de 500x.....	60
Figura 29 - Micrografia das amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano no aumento de 2000x.....	62
Figura 30 - Micrografia das amostras de cinzas leve tratadas com surfactante no aumento de 2000x.....	63
Figura 31 - Grupos funcionais das amostras de cinzas de carvão modificadas com organosilano em diferentes diluições.....	65
Figura 32 - Grupos funcionais das amostras de cinzas de carvão modificadas com surfactante em diferentes diluições.....	66
Figura 33 - Difrátogramas das amostras de cinzas de carvão modificadas com organosilano em diferentes diluições (Q = Quartzo, Mu = Mulita, e Ma = Magnetita).....	67
Figura 34 - Difrátogramas das amostras de cinzas de carvão modificadas com surfactante em diferentes diluições (Q = Quartzo, Mu = Mulita, e Ma = Magnetita).....	68
Figura 35 - Gota de água sobre a amostra de cinzas leve não tratada.....	70
Figura 36 - Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com orgânosilano CTOS-1 - 1:10 (v/v).....	71
Figura 37 - Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com orgânosilano CTOS-2 - 1:100 (v/v).....	71
Figura 38 - Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com orgânosilano CTOS-3 - 1:1000 (v/v).....	72
Figura 39 - Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com surfactante na CTSF-1 - 1:10 (v/v).....	73

Figura 40 - Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com surfactante na CTSF-2 - 1:100 (v/v).....	73
Figura 41 - Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas durante o primeiro ensaio preliminar: Coluna 1 (Solo-CNT-Solo); Coluna 2 (Solo-CTOS-Solo); Coluna 3 (Solo-CTOS-Zeólita-Solo).....	80
Figura 42 - Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas no segundo ensaio preliminar: Coluna 1(Solo-CNT-Solo); Coluna 2 (Solo-CTOS-Solo); Coluna 3 (Solo-CTOS-Zeólita-Solo).....	82
Figura 43 - Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas.....	85
Figura 44 - Concentração do elemento Mo no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas.....	86
Figura 45 - Concentração do elemento Cr no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas.....	86
Figura 46 - Concentração do elemento Se no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas.....	87
Figura 47 - Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)	89
Figura 48 - Concentração do elemento Mo no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)	90
Figura 49 - Concentração do elemento Se no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)	90
Figura 50 - Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)	94
Figura 51 - Concentração do elemento Mo no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)	94
Figura 52 - Concentração do elemento Se no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)	95

Figura 53 - Concentração do elemento Cr no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)	95
Figura 54 - Gráfico da vazão durante as 4 semanas de ensaio das colunas com cinzas não tratadas	98
Figura 55 - Gráfico comparativo das vazões das três colunas com cinzas tratadas com orgânosilano (CTOS-2)	99
Figura 56 - Gráfico comparativo das vazões das três colunas com cinzas tratadas com surfactante (CTSF-4)	100
Figura 57 - Variação do pH das amostras das três colunas com cinzas não tratadas	104
Figura 58 - Variação do pH das amostras das três colunas com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)	106
Figura 59 - Variação do pH das amostras das três colunas com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)	108

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO.....	3
2.1.	Objetivos específicos	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1.	Área de estudo.....	4
3.2.	Geologia da região de Figueira.....	5
3.3.	Geomorfologia da região de Figueira	6
3.4.	Solo da região de Figueira	7
3.5.	Carvão mineral.....	9
3.6.	Usina termoeletrica a carvão	10
3.7.	Produtos da combustão do carvão	12
3.8.	Estudos de lixiviação e estabilização	15
3.9.	Potencial toxicológico das cinzas leve de carvão mineral.....	17
3.9.1.	Arsênio	17
3.9.2.	Cádmio.....	17
3.9.3.	Chumbo	17
3.9.4.	Mercurio	18
3.9.5.	Selênio	18
3.10.	Organosilanos	19
3.11.	Surfactantes	21
3.12.	Ensaio em colunas com solo.....	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Amostra de cinzas de carvão da usina de Figueira.....	26
4.2	Avaliação da relação massa de cinzas/volume de água no ensaio de lixiviação	27
4.3	Tratamento das cinzas com organosilano para o ensaio em batelada	28
4.4	Tratamento das cinzas com surfactante (SF) para o ensaio em batelada	29
4.5	Determinação de pH e condutividade dos ensaios em batelada.....	30
4.6	Determinação do pH das cinzas tratadas	30
4.7	Determinação do ponto de carga-zero das cinzas tratadas.....	31
4.8	Morfologia das cinzas tratadas	31
4.9	Identificação dos grupos funcionais das cinzas tratadas	31

4.10	Composição mineralógica das cinzas tratadas	31
4.11	Ensaio de hidrofobicidade das cinzas tratadas	32
4.12	Coleta das amostras de solo no entorno da usina de Figueira	33
4.13	Determinação do pH do solo do entorno da usina de Figueira-PR	34
4.14	Determinação da umidade do solo do entorno da usina de Figueira	35
4.15	Determinação da matéria orgânica do solo do entorno da usina de Figueira	35
4.16	Determinação da textura do solo do entorno da usina de Figueira	36
4.17	Preparação de chuva sintética para ensaio em coluna de leito fixo	37
4.18	Dimensionamento e construção das colunas de leito fixo	37
4.19	Síntese de zeólita por tratamento hidrotérmico clássico	40
4.20	Estudos de lixiviação em coluna de leito fixo	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1.	Influência da relação volume de água/massa de cinzas leve nos testes de lixiviação	43
5.2.	Efeito do tipo e da quantidade do agente imobilizador	45
5.3.	Mecanismo de adsorção dos agentes imobilizadores nas cinzas de carvão	48
5.4.	Efeito dos diferentes tipos de tratamento no pH e na condutividade do lixiviado das amostras de cinzas leve	50
5.5.	Efeito dos diferentes tipos de tratamento nos valores de pH das amostras de cinzas leve	51
5.6.	Efeito dos diferentes tipos de tratamento no pH do ponto de carga zero das amostras de cinzas leve	52
5.7.	Morfologia das cinzas leve tratadas	58
5.8.	Grupos funcionais das cinzas leve tratadas	65
5.9.	Mineralogia das cinzas leve tratadas	67
5.10.	Hidrofobicidade das cinzas leve não tratadas e tratadas	68
5.11.	Avaliação dos solos coletados em Figueira	74
5.11.1.	Determinação dos valores de pH.....	74
5.11.2.	Determinação dos valores de umidade	75
5.11.3.	Determinação da porcentagem de matéria orgânica	75
5.11.4.	Determinação da textura do solo	76
5.12.	Determinação dos elementos tóxicos presentes nos lixiviados dos ensaios em coluna de leito fixo	77

5.12.1. Estudos preliminares	78
5.12.2. Estudos em triplicata	83
5.13. Avaliação da vazão do sistema de colunas de leito fixo	96
5.14. Avaliação do pH e da condutividade do lixiviado dos ensaios de coluna de leito fixo	100
6. CONCLUSÃO	109
7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS	112
ANEXOS	120

1 INTRODUÇÃO

As atividades industriais geram uma grande quantidade de resíduos sólidos e águas residuais, tanto na transformação de matéria-prima para a produção de bens de consumo como na venda e transporte dos produtos. Esses resíduos precisam ser reciclados, tratados ou descartados de forma a evitar danos ao meio ambiente.

Um dos métodos para destinação desses resíduos é a reutilização em outros processos industriais. No entanto, muitos desses não encontram um uso aplicável em outros processos, e por vezes, têm baixo valor agregado. Neste contexto, as usinas termoeletricas de geração de energia, em particular as usinas termoeletricas a carvão, são parte das atividades industriais que produzem uma grande quantidade de resíduos que não são completamente reutilizados em outros processos. Os produtos excedentes da combustão do carvão (cinzas de carvão) são dispostos como resíduos em aterros de cinzas, minas abandonadas, lagoas de sedimentação, bacias de sedimentação, etc. (BHATTACHARYYA, 2010).

As usinas termoeletricas do Brasil produzem cerca de 13 milhões de toneladas de resíduos provenientes da combustão do carvão por ano, das quais entre 65-85% são cinzas leve e de 15-35% são cinzas de fundo (FUNGARO *et al.*, 2009; CIENTEC, 2016).

No Brasil, os resíduos da queima do carvão são descartados em aterros de cinzas a céu aberto para minimizar seus custos de disposição e monitoramento, o que pode causar a eventual contaminação dos locais onde são depositados.

Além disso, esses aterros ocupam grandes áreas úteis que poderiam ser utilizadas para outros fins, como por exemplo, agricultura. Sendo assim, estudos de lixiviação e estabilização dos resíduos da combustão de carvão devem ser direcionados para evitar a contaminação do solo, águas superficiais, águas subterrâneas e vegetação.

As cinzas de carvão mineral possuem diversos elementos químicos em sua composição, dentre eles alguns considerados tóxicos como arsênio (As), cromo (Cr), chumbo (Pb) entre outros (DEPOI, 2008). Esses elementos tendem a se concentrar principalmente nas cinzas leve por terem um tamanho de partícula menor que as cinzas pesadas (IZIDORO, 2013).

Alguns agentes imobilizadores têm sido usados para reduzir ou mesmo impedir a lixiviação de elementos tóxicos das cinzas de carvão mineral. Dentre esses

agentes destacam-se os surfactantes, o sulfato de ferro e o cloreto de ferro III (BHATTACHARYYA, 2010; QIAN, 2005).

Além disso, DANIELS *et al.* (2009a) relataram que os compostos inorgânicos, substratos orgânicos (como polímeros sintéticos) e compostos bioquímicos (como biofilmes) também podem ser usados para imobilizar alguns elementos traço das cinzas.

Estudos demonstraram que os compostos orgânicos que contêm silício, chamados de organosilanos, podem ser misturados com as cinzas de carvão para formar um nanocompósito de superfície hidrofóbica, podendo reduzir a condutividade hidráulica da cinza e, assim, reduzir ou mesmo eliminar a capacidade de lixiviação de elementos tóxicos (DANIELS *et al.* 2009a e b).

Os surfactantes também podem modificar a superfície das cinzas tornando-a um material hidrofóbico e diminuindo, assim, o contato da sua superfície com o meio aquoso (BANERJEE *et al.*, 2006).

Embora uma quantidade significativa de cinzas possa ser usada na síntese de materiais com potencial para tratar efluentes (FUNGARO e IZIDORO, 2004; FUNGARO e IZIDORO, 2006a e b; IZIDORO e FUNGARO, 2007; FUNGARO *et al.*, 2009; SANTOS *et al.*, 2010; IZIDORO *et al.*, 2012b), a quantidade usada para essa finalidade provavelmente ainda será inferior à quantidade de resíduos gerada devido à demanda de energia elétrica crescente, sendo necessários portanto, estudos de lixiviação e estabilização dos resíduos remanescentes, com o intuito de tornar sua disposição menos agressiva ao meio ambiente.

2 OBJETIVO

O objetivo do presente estudo foi avaliar a estabilização dos principais elementos tóxicos presentes em cinzas leve de carvão por meio da sua modificação com agentes imobilizadores visando reduzir os possíveis impactos ambientais resultantes de sua disposição inadequada tornando o processo produtivo de uma termoelétrica mais sustentável.

2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos definidos para chegar ao objetivo principal deste estudo foram:

1. Determinar a concentração dos elementos tóxicos lixiviados a partir de amostra de cinzas leve de carvão usando diferentes proporções de água;
2. Determinar a lixiviação de elementos tóxicos a partir de cinzas leve de carvão tratadas com orgânosilano em diferentes proporções em ensaio em batelada;
3. Determinar a lixiviação de elementos tóxicos a partir de cinzas leve de carvão tratadas com surfactante em diferentes proporções em ensaio em batelada;
4. Avaliar as características físico-químicas dos solos coletados na região da usina termelétrica de Figueira.
5. Avaliar a retenção dos elementos tóxicos presentes em cinzas leve de carvão tratadas com agentes imobilizadores em colunas de leito fixo utilizando camadas de solo local.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Área de estudo

Estudos recentes mostraram que dentre todos os tipos de cinzas leve geradas no Brasil por meio da queima de carvão mineral em usinas termoeletricas, as cinzas leve da usina termoeletrica de Figueira (UTFG), localizada no município de Figueira, estado do Paraná, foi a cinza com maior concentração de elementos traço ambientalmente disponíveis (IZIDORO *et. al.*, 2012a; DEPOI *et. al.*, 2008).

A UTFG (Figura 1) está inserida na região conhecida como vale rio do Peixe, no município de Figueira - Paraná a 23° 51' 00" latitude S e 50° 24' 00" longitude W. A área territorial do vale do rio do Peixe é de 115 km². O município pertence à microrregião geográfica de Ibaiti composta por 8 municípios sendo eles: Conselheiro Mairinck, Curiúva, Figueira, Ibaiti, Jaboti, Japira, Pinhalão e Sapopema (CAMPANER, 2005).

Esta usina é propriedade da Companhia Paranaense de Energia (COPEL), sua operação e manutenção são feitas pela Companhia Carbonífera do Cambuí, responsável também pelas atividades de mineração (COPEL, 2010).

Figura 1 – Usina Termoeletrica de Figueira

Fonte: ARAUJO, 2014.

O carvão utilizado nesta usina é extraído de minas subterrâneas e passa por processo de beneficiamento, para ser então encaminhado para queima que ocorre em temperaturas que variam entre 1200 °C a 1400 °C. As minas de carvão e a

planta de beneficiamento estão localizados na cidade de Figueira-PR a cerca de 5 km da UTFG (IZIDORO, 2013).

3.2. Geologia da região de Figueira

O município de Figueira está situado na bacia sedimentar do Paraná (Figura 2). Esta bacia abrange o segundo e o terceiro planalto paranaense, compondo a maior área em superfície do Estado. Ela foi formada no período Devoniano até o final do Cretáceo há 400 milhões de anos atrás e está situada no centro-leste do continente sul-americano, representando uma área total de 281.600.000 km² (CAMPANER, 2005).

Figura 2 – Localização da Bacia Sedimentar do Paraná (área destacada do mapa)

Fonte: adaptado CAMPANER, 2005

A bacia do Paraná pode ser classificada como intracratônica simétrica, preenchida por sedimentos do paleozóico, mesozóico e lavas basálticas. O centro da bacia tem cerca de aproximadamente 5000 m na porção mais profunda e sua forma superficial côncava é oriunda do soerguimento da crosta terrestre, na borda leste da bacia do Paraná, denominado arqueamento de Ponta Grossa. O arqueamento das

rochas originou feixes subparalelos de fraturas, que deram passagem ao magma basáltico (CAMPANER, 2005).

3.3. Geomorfologia da região de Figueira

O local de estudo está situado na região morfológica do segundo planalto do Paraná ou planalto de Ponta Grossa (Figura 3). Este é constituído por sedimentos paleozóicos e mesozóicos, não perturbados por movimentos orogênicos, com suave inclinação para W, SW e NW (CAMPANER, 2008).

No Leste o segundo planalto limita-se com o primeiro planalto por intermédio da escarpa devoniana, formada pelo arenito branco das Furnas, tendo o vale do rio Iguaçu como início. O degrau é uma cuesta originada por erosão onde seu pedestal é constituído por rochas metamórficas da série Açungui (CAMPANER, 2005).

Figura 3 – Compartimentos geológicos/geomorfológicos do Paraná: localização do município de Figueira (destaque em vermelho)

Fonte: MINEROPAR, 2005 *apud*. CAMPANER, 2005.

Na borda oeste o segundo planalto está limitado com o terceiro planalto pela escarpa de sedimentos mesozóicos. Ao Norte desse limite se encontram as menores altitudes que variam entre 350 a 560 metros, mas algumas mesetas do arenito eólico Botucatu, cortadas por diques de diabásios com capas de lavas básicas do trapp do Paraná, elevam-se de 800 a 975 metros (CAMPANER, 2005).

De forma geral, os relevos do planalto de Ponta Grossa caracterizam-se por uma topografia suave, de colinas arredondadas e mesetas estruturais. Segundo MAACK (2002) *apud*. CAMPANER (2005) o plano de declive do território paranaense para oeste explica o fato de parte dos sistemas fluviais correrem para o interior do continente, desaguando na bacia do Paraná. Dentre os principais rios que desaguam no segundo planalto estão os rios Iguaçu, Ivaí, Tibagi e das Cinzas.

3.4. Solo da região de Figueira

Os solos do município de Figueira são classificados como PV. 10 (SHUQUAIR, 2002), que segundo a classificação da EMBRAPA (1999) são formados por uma associação argissolo vermelho-amarelo distrófico típico argiloso e muito argiloso. Esses tipos de solos são rasos, vermelhos, argilosos, imperfeitamente drenados, de permeabilidade rápida no horizonte A e lenta no B, sendo abrupta a transição entre os dois horizontes. E também, são considerados ácidos, de baixa saturação de bases, alta saturação de alumínio trocável e apresentam argila de atividade alta.

Os minerais presentes no solo local da usina são, predominantemente, os quartzo-feldspáticos e também muscovita, ilita, caolinita, plagioclásio, pirita e clorita.

No solo, de maneira geral, é possível encontrar elementos traço em sua composição. A presença desses elementos traço pode ser tanto de origem natural (Tabela 1), variando de acordo com a origem do solo e o tipo de rocha presente no local, quanto de origem antropogênica, dependendo das atividades desenvolvidas no local.

Tabela 1 - Elementos traço mais comuns em minerais primários

Mineral	Traço Constituinte	Suscetibilidade ao intemperismo
Olivina	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	Facilmente intemperizado
Hornblenda	Ni, Co, Mn, Sc, Lim V, Zn, Cu, Ga	
Augita	Ni, Co, Mn, Sc, Li, V, Zn, Pb, Cu, Ga	
Biotita	Rb, Ba, Ni, Co, Sc, Li, Mn, V, Zn, Cu, Ga	
Apatita	Terras Raras, Pb, Sr	
Anorthita	Sr, Cu, Ga, Mn	
Andesina	Sr, Cu, Ga, Mn	
Oligoclásio	Cu, Ga	
Albita	Cu, Ga	
Gamet	Gr, Ga, Mn	
Ortoclásio	Rb, Ba, Sr, Cu, Ga	Moderadamente estável
Muscovita	F, Rb, Ba, Sr, Cu, Ga, V	
Titanita	Terras Raras, V, Zn	
Ilmenita	Co, Ni, Cr, V	
Magnetita	Zn, Co, Ni, Cr, V	
Turmalina	Li, F, Ga	
Zircônio	Hf, U	
Quartzo	-	Muito resistente ao intemperismo

Fonte: ALLOWAY, 1990 *apud*. LANGE, 2012

As principais fontes de elementos traço em solo de origem antrópica são: poluição atmosférica (motores veiculares), queima de combustíveis fósseis e seus depósitos de cinzas, fertilizantes e pesticidas agrícolas, dejetos orgânicos (urbanos e industriais), rejeitos (urbanos e industriais), resíduos de indústrias metalúrgicas e mineração (LANGE, 2012).

De acordo com as diversas caracterizações realizadas no solo de Figueira-PR observa-se que a concentração de As e Co são elevadas e com potencial de contaminação devido sua mobilidade (KALKREUTH *et al.* 2013). Resultados similares foram observados por FLUES *et al.* (2008) e CAMPANER (2013), afirmando que houve um aumento na concentração de metais no solo próximo a usina, e que do ponto de vista ambiental o elemento As no solo de Figueira-PR é o mais crítico.

Outros autores encontraram em seus estudos a presença de alguns compostos poliaromáticos como o fenantreno, fluoranteno e pireno (KALKREUTH *et al.*, 2013), e alcanos lineares na concentração máxima de 1769,6 µg/kg⁻¹ e 561,6 µg/kg⁻¹ (MADRID, 2010), ambos abaixo dos valores limite para áreas contaminadas, porém indicando atividade antrópica na região.

Ainda, no solo de Figueira, foi detectada a presença de outros elementos traço como B, Zn, Cr, Vn, Se, Mo, U e V, mas em baixas concentrações (KALKREUTH, 2013; CAMPANER, 2013).

3.5. Carvão mineral

O carvão mineral é um combustível fóssil, sólido, com coloração preta ou marrom. De origem sedimentar, ele é composto de carbono, enxofre, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e outros elementos traço. Sua classificação se dá pela porcentagem de carbono presente no material, quanto maior a porcentagem de carbono, mais nobre o é carvão. Existem quatro tipos principais de carvão mineral (do mais puro para o menos puro): a turfa 55 a 64%, o linhito – 65 a 74%, a hulha – 75 a 89% e o antracito – 90% a 95% (CAMPANER, 2008).

O carvão mineral foi uma das primeiras fontes de energia utilizadas industrialmente pelo homem, sendo um dos pilares da Primeira Revolução Industrial. O calor gerado pela queima do carvão aquecia a água que gerava o vapor para movimentar as máquinas utilizadas na época. Somente no fim do século XIX iniciou-se o uso do vapor gerado da queima do carvão para a produção de energia elétrica. Com o passar dos anos, o carvão mineral foi sendo gradativamente substituído por outras matrizes energéticas (petróleo, gás natural, etc.) e só na década de 70, por conta da alta no valor do petróleo, o carvão voltou a ser utilizado em para abastecimento energético, sendo utilizado até hoje (ANEEL, 2008).

A extração do carvão mineral é feita de acordo com seu posicionamento na litologia local podendo ser minas tanto a céu aberto como subterrâneas. Dependendo da qualidade do material é necessária a realização de um beneficiamento para a extração de rochas não-combustíveis. Em Figueira, boa parte das jazidas estão localizadas próximas a usina (Figura 4) e são compostas principalmente de antracito (CAMPANER, 2008).

Figura 4 –Localização das minas de carvão mineral no município de Figueira-PR

Fonte: CARTA DO BRASIL, 1970 *apud*. RICARDO-BRACO, 2002.

3.6. Usina termoeletrica a carvão

As usinas termoeletricas desempenham um papel essencial na geração de eletricidade em todo o mundo. Segundo a associação WORLD COAL (2018), atualmente as usinas termoeletricas a carvão alimentam 37% da demanda elétrica global. No Brasil, de acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE, 2017), espera-se que as termoeletricas façam parte da expansão na produção de energia elétrica no país até 2026 com instalações mais modernas e mais eficientes.

As usinas termoelétricas implantadas hoje no Brasil estão localizadas conforme a Tabela 2:

Tabela 2 – Usinas termoelétricas a carvão em operação no Brasil

Usina	Potência (kW)	Proprietário	Município - UF
Candiota III	350.000	Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica	Candiota - RS
Figueira	20.000	Copel Geração S/A	Figueira - PR
Jorge Lacerda I e II	232.000	Tractebel Energia S/A	Capivari de Baixo - SC
Jorge Lacerda III	262.000	Tractebel Energia S/A	Capivari de Baixo - SC
Jorge Lacerda IV	363.000	Tractebel Energia S/A	Capivari de Baixo - SC
Porto do Itaqui (Antiga Termomaranhão)	360.137	Itaqui Geração De Energia S/A	São Luís - MA
Porto do Pecém I (Antiga MPX)	720.274	Porto do Pecém Geração de Energia S.A.	São Gonçalo do Amarante - CE
Porto do Pecém II	365.000	Porto do Pecém Geração de Energia S.A.	São Gonçalo do Amarante - CE
São Jerônimo	20.000	Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica	São Jerônimo - RS

Fonte: adaptado Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL, 2018.

O funcionamento de uma usina termoelétrica a carvão é feito da seguinte forma:

O carvão mineral é levado por esteiras até um pulverizador, lá ele é moído até formar um pó fino (isso é feito para aumentar superfície de contato e assim queimar mais rapidamente). Então o carvão em pó é injetado na câmara de combustão das caldeiras e queimado a alta temperatura (Figura 5). Os gases quentes e a energia calorífica produzida convertem a água nos tubos que revestem a caldeira em vapor.

O vapor de alta pressão passa para uma turbina que contém lâminas semelhantes a hélices. O vapor empurra essas lâminas fazendo com que o eixo da turbina gire em alta velocidade, esse eixo é acoplado a um gerador. O gerador consiste em bobinas de fio de cobre enroladas, a eletricidade é gerada quando estes são rodados rapidamente em um campo magnético forte. Depois de passar pela turbina, o vapor é condensado e retorna à caldeira para ser aquecido mais uma vez (SILVA, 2013).

As cinzas são coletadas no fundo da caldeira (cinzas pesadas) ou nos filtros ciclone e manga (cinzas leve). Todas as cinzas são armazenadas e posteriormente destinadas ao aterro.

A eletricidade gerada é transformada em voltagens mais elevadas (até 400.000 volts) usadas para uma transmissão mais econômica e eficiente através das linhas. Quando se aproxima do ponto de consumo (casas, por exemplo), a eletricidade é transformada em sistemas de tensão mais seguros de 100 a 250 volts usados no mercado interno (WORLD COAL, 2018).

Figura 5 – Esquema de funcionamento de uma usina termoeletrica a carvão

Fonte: SILVA, 2013.

3.7. Produtos da combustão do carvão

Os Produtos da Combustão do Carvão – PCCs – são resíduos gerados durante o processo de geração de energia elétrica em usinas termoeletricas a carvão. Esses materiais incluem as cinzas volantes ou leves, as cinzas pesadas ou de fundo, a escória da caldeira e o subproduto do FGD (*do inglês Flue Gas Desulfurization*).

As cinzas de origem mineral são formadas pela combustão direta do carvão fóssil (sólido) constituído por dois grupos intimamente ligados, um grupo orgânico (carbono fixo e material volátil) e um grupo mineral (argilas, piratas, carbonatos, entre

outros). Quando há a ação do calor, o grupo orgânico gera coque e voláteis, já o grupo mineral se transforma na cinza com uma mineralogia modificada (oxidação dos sulfetos, decomposição dos carbonatos, perda de água, etc.) (ROHDE, 2006 apud. LANGE *et al.* 2011).

Essas cinzas são formadas de elementos não combustíveis do carvão e também de uma parte combustível, mas que não foi queimada devido à combustão incompleta do carvão pulverizado na câmara de combustão (LANGE *et al.*, 2011).

As cinzas geradas em uma usina têm as seguintes características:

- Cinzas Leve (cinza seca) – com granulometria fina inferior a 0,15mm e teor de carbono não queimado de 5 a 10%. Essas cinzas são carregadas pelo fluxo de ar e são retiradas por meio de filtros ciclone, filtros manga ou precipitadores eletrostáticos.
- Cinzas Pesada (cinza úmida) – são partículas maiores e mais grossas que as cinzas leve e teor de carbono não queimado entre 10 a 20%. Essas precipitam no interior do forno onde normalmente são retiradas por fluxo de água (SILVA, 2013).
- Escória da caldeira – material grosseiro incrustado no fundo da caldeira, formado de carvão não queimado e impurezas. (IZIDORO, 2013).
- FGD (do inglês *Flue Gas Desulfurization*) – é uma mistura de cinzas com um material alcalino, geralmente hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2). Esse processo é utilizado pelas usinas para a remoção do SO_2 no efluente gasoso (SANTOS, 2007).

Existe ainda uma pequena parcela de cinzas que pode ser liberada para a atmosfera. Essa parcela varia de 0,5% a 10% de acordo com a quantidade e tipo de filtros de retenção instalados no sistema (FLUES *et al.* 2008).

Estima-se que no Brasil sejam produzidas cerca de 13 milhões toneladas de cinzas por ano, sendo 85% de cinzas leve e 15-35% de cinzas pesadas. Estes materiais são considerados um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil (LEVANDOWSKI e KALKREUTH, 2008; CIENTEC, 2016). Além de serem produzidas em maior quantidade, as cinzas leve são os materiais que mais concentram elementos tóxicos após a queima de carvão mineral em usinas termoeletricas.

A usina termoeletrica de Figueira-PR (UTFG) funciona desde 1963 gerando, ao ano, uma média de 50.000 toneladas de cinzas leve e 5.000 toneladas de cinza pesada. Essas cinzas são dispostas em aterros específicos ou usadas para tamponamento de minas de extração desativadas, porém, mesmo com os devidos cuidados tomados pela equipe da usina, existem ainda riscos ambientais atribuídos a esse tipo de disposição que devem ser levados em consideração (Figura 6).

No ano de 1998, um sistema de retenção composto por um filtro ciclone e um filtro manga foi instalado na UTFG (FLUES *et al.* 2008). Atualmente uma nova estrutura está sendo implantada para o funcionamento da queima do carvão por leito fluidizado borbulhante contendo um sistema de dessulfurização dos gases de combustão (COPEL, 2017).

Figura 6 – Esquema da disposição de cinzas de carvão e suas possíveis consequências

Fonte: ROHDE *et al.*, 2006

LEVANDOWSKI e KALKREUTH (2009) demonstraram que a mineralogia das cinzas da UTFG é composta, principalmente, de mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), quartzo (SiO_2) e hematita (Fe_2O_3). Outros autores observaram os mesmos elementos em amostras de cinzas da UTFG como IZIDORO, 2013.

Os principais elementos traço identificados na composição química das cinzas da UTFG foram As, Zn, Mn, Sn e B (KALKREUTH *et al.*, 2013). Porém existem também outros elementos tais como, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Ti e U (DEPOI *et al.*, 2008; LEVANDOWSKI e KALKREUTH, 2009; LANGE, 2011; IZIDORO, 2013).

IZIDORO, (2013) fez um estudo da caracterização completa das cinzas leve de Figueira e, segundo este estudo, o pH das cinzas possui caráter alcalino (aprox. 8,0) devido à presença dos ânions carbonato, hidrogenocarbonato, óxido ou hidróxido que formam compostos com os cátions K^+ , Ca^+ , Mg^+ e Na^+ presentes nas cinzas. Por conta do possível processo de dissolução dos elementos presentes nessas cinzas os valores de condutividade das cinzas de UTFG variam de 500 μS a 600 μS .

O valor de umidade obtido para as cinzas de Figueira foi de 0,8%, e o valor de perda por calcinação obtido por IZIDORO, (2013) foi de 9,13% demonstrando uma eficiência mediana no sistema de queima de carvão da usina comparado a outras usinas termoeletricas brasileiras. A massa específica das cinzas da UTFG foi de aproximadamente 2,40 $g\ cm^{-3}$ e sua área superficial foi de aproximadamente 8,3 $m^2\ g^{-1}$ (IZIDORO, 2013).

Ainda baseado no mesmo estudo, a morfologia das cinzas da UTFG foi caracterizada pela presença de formas esféricas de diferentes diâmetros e partículas irregulares de tamanhos variados, essa morfologia é típica de usinas que utilizam o processo de queima com o carvão na forma pulverizada (IZIDORO, 2013).

Todos os resultados da caracterização da cinzas da UTFG realizadas por esses autores estão descritos nos Anexos 1 à 7.

No país, a principal aplicação industrial para as cinzas leve geradas é na produção de concreto e cimento Portland (ROHDE *et al.*, 2006), porém, a taxa de produção desses resíduos ultrapassa a taxa utilizada neste setor, fazendo com que a maior parte seja disposta em lugares impróprios, gerando problemas de ordem econômica e ambiental.

3.8. Estudos de lixiviação e estabilização

Conforme descrito anteriormente, as cinzas de carvão contêm elementos traço tóxicos, os quais podem ser lixiviados em contato com água e contaminar o solo e corpos hídricos, dependendo da forma de disposição das cinzas (DEPOI *et al.*, 2008).

Uma forma de estabilizar elementos tóxicos presentes em compostos inorgânicos, como as cinzas de carvão, é a utilização de substratos orgânicos como polímeros sintéticos, compostos bioquímicos (biofilmes) e surfactantes (DANIELS *et al.*, 2009a).

Estudos mostraram que a utilização de compostos orgânicos que contém silício como parte integral da molécula, os chamados compostos de organosilano, 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 (DANIELS *et al.*, 2009a).

O efeito da modificação orgânica nas cinzas é normalmente avaliado em termos de condutividade hidráulica e força ou capacidade de sorção (DANIELS *et al.*, 2009a, b e c). Um experimento em batelada revelou que as cinzas modificadas com organosilano resultou na redução da condutividade do percolado, e nas concentrações de arsênio, boro, crômio, e selênio do material lixiviado das cinzas de carvão (DANIELS *et al.*, 2009a).

Por outro lado, diversos autores têm observado um alto potencial de retenção de metais utilizando camadas específicas de solo (em especial nos argilosos) em áreas de disposição de resíduos sólidos urbanos. ROUSE e PYRIH (1993) afirmam que solos com constituição argilosa podem agir como barreira geoquímica e prevenir o movimento de vários constituintes químicos em direção às águas subterrâneas.

Estudos anteriores mostraram que alguns elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão da UTFG são lixiviados e podem ser imobilizados em solos sem tratamento.

LANGE, (2012) avaliou a mobilidade de As, Cd, Zn, Pb e Mo em colunas de solo franco arenoso com cinzas de carvão da UTFG. Os resultados obtidos mostraram que o Pb não foi lixiviado das cinzas de carvão, o Cd foi o elemento mais retido no solo seguido do As. Os elementos Cd e As excederam os valores de intervenção estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes. O Mo não foi detectado no solo e no lixiviado dos ensaios e o Zn não apresentou risco ambiental.

A pesquisadora SILVA, (2013) avaliou a mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de Latossolo argiloso com cinzas de carvão da UTFG. Os resultados obtidos mostraram que o Pb não foi lixiviado das cinzas de carvão. Os elementos As, Cd, Mo e Zn foram lixiviados, mas não foram detectados no percolado, indicando que esses elementos ficaram retidos no solo. A concentração de Cd no solo estava acima do valor de referência e abaixo do valor de intervenção. A concentração do As estava acima do valor de intervenção e, portanto, foi classificado como elemento crítico do ponto de vista ambiental.

3.9. Potencial toxicológico das cinzas leve de carvão mineral

Os compostos presentes nas cinzas leve de carvão mineral, com a ação das intempéries, tendem a lixiviar. Nesse lixiviado, muitas vezes, há um número expressivo de elementos tóxicos. Caso a disposição dessas cinzas não tiver sido feita de forma adequada, o lixiviado pode lentamente acabar contaminando as lagoas e/ou aterros de disposição (NAWAZ, 2013).

Além dos danos causados pela disposição inadequada dessas cinzas na natureza, esses mesmos elementos tóxicos podem causar danos à saúde pela inalação, ingestão e bioabsorção das cinzas trazendo sérios riscos à população (NAWAZ, 2013).

PANDEY (2014) demonstrou que o arsênio, o cádmio, o chumbo, o mercúrio e o selênio são os elementos comumente encontrados nas cinzas de carvão que afetam a saúde humana. Os efeitos toxicológicos causados por cada um desses elementos estão descritos a seguir:

3.9.1. Arsênio

A exposição crônica ao arsênio na água pode causar vários tipos de câncer (pele, bexiga, pulmão e rim), podendo até levar a morte. Sua ingestão leva a doenças cardiovasculares e diabetes e sua inalação pode causar câncer de pulmão. Em níveis mais baixos pode causar náuseas e vômitos, diminuição da produção de glóbulos vermelhos e brancos e efeitos cardiovasculares (PANDEY, 2014).

3.9.2. Cádmio

O cádmio é facilmente absorvido pelos pulmões, resultando em doenças renais e doenças pulmonares obstrutivas, como enfisema e o câncer de pulmão. O cádmio também pode gerar o aumento da pressão arterial (hipertensão), ele também afeta o metabolismo do cálcio e pode resultar em perda mineral óssea e dores associadas à osteoporose e a fraturas ósseas (PANDEY, 2014).

3.9.3. Chumbo

Os efeitos na saúde associados à exposição ao chumbo incluem danos ao sistema nervoso, atrasos no desenvolvimento, hipertensão, diminuição da acuidade auditiva, síntese de hemoglobina prejudicada e comprometimento do

sistema reprodutivo masculino. As crianças em particular são mais sensíveis aos efeitos do chumbo podendo gerar inchaço do cérebro, doença renal, efeitos na hemoglobina e possível morte. Uma das vias de exposição ao chumbo é pela ingestão de água contaminada ou o contato direto com solos contaminados (PANDEY, 2014).

3.9.4. Mercúrio

O mercúrio é um composto bioacumulador, ou seja, se acumula em tecido animal e/ou vegetal. Quando o mercúrio está em contato com o solo ou a água, é convertido por bactérias em metilmercúrio, uma forma orgânica que pode ser absorvida por pequenos organismos, consumidos por organismos maiores chegando até mesmo nos seres complexos como os peixes ou os mamíferos. A alta concentração nesses animais se torna um caminho para a exposição humana. A exposição ao mercúrio gera sérios problemas neurológicos, podendo levar à paralisia parcial, total e até à morte. Durante a gestação ou infância pode causar atrasos e anormalidades no desenvolvimento, redução do QI e atraso mental e comportamental (PANDEY, 2014).

3.9.5. Selênio

O selênio é usado pelo corpo em uma variedade de funções celulares, sua ingestão diária recomendada é de 55 a 70 µg. O excesso de ingestão de selênio pode gerar perda de apetite, prejudicar a visão e danos ao labirinto. O selênio, assim como o mercúrio, é bioacumulável e exposições elevadas a ele podem levar à paralisia e até à morte (PANDEY, 2014).

Apesar dos sérios riscos da disposição das cinzas para o meio, os estudos de DANIELS *et al.*, (2009b) mostraram que os elementos tóxicos podem ser imobilizados nas cinzas de carvão por meio do uso de agentes imobilizadores, como os orgânosilanos, reduzindo o risco toxicológico e assim protegendo o meio ambiente e a saúde humana.

3.10. Organosilanos

Os organosilanos são compostos formados por silício monomérico são conhecidos como silânos. Um silâno que contém pelo menos uma ligação carbono-silício (Si-C) em sua estrutura é conhecido como um orgânosilano (MATERNE *et al.*, 2006). Uma molécula de organosilano possui três elementos fundamentais (Figura 7).

Figura 7 – Elementos fundamentais na estrutura química do organosilano

X = orgânico (por exemplo: amina, vinil, etc.)

R' = metil-, etil-, isopropil-, etc.

R = aril- ou alquil- (CH₂)_n com n = 0, 1 ou 3

Fonte: MATERNE *et al.*, 2006

no qual:

- “ X ” representa um radical orgânico não-hidrolisável. Esse radical pode ser reativo com outro produto químico (por exemplo: amina, epóxi, vinil, metacrilato, enxofre) ou não reativo (por exemplo: alquil-)
- “ R' ” representa um grupo hidrolisável como um grupo alcoxi- ou um grupo acetoxi-, que pode reagir com várias formas dos grupos hidroxil- presentes em minerais ou polímeros e liberando álcoois (metanol, etanol, propanol) ou ácidos (ácido acético). Os grupos hidrolisáveis podem proporcionar a ligação com substratos inorgânicos ou orgânicos
- “ R ” representa um espaçador, que pode ser um grupo de cadeia aril- ou alquil-.

Devido a sua dupla reatividade os orgânosilanos podem ser utilizados como pontes entre substratos inorgânicos (minerais e metais) e substratos orgânicos ou mesmo matrizes poliméricas (borracha, termoplásticos ou termofixadores). A Figura 8 ilustra essa ligação (MATERNE *et al.*, 2006).

Figura 8 – Ligações de uma molécula de orgânosilano

Fonte: traduzido MATERNE *et al.* 2006

Na indústria, os orgânosilanos vêm sendo usados como agentes de união entre compostos imiscíveis, agentes de adesão, entre outros (MATERNE *et al.* 2006).

Em estudos mais recentes, orgânosilanos foram ligados irreversivelmente com cinzas leve de carvão ou com o solo para garantir a esses materiais uma característica de hidrofobicidade (DANIELS *et al.*, 2009a e b; DANIELS e HOURANI, 2014).

DANIELS *et al.* (2009b) observaram que as amostras de solo tratadas com a maior proporção de orgânosilano - água (1:10) reduziram sua porcentagem de umidade em 29% e aumentaram sua porcentagem de massa seca em 6%, porém esses resultados variam de acordo com o tipo de solo. (DANIELS e HOURANI, 2014).

DANIELS e HOURANI (2014) observaram uma elevada resistência à erosão nas amostras tratadas, esse resultado foi atribuído à baixa interação da água com as amostras tratadas com orgânosilano devido às características hidrofóbicas atribuídas ao material após o tratamento.

Quanto ao tratamento das cinzas leve, DANIELS *et al.* (2009a) observaram a mesma redução na porcentagem de umidade e o aumento de massa seca em amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano. Observaram também, que o pH das amostras com perfil básico após o tratamento com orgânosilano adquiriram um perfil mais ácido e os valores de condutividade reduziram drasticamente (DANIELS *et al.* 2009b). Por fim, todas as amostras tratadas apresentaram um alto grau de hidrofobicidade atribuído pelo autor como efeito do tratamento com orgânosilano.

O estudo também demonstrou que a concentração de alguns elementos traço (Cr, As, B e Se) do lixiviado das cinzas leve reduziram drasticamente após o tratamento com orgânosilano concluindo que esse composto pode ser usado como agente imobilizador (DANIELS, *et al.* 2009b).

O grupo metil ($-\text{CH}_3$) é um dos grupos ativos que pode dar características de hidrofobicidade no material tratado. O orgânosilano etoxitrimetilsilano ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{OSi}$) é um dos orgânosilanos disponíveis no mercado com esse grupo ativo (Figura 9).

Figura 9 - Estrutura química do etoxitrimetilsilano

Fonte: Adaptado PUBCHEM, 2018

3.11. Surfactantes

Os surfactantes são compostos que possuem atividade na superfície da interface entre duas fases (ex.: água-óleo). Outra forma de descrição desses compostos é como agente tenso-ativo, pois possuem duas regiões bem definidas em suas moléculas sendo uma região polar (hidrofílica) e outra região apolar (hidrofóbica) (MAGDALENA, 2015).

De maneira geral, os surfactantes têm a característica de formarem, a partir de uma dada concentração, agregados em uma solução aquosa. Esses agregados são denominados micelas e a concentração de micelização ou o processo de formação de micelas é denominado concentração crítica micelar (CMC), conforme esquema na Figura 10.

Figura 10 – Processo de micelização do surfactante em solução aquosa

Fonte: MANISSO, 2001 *apud*. MAGADLENA, 2015

Os surfactantes podem ser classificados como: não-iônicos e iônicos, os surfactantes iônicos podem ser divididos em aniônicos e catiônicos conforme Figura 11 (MATHEBULA, 2013).

Figura 11 – Classificação de um surfactante de acordo com sua carga

Fonte: adaptado de MATHEBULA, 2013

Os surfactantes são amplamente utilizados na indústria como inibidores de corrosão, anticoagulantes na produção de fertilizantes, agentes de flutuação, facilitadores de adesão, catalizadores químicos, dispersantes, entre outros. Quando aplicados em materiais, os surfactantes alteram as propriedades físicas podendo levar à formação de uma superfície hidrofílica ou hidrofóbica. Por exemplo, se um material de carga negativa for tratado com um surfactante catiônico, esse material pode adquirir características hidrofóbicas enquanto que um surfactante aniônico pode trazer características hidrofílicas ao material e vice-versa (MATHEBULA, 2013).

O brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) é um surfactante catiônico com carga permanentemente positiva que possui aminas quaternárias de cadeia alquílica longa (Figura 12). É um dos surfactantes mais utilizados devido à sua disponibilidade e baixo custo.

Figura 12 - Estrutura química do brometo hexadeciltrimetilamônio

Fonte: MERCK, 2018

O processo de modificação das cinzas de carvão com surfactante ocorre da seguinte forma: o material a ser tratado é misturado com a solução do surfactante, no início da reação as moléculas catiônicas formam uma monocamada na superfície externa das cinzas via troca iônica (Figura - 13a) (ATIKIN *et al.* 2003). Quando a concentração do surfactante aumenta e toda superfície do material já está coberta pela monocamada inicia-se o processo de formação de uma bicamada via interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante (devido às forças coercivas fracas de Van der Waals). Durante essa etapa observa-se a formação de monocamadas e/ou bicamadas incompletas (Figura - 13b).

Quando ocorre o total recobrimento do material pela segunda camada de moléculas tem-se então a bicamada completa e as cargas superficiais das cinzas passam de negativas para positivas (Figura -13c) (ATIKIN *et al.* 2003; MATHEBULA, 2013; ALCANTARA, 2016).

Figura 13 - Adsorção de surfactante na superfície das cinzas de carvão: (a) monocamada; (b) bicamada incompleta; (c) bicamada completa

Fonte: BERTOLINI, 2014 apud. ALCANTARA, 2016

A metodologia mais comumente aplicada para testar a efetividade do tratamento de materiais com agentes imobilizantes é a metodologia em batelada. Porém existem outras formas de avaliar essa efetividade, umas dessas formas são os ensaios em coluna. Estes são amplamente utilizados para analisar os efeitos das intempéries em solos e outros materiais.

3.12. Ensaios em colunas com solo

A metodologia de ensaio em colunas é amplamente utilizada em estudos ambientais, pois consegue simular as condições naturais de uma área com maior precisão. A montagem do ensaio deve ser feita com cuidado para obter bons resultados, e para isso, os materiais utilizados devem ser inertes para evitar a contaminação da amostra.

A amostra de solo usada no preenchimento pode ser tanto deformada (camadas litológicas misturadas no processo de amostragem), como indeformada (camadas litológicas preservadas no processo de amostragem) dependendo do estudo. Esse mesmo solo pode já estar contaminado ou ser contaminado ao longo do experimento pela inclusão de um determinado poluente na coluna. (LANGE, 2012).

O experimento de lixiviação pode ser feito com a adição de solução em sistemas abertos (contato com a atmosfera) ou fechados (sem contato com a atmosfera) dependendo do tipo de solução ou resíduo a ser estudado. Após o término do experimento o lixiviado e o solo/resíduo são analisados de acordo com o objetivo do estudo.

Diversas variáveis podem ser controladas nos estudos de colunas de solos como: tempo de retenção, vazão de lixiviação, volume de lixiviação, proporção solo: resíduo, temperatura, etc. (SILVA, 2013).

Apesar das incertezas oriundas desse tipo de análise, os dados obtidos nesses estudos podem indicar o comportamento dos elementos tóxicos em condições bem próximas da realidade, dando informações importantes para o entendimento das relações entre o solo e resíduo e/ou contaminante e assim evitando ou auxiliando no retardamento e na remediação de áreas contaminadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi organizado em etapas descritas abaixo.

Primeira etapa: Coleta e Caracterizações do solo

Amostras de cinzas de carvão e solo foram coletadas na UTFG. As amostras de solo foram caracterizadas físico-quimicamente. As caracterizações realizadas nas amostras de solo foram somente aquelas consideradas relevantes para o presente estudo.

Segunda etapa: Ensaios em batelada com cinzas de carvão

Avaliou-se: (a) influência da relação massa de cinzas/volume de água na concentração dos elementos lixiviados das cinzas não tratadas; (b) as capacidades de imobilização dos elementos tóxicos presentes nas cinzas tratadas com diferentes concentrações dos agentes imobilizadores.

Terceira etapa: Caracterizações

Amostras de cinzas de carvão tratadas com os agentes imobilizadores foram caracterizadas.

Quarta etapa: Ensaios em coluna de leito fixo contendo cinzas de carvão e solo

(a) determinou-se o volume de chuva ácida sintética a ser usado no estudo; (b) a amostra de solo e as amostras de cinzas tratadas foram selecionadas a partir resultados dos ensaios das etapas anteriores; (c) realizaram-se ensaios preliminares para determinação da melhor metodologia para a montagem da coluna; (d) realizaram-se ensaios usando a metodologia selecionada.

A Figura 14 mostra um fluxograma simplificado da estrutura organizacional deste estudo.

Figura 14 – Fluxograma simplificado da estrutura organizacional do estudo

Fonte: autor da dissertação

4.1 Amostra de cinzas de carvão da usina de Figueira

O resíduo escolhido para o presente estudo foi as cinzas leve retidas no filtro de mangas da UTFG. Esse material foi escolhido pelo fato de ser gerado em maior quantidade quando comparado 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 (Figura 15) em dois períodos, o primeiro no ano de 2009 e o segundo no ano de 2015, ambas sem nenhum tratamento prévio. O estudo de caracterização da amostra foi realizado por IZIDORO *et al.* (2012) e FUNGARO *et al.* (2013) e encontram-se como Anexo do presente estudo.

Figura 15 – Filtro de mangas da Usina Termelétrica de Figueira (PR)

Fonte: autor da dissertação

4.2 Avaliação 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 sem nenhum tratamento prévio (CNT) foi

misturada com água deionizada em diferentes proporções, conforme mostrado na Tabela 3. As amostras foram agitadas manualmente por 10 segundos 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 HNO₃ 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 3 - Proporções de cinzas não tratadas e água

Amostra	Massa de cinzas:Volume de água (g/mL)	Relação cinzas:água
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

Fonte: autor da dissertação

4.3 Tratamento das cinzas com organosilano para o ensaio em batelada

Diferentes soluções com concentrações variadas de orgânosilano (OS) foram preparadas e utilizadas para o tratamento das cinzas. O orgânosilano utilizado foi o Etoxitrimetilsilano (C₅H₁₄OSi; M.M. 118,25 g/mol) da Merck.

As soluções foram preparadas a partir da diluição da solução estoque (6,4 mol L⁻¹) na 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 de 5 g de cinzas para 10 ml de solução de OS e nomeadas como CTOS-1, CTOS-2 e CTOS-3 (Tabela 4). As amostras de cinzas tratadas foram deixadas para secar em temperatura ambiente.

Tabela 4 – Proporções de cinzas tratadas com OS e água

Amostras	Relação OS:água (v/v)
CTOS-1	1:10
CTOS-2	1:100
CTOS-3	1:1000

Fonte: autor da dissertação

No ensaio de lixiviação, água deionizada foi misturada com 2,5 g de cada amostra seca de cinzas tratadas com OS (CTOS-1, CTOS-2 e CTOS-3) usando a proporção de água definida anteriormente (1:10 (m/v)). 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.

4.4 Tratamento das cinzas com surfactante (SF) para o ensaio em batelada

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.

Primeiramente, foram preparadas duas soluções estoque de HDTMA-Br nas concentrações de $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,8 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, as soluções de HDTMA-Br iniciais foram diluídas na proporção de 1:10, 1:100 e 1:1000 (v/v) de SF e água para a comparação com o organosilano. O tratamento das cinzas com SF e o ensaio de lixiviação seguiram o procedimento descrito no item 4.3. As cinzas tratadas foram nomeadas como CTSF-1, CTSF-2, CTSF-3, CTSF-4, CTSF-5 e CTSF-6 (Tabela 5).

Tabela 5 – Proporções de cinzas tratadas com SF e água

Amostra	Solução Estoque	HDTMA-Br: água (v/v)
	1,8 mol L ⁻¹ HDTMA-Br	
CTSF-1		1:10
CTSF-2		1:100
CTSF-3		1:1000
	0,9 mol L ⁻¹ HDTMA-Br	
CTSF-4		1:10
CTSF-5		1:100
CTSF-6		1:1000

Fonte: autor da dissertação

4.5 Determinação de pH e condutividade dos ensaios em batelada

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

4.6 Determinação do pH das cinzas tratadas

Para a determinação do pH das cinzas tratadas com surfactante (0,9 mol L⁻¹) e das cinzas tratadas com organosilano, 25 mL de água deionizada foram misturadas com 0,25g das amostras. As soluções foram agitadas em agitador mecânico (Orbital Shaker Incubator – Mod. SF-670) a 120 rpm. As amostras foram filtradas e o pH (Orion – Mod.420A) aferido.

4.7 Determinação do ponto de carga-zero das cinzas tratadas

O ponto de carga zero das cinzas tratadas com surfactante ($0,9 \text{ mol L}^{-1}$) e das cinzas tratadas com orgânosilano foi determinado utilizando a metodologia denominada “teste dos 11 pontos” onde, 0,1 g da amostra foi misturada com diferentes soluções de NaNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) até atingir o pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12. As soluções foram agitadas em agitador mecânico (Orbital Shaker Incubator – Mod. SF-670) a 120 rpm por 24 h, filtradas e o pH (Orion – Mod.420A) aferido.

4.8 Morfologia das cinzas tratadas

A morfologia das cinzas tratadas com orgânosilano e das cinzas tratadas com surfactante ($0,9 \text{ mol L}^{-1}$) foi verificada da seguinte maneira: Ambas as amostras foram colocadas em um suporte metálico e recobertas com Au para torna-las condutoras e assim, gerar imagens de alta resolução. O aparelho utilizado para este fim foi o microscópio eletrônico de varredura (MEV) de alta resolução JEOL JSM-6701F (Emissão de campo), com os aumentos de 500, 1000 e 2000x a 5 kV. Esses ensaios foram realizados no Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.9 Identificação dos grupos funcionais das cinzas tratadas

Para identificação dos grupos funcionais presentes nas cinzas, as amostras foram submetidas à técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) usando um aparelho da marca Thermo-Nicolet, modelo Nexus 670 FTIR na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . As amostras foram submetidas a um pastilhador a uma pressão de 10000 psi durante 1 minuto. A pastilha foi então colocada em uma porta amostra e acoplada ao equipamento para a realização das medidas e obtenção dos espectros.

4.10 Composição mineralógica das cinzas tratadas

Para verificação da composição mineralógica das cinzas tratadas com orgânosilano e das cinzas tratadas com surfactante ($0,9 \text{ mol L}^{-1}$), as amostras foram colocadas em uma porta amostra de vidro e analisadas em difratômetro de raios X

Rigaku modelo Miniflex II com monocromador em radiação Cu K- α , gerada a 40 kV e 20mA. A velocidade de varredura foi de 0,050°/s com 2θ variando entre 5 e 90 graus.

A identificação das fases cristalinas foi feita com auxílio do programa de computador *Search-Match* e do banco de dados de padrões de difração do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)/ Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*. Essa análise foi realizada no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

4.11 Ensaio de hidrofobicidade das cinzas tratadas

Para o ensaio de hidrofobicidade foi utilizada a metodologia de tempo de penetração da gota d'água (adaptado de LEELAMANIE *et al.*, 2010), onde, uma camada de 5 g de amostra de cinzas leve não tratadas, cinzas leve tratada com organosilano e cinzas leve tratada com surfactante (0,9 mol L⁻¹) foram colocadas em lâminas de vidro. Em seguida, uma gota com ~50 μ L de água deionizada foi aplicada sobre cada amostra e o tempo total para que a gota de água penetrasse por completo foi mensurado. A classificação quanto à hidrofobicidade das amostras foi determinada conforme a Tabela 6:

Tabela 6 – Grau de hidrofobicidade de acordo com o tempo de penetração da gota d'água

Tempo de penetração da gota d'água	Grau de Hidrofobicidade
≤ 1	Não hidrofóbico
1-60 s	Levemente hidrofóbico
60-600 s	Hidrofóbico
600-3.600 s	Fortemente hidrofóbico
≥ 3.600 s	Extremamente hidrofóbico

s – segundos.

Fonte: KING, 1981 *apud*. LEELAMANIE *et al.*, 2010.

As fotos dos ensaios foram feitas utilizando um macroscópico modelo DS-2 da Motic no aumento de 10x.

4.12 Coleta das amostras de solo no entorno da usina de Figueira

Duas amostras deformadas de solo (denominadas Amostra 1 e Amostra 2) foram coletadas em dois pontos selecionados a 500 m da UTFG em direção contrária ao vento, para evitar a coleta de amostra de solo misturado com cinza. Amostra 1 está localizada no centro de uma área de pastagem e a Amostra 2 está próxima ao Rio Laranjinha. O mapa contendo os pontos de coleta pode ser observado na Figura 16 e o ponto de coleta da Amostra 1 pode ser observado na Figura 17.

Figura 16 –Localização dos pontos de coleta de amostras de solo no entorno da Usina Termoeletrica de Figueira-PR

Fonte: autor da dissertação

As amostras foram coletadas seguindo a norma da EMBRAPA (1997) onde, utilizando uma pá de aço inox, uma camada superficial de pasto foi retirada. Uma vala de 30 cm de profundidade foi aberta e 10 kg de amostra solo deformado foi coletado e armazenados em sacos plásticos.

As amostras foram então secas a temperatura ambiente por 2 semanas, quarteadas e as porções selecionadas foram armazenadas em potes plásticos.

Figura 17 – Aspecto do ponto de coleta da Amostra 1 no entorno da Usina Termoelétrica de Figueira

Fonte: autor da dissertação

As amostras de solo foram coletadas para que os ensaios em coluna representassem as condições naturais da região estudada. Visando o maior entendimento das condições do solo e suas possíveis interferências nos ensaios, o solo foi caracterizado quanto aos parâmetros de pH, umidade, matéria orgânica e composição granulométrica.

4.13 Determinação do pH do solo do entorno da usina de Figueira-PR

A determinação do pH do solo foi feita em triplicata usando um medidor de pH (modelo Quimis Q-400 M). A metodologia utilizada foi descrita por LANGE (2012). Uma solução à base de KCl (1 mol L^{-1}) foi preparada e 50 mL dessa solução foi aplicada em cada uma das amostras de solo (10 g), que foram então agitadas

mecanicamente por 15 minutos. Em seguida as amostras foram colocadas em repouso por 30 minutos e por fim foram feitas as aferições de pH.

Para fins comparativos e confirmatórios foi realizada outra metodologia descrita pela EMBRAPA (1997), no qual 50 mL de água destilada foram misturadas com cada uma das amostras (10 g). As amostras foram agitadas manualmente e colocadas em repouso por 30 minutos. Após esse período a solução foi novamente agitada e em seguida feita a aferição do pH no sobrenadante.

4.14 Determinação da umidade do solo do entorno da usina de Figueira

A determinação da porcentagem de umidade foi feita em triplicata usando uma balança analítica de três casas (Fisatom 521235). A metodologia utilizada foi descrita por LANGE (2012). Uma alíquota de 5 g de cada amostra foi colocada em estufa a 105°C por 24 horas. Após esse período, as amostras foram colocadas em repouso no dessecador por uma hora e então foram pesadas. A porcentagem de umidade das amostras foi calculada pela diferença entre o peso inicial e o peso final das mesmas.

4.15 Determinação da matéria orgânica do solo do entorno da usina de Figueira

A determinação da porcentagem de matéria orgânica foi feita em triplicata usando uma balança analítica de três casas (Fisatom 521235). A metodologia utilizada foi adaptada da Norma ABNT (1996). Uma alíquota de 5 g de cada amostra foi colocada em uma mufla a 375°C por quatro horas. Após esse período as amostras foram colocadas em um dessecador por uma hora e então foram pesadas.

O cálculo da porcentagem de matéria orgânica (MO) foi feito a partir da Equação 1:

$$\%MO = \frac{\text{massa de solo inicial} - \text{massa de solo queimado na mufla}}{\text{massa de solo inicial}} \times 100 \quad (1)$$

4.16 Determinação da textura do solo do entorno da usina de Figueira

A textura das amostras de solo foi determinada utilizando a metodologia descrita pela EMBRAPA (1997). Um dispersante foi preparado dissolvendo 4 g de NaOH com 30 mL de água deionizada em um béquer de 150mL. Nessa solução, foram adicionados 10 g de hexametáfosfato de sódio (HMP) e então toda a solução foi agitada com um bastão de vidro. Por fim foi adicionada água destilada até atingir o volume de um litro enquanto toda a solução era agitada mecanicamente.

O ensaio foi feito em triplicata, ou seja, para 6 amostras de solo (três de cada tipo). Cada amostra de solo (10 g) foi colocada em um erlenmeyer de 500 mL, então foram adicionados 250 mL do dispersante previamente preparado e a solução foi agitada durante 16 horas no agitador horizontal (*shaker*) a 170 rpm. Cada uma das amostras foi transferida para uma proveta de 1 L, onde foi completado o seu volume com água destilada. A solução “branco” foi preparada em uma proveta de 1 L com 250 mL de dispersante previamente preparado e completada com água destilada até a marca de 1 L. A densidade da suspensão foi medida com densímetro de Boyoucos.

O cálculo da porcentagem de argila, silte e areia foi feito a partir das Equações 2, 3 e 4:

$$\%Argila = \left(\frac{\text{leitura } 2h - \text{leitura do branco}}{50} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\%Silte = \left(\frac{(\text{leitura } 40s - \text{leitura do branco}) - (\text{leitura } 2h - \text{leitura do branco})}{50} \right) \times 100 \quad (3)$$

$$\%Areia = 100 - \%Argila - \%Silte \quad (4)$$

4.17 Preparação de chuva sintética para ensaio em coluna de leito fixo

A quantidade de água de chuva necessária para reproduzir a pluviometria da área de estudo foi obtida a partir da média dos valores pluviométricos mensais da região de Figueira.

O valor pluviométrico anual de Figueira é de 1397 mm (SHUQUAIR, 2002). Esse valor foi convertido para litros por semana de acordo com as Equações 5 a 9:

$$\frac{1397 \text{ mm}}{1 \text{ ano}} \times \frac{1 \text{ ano}}{365 \text{ dias}} = 3,827 \frac{\text{mm}}{\text{dia}} \quad (5)$$

$$\frac{3,827 \text{ mm}}{1 \text{ dia}} \times 7 \text{ dias} = 26,78 \frac{\text{mm}}{\text{semana}} \quad (6)$$

$$\frac{1 \text{ m}}{1000 \text{ mm}} \times \frac{26,78 \text{ mm}}{1 \text{ m}} = 0,02678 \frac{\text{m}}{\text{semana}} \quad (7)$$

$$0,02678 \frac{\text{m}}{\text{semana}} \times 1 \text{ m} \times 1 \text{ m} = 0,02678 \frac{\text{m}^3}{\text{semana}} \quad (8)$$

$$\frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{0,02678 \text{ m}^3}{1 \text{ semana}} \times \frac{1 \text{ semana}}{7 \text{ dias}} = 3,82 \frac{\text{L}}{\text{dia}} \quad (9)$$

O valor obtido de 3,8 litros por dia foi utilizado em cada coluna individualmente. Para o preparo da solução simulando água da chuva, foi preparada 80 litros de solução de HNO_3 ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) com H_2SO_4 ($10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) na proporção 1:1 ano pH de 4,5 (LANGE, 2012).

4.18 Dimensionamento e construção das colunas de leito fixo

O dimensionamento das colunas e o tamanho dos pacotes de preenchimento com solo e cinzas foram determinados seguindo a metodologia descrita por DEMEAU (2012).

O material escolhido para as colunas foi o policarbonato, por apresentar as características de rigidez, transparência, resistência química, impermeabilidade e por ser inerte.

O cálculo de dimensionamento das colunas está descrito na Equação 10:

$$\text{Diâmetro da Coluna} = Gs \times REV \quad (10)$$

Onde:

Gs = Diâmetro do tamanho do grão

REV= Constante do volume elementar representativo = 40.

O valor obtido após aplicação da Equação 12 foi então ajustado para abranger a maior área de recebimento das gotículas de chuva. A coluna foi dimensionada nas seguintes dimensões: 26x07x07cm – AxLxC.

Para impulsionar a solução nas colunas, três bombas elétricas (modelo Boyu – SP- 602) com vazão máxima de 340L/h foram acopladas a um inversor de sequência programado para 3,8 L/dia/coluna. A saída de cada bomba foi conectada a mangueiras de polietileno de baixa densidade, e na saída de cada uma dessas mangueiras, cinco furos de 2mm foram feitos em sequência para particionar o percolado em forma de gotas. Ao final de cada coluna foram instaladas torneiras para recuperação das amostras. A Figura 18 ilustra o sistema de colunas montado.

Figura 18 – Sistema com três colunas para ensaios de lixiviação

Dimensões: 50 x 40 (cm)

Legenda

- Camadas de Cinzas
- Camadas de Solo
- Torneira para a Retirada de Líquido Lixiviado

Fonte: autor da dissertação.

4.19 Síntese de zeólita por tratamento hidrotérmico clássico

Para sintetizar zeólitas de cinzas de carvão pelo método hidrotérmico clássico foi necessário a adição de 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ a 20 g de cinzas leve. A suspensão foi colocada em um béquer de teflon com vidro de relógio na parte superior e aquecida em estufa, a 100 °C, por 24 h. Então a solução foi filtrada em papel de filtro quantitativo (diâmetro = 150 mm), o material retido no filtro foi lavado com água deionizada até atingir pH ~ 9 e seco em estufa a 40°C por 12 h (Figura 19) (IZIDORO, 2013).

Figura 19 - Fluxograma de síntese de zeólita pelo método hidrotérmico clássico

Fonte: IZIDORO, 2013

4.20 Estudos de lixiviação em coluna de leito fixo

A avaliação preliminar da lixiviação de elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão em coluna de leito fixo foi realizada em dois ensaios. O pacote de preenchimento das colunas do primeiro ensaio foi compactado a seco (DEMEAU, 2012), já no segundo ensaio foi compactado com solo úmido e cinzas secas. Os ensaios foram montados conforme a Tabela 7.

Tabela 7 – Posicionamento e dimensões dos pacotes de preenchimento das colunas dos ensaios preliminares

Posição	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Topo	2 cm Solo	2 cm Solo	2 cm Solo
Meio	2 cm CNT	2 cm CTOS	1 cm CTOS 1 cm Zeólita
Fundo	5 cm solo	5 cm solo	5 cm solo

CNT – Cinzas não tratada; CTOS – Cinzas tratadas com organosilano

Fonte: autor da dissertação.

Os ensaios preliminares foram montados utilizando três configurações na porção mediana das colunas para entender melhor o comportamento das cinzas nas colunas. A coluna 1 foi preenchida com cinza não-tratada, a coluna 2 com cinza tratada com organosilano e a coluna 3 com parte organosilano e parte zeólita sintetizada.

No fundo de cada coluna foram colocados materiais diferentes para impedir o arraste do solo e das cinzas durante os testes. No primeiro ensaio foi utilizada uma tela de polipropileno e lâ de vidro, enquanto que no segundo ensaio foi utilizada uma tela de polipropileno e esferas de vidro.

Após a escolha da melhor metodologia de montagem foi realizada a avaliação da lixiviação de elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão não tratadas, tratadas com organosilano e tratadas com surfactante em coluna de leito fixo. Todos os ensaios foram feitos em triplicata. Os pacotes de preenchimento das colunas no ensaio foram compactados a seco (DEMEAU, 2012), e montados conforme a Tabela 8.

Tabela 8 – Posicionamento e dimensões dos pacotes de preenchimento das colunas

Posição	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Topo	2 cm Solo	2 cm Solo	2 cm Solo
Meio	2 cm CNT ou CTOS ou CTSF	2 cm CNT ou CTOS ou CTSF	2 cm CNT ou CTOS ou CTSF
Fundo	5 cm solo	5 cm solo	5 cm solo

CNT – Cinza Não-tratada, CTOS – Cinzas tratadas com organosilano, CTSF – Cinzas tratadas com surfactante

Fonte: autor da dissertação.

O fundo das colunas foi preenchido com esferas de vidro e uma tela de polipropileno para impedir o arraste do solo e das cinzas durante os testes.

Os ensaios foram realizados durante um mês. Uma vez por semana, o percolado (2,6 litros de água de chuva – conforme Item 4.17) foi adicionado e a amostra do lixiviado de cada coluna foi coletada e submetida à análise de espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES – Spectro, Modelo Arcos) para a determinação dos elementos Cr, Mo, As e Se (elementos com maior concentração nos ensaios em batelada). O pH (Orion – Mod. 420A) e a condutividade (Orion – Mod. 150) também foram determinados em cada amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Influência da relação volume de água/massa de cinzas leve nos testes de lixiviação

A relação entre o volume de solução aquosa e a massa de amostra de cinzas leve (L/S) é de suma importância, pois afeta a lixiviação dos elementos traços das amostras de cinzas.

Em testes simulando condições naturais, se for utilizada uma relação L/S menor, o volume de água aplicado na amostra será menor, representando condições de regiões secas (áridas). Entretanto, se for utilizada uma relação L/S maior, um volume maior de solução será aplicado na amostra, representando condições de regiões úmidas (tropicais). Assim, uma área de disposição de cinzas a céu aberto em um país tropical como o Brasil, espera-se uma relação L/S maior.

Na Tabela 9 observa-se a concentração dos elementos traço no lixiviado das cinzas leve em diferentes relações L/S. Os elementos analisados foram Al, Cr, Zn, Mo, As, Cd, Pb e Se. Esses elementos vêm sendo estudados por outros pesquisadores para entender o comportamento da lixiviação de elementos traço nas cinzas leve em termoeletricas brasileiras especialmente na UTFG, onde altos níveis desses elementos químicos foram encontrados nas amostras de cinzas (DEPOI et al., 2008; LANGE, 2012).

Tabela 9 – Concentração dos elementos no lixiviado das cinzas leve em diferentes relações L/S

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

Obs: <0,XXX – Limite de detecção do equipamento; ±0,0XX Desvio padrão da medida.
Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 9, os metais Cd e Pb praticamente não lixiviam das cinzas, independentemente da relação L/S, e estavam abaixo dos limites de detecção do método na maioria dos lixiviados em todas as proporções L/S.

Em geral, as concentrações dos elementos nos lixiviados diminuíram gradualmente em função do aumento da relação L/S, com exceção do Zn que não apresentou nenhuma tendência. Isso mostra que, quanto maior for volume de solução aplicada na amostra, menor será a concentração dos elementos no lixiviado (PRAHARAJ *et al.*, 2002).

Os elementos que lixiviam com maior facilidade estão nas frações mais solúveis da amostra, já os elementos menos móveis e que lixiviam menos, estão associados aos óxidos amorfos de ferro/alumínio ou aos elementos orgânicos presentes na amostra (BHATTACHARYYA, 2010).

De acordo com a Tabela 9, arsênio, molibdênio, cromo e selênio foram os elementos que apresentaram as maiores concentrações no lixiviado, especialmente na amostra CNT-1 (10:1 L/S). O valor de lixiviação individual desses elementos diminuiu na sequência: As>Mo>Cr>Se.

Nas cinzas leve de carvão, os elementos As, Cr, Mo e Se são encontrados devido ao enriquecimento superficial das amostras, como impurezas nas fases cristalinas principais ou como fases cristalinas secundárias (LINTON et al., 1976; VASSILEV *et al.*, 1997).

Estudos anteriores indicaram que As, Cr, Mo e Se foram encontrados em todas as soluções de lixiviação das cinzas leve de termoelétricas a carvão estudadas (NEUPANE *et al.* 2013). Portanto, neste estudo, os mesmos foram selecionados como elementos-alvo nos testes de lixiviação sob uma relação L/S de 10:1. Essa relação foi escolhida por ter apresentado a maior concentração dos elementos de interesse (Tabela 9, amostra CNT-1) e devido às preocupações com a saúde humana e a qualidade ambiental.

5.2. Efeito do tipo e da quantidade do agente imobilizador

Os resultados dos testes de lixiviação para as cinzas leve tratadas com orgânosilano são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Elementos traço lixiviados das amostras de cinzas leve não tratadas e das amostras de cinzas leve modificadas com orgânosilano

Elemento (mg L ⁻¹)	Cinza Leve Não tratada	CTOS-1	CTOS-2	CTOS-3
Cr	0,235 ± 0,004	0,020 ± 0,001	0,024 ± 0,001	0,034 ± 0,001
Mo	1,16 ± 0,01	0,280 ± 0,004	0,265 ± 0,004	0,262 ± 0,001
As	1,53 ± 0,05	0,890 ± 0,01	0,875 ± 0,006	0,757 ± 0,003
Se	0,068 ± 0,002	0,035 ± 0,002	0,060 ± 0,001	0,024 ± 0,001

Obs: Desvio padrão da medida.

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 10, as amostras de cinzas leve modificadas com organosilano apresentaram reduções significativas na concentração dos elementos Cr e Mo (77-90%) no lixiviado, enquanto a redução da concentração de As e Se (40-65%) foi menos pronunciada.

Não houve diferença significativa entre as três diluições utilizadas, com exceção do selênio na amostra CTOS-2 (apenas 12% de redução de mobilidade). A diferença no comportamento de lixiviação desta amostra pode ser atribuída à heterogeneidade das cinzas leve de carvão.

DANIELS *et al.* (2009 (a)) relataram uma diminuição de 100% na capacidade de lixiviação de Cr das cinzas leve após o tratamento com organosilano porém, o resultado de efetividade para As, B e Se foram menores.

As concentrações dos elementos estudados no lixiviado das cinzas após o tratamento com diferentes concentrações de surfactante são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Elementos traços lixiviados das amostras de cinzas leve não tratadas e das amostras de cinzas leve modificadas com surfactante

Amostra	Elementos (mg L ⁻¹)			
	Cr	Mo	As	Se
Cinzas Leve Não tratadas	0,235 ± 0,004	1,16 ± 0,01	1,53 ± 0,05	0,068 ± 0,002
CTSF-1	0,035 ± 0,001	0,244 ± 0,004	1,441 ± 0,004	0,0107 ± 0,002
CTSF-2	0,025 ± 0,001	0,251 ± 0,001	0,847 ± 0,004	0,027 ± 0,001
CTSF-3	0,030 ± 0,001	0,323 ± 0,001	0,556 ± 0,002	0,023 ± 0,001
CTSF-4	0,020 ± 0,0009	0,990 ± 0,07	0,282 ± 0,01	0,0132 ± 0,002
CTSF-5	0,0267 ± 0,001	1,014 ± 0,07	0,445 ± 0,07	0,0161 ± 0,003
CTSF-6	0,0186 ± 0,005	0,410 ± 0,03	0,448 ± 0,03	0,0162 ± 0,003

Obs: Desvio padrão da medida.

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 11, o Cr, após o tratamento, apresentou ~ 90% de redução em sua mobilidade. Não houve diferença significativa entre as concentrações de surfactante utilizadas. Os tratamentos também reduziram a mobilidade do Mo em todas as amostras de cinzas leve (13-79% de redução).

A dosagem de surfactante utilizada no tratamento e a porcentagem de carbono orgânico presente na amostra podem afetar significativamente a eficácia da

modificação da superfície de um material (QIAN *et al.*, 2005). De acordo com o modelo geral de sorção dos surfactantes em uma superfície sólida, diferentes camadas podem ser formadas de acordo com concentração do surfactante utilizada no tratamento devido à modificação na configuração da molécula de surfactante. Essa modificação pode formar: monocamadas, bicamadas ou variações entre as duas formas. (HAGGERLY, *et al.*, 1994; LI, *et al.*, 1997).

Além disso, a concentração de surfactante ligada à superfície da amostra também influencia a propriedade hidrofóbica do material. Os graus de hidrofobicidade mais altos são alcançados até um valor específico de acordo com surfactante utilizado. Porém, o aumento adicional nas doses de surfactantes quando ultrapassa o valor ótimo, resulta na diminuição da sua hidrofobicidade (QIAN *et al.*, 2005; TAFFAREL, 2010).

A diminuição da hidrofobicidade com o aumento da concentração do surfactante ocorre devido à adsorção da camada múltipla do agente tenso-ativo na superfície da amostra, isso faz com que haja uma mudança na orientação do surfactante, expondo os grupos hidrofílicos e causando uma inversão de carga na superfície do material tratado (SULLIVAN, *et al.*, 1997).

De maneira geral, os tratamentos mostraram uma redução significativa na mobilidade do As e do Se nas cinzas leve (60-80%), com exceção das cinzas leve tratadas com solução a 1:10 (1,8 mol L⁻¹ HDTMA-Br:água), que apresentaram redução na mobilidade do As de apenas 6%.

A redução da mobilidade dos elementos traço após o tratamento das cinzas com SF seguiu a ordem decrescente de: Cr>Se>As>Mo, e a ordem observada com as amostras de cinzas leve modificadas com organosilano foi Cr>Mo>Se>As.

Com base nos resultados supracitados e levando em consideração o custo benefício, as amostras preparadas a partir da concentração da solução estoque do surfactante de 0,9 mol L⁻¹ (amostras CTSF-4; CTSF-5; CTSF-6) serão preferivelmente usadas nos demais experimentos deste estudo.

5.3. Mecanismo de adsorção dos agentes imobilizadores nas cinzas de carvão

Uma grande parte das cinzas leve é composta de dióxido de silício, óxido de alumínio e óxido de ferro (III), que são polares e tornam as cinzas hidrofílicas. Um dos meios utilizados para conferir propriedades hidrofóbicas às superfícies de materiais é o tratamento do material com orgânosilano ou pelo uso de agentes tenso-ativos (DANIELS *et al.* 2009 (a); BANERJEE, *et al.*, 2006 (a))

A representação esquemática do processo de modificação da superfície das cinzas com orgânosilano pode ser vista na Figura 20. Estudos anteriores sugerem que o principal benefício dessa modificação é devido a ligação covalente entre o ramo orgânico do orgânosilano e os substratos com silício presentes na superfície das cinzas leve (DANIELS *et al.*, 2009; KUSUMASTUTI *et al.*, 2017).

Figura 20 - Esquema do processo de ligação das cinzas leve com organosilano em meio aquoso.

Meio Aquoso

Fonte: autor da dissertação.

O Etoxitrimetilsilano reage com a água da solução hidrolisando e liberando etanol (Figura 20 a), o subproduto condensa formando um oligômero. Esse oligômero pode ser formado de duas maneiras (Figura 20 b): Uma pela condensação de dois subprodutos da hidrolise liberando água (Condensação – Tipo 1) ou pela

condensação de um subproduto da hidrólise inicial com uma molécula original de etoxitrimetilsilano liberando etanol (Condensação – Tipo 2). Após a condensação, os oligômeros provavelmente se ligam à superfície da cinza diretamente pelos grupos silanol (-SiOH) ou por ponte de hidrogênio (Figura 20 c). A ligação também é possível pelo grupo aluminol (-AlOH) na superfície da cinza. Porém, de acordo com ARKLES (2011) os organosilanos têm maior afinidade pelo grupo silanol.

A equação da reação para a modificação superficial de cinzas leve com surfactante pode ser observada na Equação 11. O HDTMA-Br reage imediatamente com os grupos hidroxilos livres presentes na superfície das cinzas formando a ligação Si-O-N-C (BANERJEE *et al.*, 2006 (b)).

5.4. Efeito dos diferentes tipos de tratamento no pH e na condutividade do lixiviado das amostras de cinzas leve

Os valores de pH e condutividade do lixiviado das amostras de cinzas leve podem ser observados na Tabela 12. Os valores de pH do lixiviado das cinzas não tratadas e das cinzas tratadas com orgãosilano variaram entre 8,0 e 9,0 demonstrando caráter alcalino. A alcalinidade do lixiviado dessas amostras pode ser atribuída a hidrólise dos óxidos metálicos que se formam durante a combustão do carvão (TALBOT *et al.* 1978; ROY *et al.*, 1984).

Tabela 12 - Valores de pH e de condutividade elétrica dos lixiviados das amostras de cinzas leve não tratadas e tratadas

Amostras	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
CNT	$9,03 \pm 0,11$	$441,97 \pm 3,28$
CTOS-1	$8,45 \pm 0,002$	$455,32 \pm 2,51$
CTOS-2	$8,00 \pm 0,02$	$480,22 \pm 1,89$
CTOS-3	$8,22 \pm 0,06$	$421,47 \pm 3,42$
CTSF-1	$7,10 \pm 0,01$	$355,02 \pm 3,48$
CTSF-2	$6,89 \pm 0,002$	$386,25 \pm 4,59$
CTSF-3	$6,93 \pm 0,04$	$312,97 \pm 3,10$
CTSF-4	$7,27 \pm 0,03$	$331,43 \pm 1,74$
CTSF-5	$7,58 \pm 0,02$	$327,00 \pm 3,50$
CTSF-6	$7,41 \pm 0,001$	$331,43 \pm 2,02$

Obs: Desvio padrão da análise (3 amostras).

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 12, os valores de pH das cinzas tratadas com surfactante estão próximos de 7,0, ou seja, com caráter neutro. O tratamento das cinzas com surfactante reduziu a alcalinidade da amostra. Esse fato pode ser atribuído à formação de HBr quando o surfactante se liga à superfície das cinzas, de acordo com a equação 5.

A condutividade das amostras de cinzas não tratadas e tratadas com orgânosilano apresentaram valores muito próximos (Tabela 12). Os valores de condutividade das cinzas tratadas com HDTMA-Br foram menores do que os valores obtidos para as outras amostras, mostrando que o surfactante reduziu a liberação de íons na solução.

O pH e a condutividade são indicadores da presença e da mobilidade de íons na amostra. O valor de pH influencia na mobilidade dos íons da amostra, se o valor de pH for mais ácido a liberação dos íons em solução é maior, se for mais básico a liberação de íons será menor. Quanto maior a quantidade de íons livres em solução, maior será o valor de condutividade.

5.5. Efeito dos diferentes tipos de tratamento nos valores de pH das amostras de cinzas leve

Os valores de pH das amostras de cinzas leve tratadas com OS e SF são mostrados na Tabela 13. Os valores de pH das cinzas leve tratadas com OS foram

alcalinos, o que era esperado, já que normalmente as cinzas leve são alcalinas (ROY *et al.*, 1984). Já os valores de pH das cinzas tratadas com surfactante estão próximos de 7,0, ou seja, com caráter neutro. Da mesma forma que foi observado no item 5.4, a acidificação das amostras pode ser atribuída à formação de HBr quando o surfactante se liga à superfície das cinzas, de acordo com a equação 11.

Tabela 13 - Valores de pH das amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano e surfactante

Amostras	pH
CTOS – 1	7,71 ± 0,343
CTOS – 2	7,92 ± 0,075
CTOS – 3	7,54 ± 0,235
CTSF – 4	7,38 ± 0,035
CTSF – 5	7,28 ± 0,191
CTSF – 6	6,82 ± 0,081

Fonte: autor da dissertação.

5.6. Efeito dos diferentes tipos de tratamento no pH do ponto de carga zero das amostras de cinzas leve

Os valores da diferença entre o pH inicial e final (Δ pH) das amostras de cinzas tratadas foram colocados em gráfico em função do pH inicial. O ponto onde a curva interceptou o eixo x (Δ pH = 0) é o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os gráficos das amostras de cinzas leve tratadas com OS encontram-se nas Figuras 21 a 23 e de cinzas leve tratadas com SF nas Figuras de 24 a 26.

Se o pH_{PCZ} for maior que o pH_{aq}, a superfície do material estará com carga superficial positiva enquanto que se o pH_{PCZ} for menor que o pH_{aq}, a carga superficial do material estará negativa (HAŁAS *et al.*, 2017).

Figura 21 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com orgânosilano na proporção de 1:10 (CTOS-1)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 22 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com orgânosilano na proporção de 1:100 (CTOS-2)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 23 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com orgânosilano na proporção de 1:1000 (CTOS-3)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 24 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com surfactante na proporção de 1:10 (CTSF-4)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 25 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com surfactante na proporção de 1:100 (CTSF-5)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 26 - pH do ponto de carga-zero da amostra de cinza leve tratada com surfactante na proporção de 1:1000 (CTSF-6)

Fonte: autor da dissertação.

A comparação do pH em água (pH_{aq}) e do pH_{PCZ} pode ser observada na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de pH em água e pH do ponto de carga zero das amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano e surfactante

Amostras	pH_{PCZ}	pH_{aq}
CTOS - 1	$10,85 \pm 0,652$	$7,71 \pm 0,343$
CTOS - 2	$10,42 \pm 0,038$	$7,92 \pm 0,075$
CTOS - 3	$10,63 \pm 0,217$	$7,54 \pm 0,235$
CTSF - 4	$11,09 \pm 0,030$	$7,38 \pm 0,035$
CTSF - 5	$10,67 \pm 0,715$	$7,28 \pm 0,191$
CTSF - 6	$10,00 \pm 0,226$	$6,82 \pm 0,081$

Fonte: autor da dissertação.

Os valores de pH do ponto de carga zero das cinzas leve tratadas com OS foram de 10,85 em 1:10, 10,42 em 1:100 e 10,63 em 1:1000 (Figuras 21 a 23). Já valores de pH do ponto de carga-zero das cinzas leve tratadas com SF foram de 11,09 em 1:10, 10,67 em 1:100 e 10,00 em 1:1000 (Figuras 24 a 26).

Todos os resultados de pH_{PCZ} estão acima dos valores de pH_{aq} indicando que a superfície das cinzas tratadas tanto com OS, quanto com SF irão apresentar carga superficial positiva em solução aquosa.

Segundo TAFAREL (2010), quanto maior a concentração do agente imobilizador, maior a diferença entre o pH_{PCZ} e o pH_{aq} ou seja, a carga superficial do material tratado será mais positiva. Os dados observados na Tabela 14 corroboraram essa afirmação.

As cinzas leve de carvão usadas no presente estudo, de acordo com a análise da composição química (ANEXO B), contêm sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) como principais componentes (soma de 46%). As cinzas adquirem carga superficial negativa pela deprotonação desses grupos hidroxila da superfície em solução aquosa.

A deprotonação pode ser descrita conforme a Equação 12:

Esse fato é confirmado pelo mecanismo de modificação da superfície das cinzas pelo HDTMA-Br, surfactante catiônico, conforme mostrado na Equação 11.

Segundo DEOLIN, *et al.* (2013), se um material entrar em contato com uma solução de pH_{aq} abaixo do pH_{PCZ} , a superfície desse material é carregada positivamente e um grande número de ânions pode ser adsorvido para balancear as cargas positivas. Neste caso, o material é mais eficiente para reter elementos aniônicos. Em contrapartida, em soluções aquosas com um pH_{aq} mais alto do que o pH_{PCZ} , a superfície do material em contato com a solução pode ser carregada negativamente retraindo assim, preferencialmente, cátions.

Assim, os resultados obtidos no ensaio do pH do ponto de carga zero demonstraram que os dois agentes imobilizadores mudaram a carga da superfície das cinzas de negativa para positiva.

5.7. Morfologia das cinzas leve tratadas

Para avaliar as formas das partículas presentes nas amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano e de cinzas leve tratadas com surfactante foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Os resultados das micrografias das cinzas tratadas com orgânosilano e surfactantes em diferentes diluições (1:10 (a), 1:100 (b) e 1:1000 (c)) são mostradas nas Figura 27 e 28 respectivamente.

Figura 27 - Micrografia das amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano no aumento de x500

OS_100

F L D8.6 x500 200 μm

10 kGy

OS_1000

F L D8.6 x500 200 μm

10 kGy

Fonte: autor da dissertação.

Figura 28 - Micrografia das amostras de cinzas leve tratadas com surfactante no aumento de 500x

SF_10

F L D8.4 x500 200 μm

10 kGy

SF_100

F L D8.6 x500 200 μm

10 kGy

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com as Figuras 27 e 28 observa-se a presença de formas esféricas de tamanhos variados e partículas irregulares de diferentes tamanhos. Essas características são típicas de cinzas de carvão onde, as formas esféricas são resultado da tensão superficial atuante na queima em alta temperatura para reduzir a energia livre superficial e as formas irregulares são resultado dos diferentes estados físicos da sílica presentes nas cinzas de carvão e também em partículas que sofrem rápido resfriamento (IZIDORO, 2013).

Nota-se a presença de estruturas ocas com diversos orifícios (Figura 27 a) e Figura 28 a) e c)). Essa formação ocorre devido à expansão dos gases ($\text{H}_2\text{O}^{\text{vap}}$, CO_2) durante o processo de queima do carvão (RÍOS *et al.*, 2006 *apud.* IZIDORO, 2013).

Os resultados das micrografias das cinzas tratadas com orgânosilano e surfactantes em diferentes diluições (1:10 (a), 1:100 (b) e 1:1000 (c)) em maior aumento são mostradas nas Figuras 29 e 30 respectivamente.

Figura 29 - Micrografia das amostras de cinzas leve tratadas com orgânosilano no aumento de 2000x

OS_10

F L D9.3 x2.0k 30 μm

10 kGy

OS_100

F L D8.6 x2.0k 30 μm

10 kGy

OS_1000

F L D8.5 x2.0k 30 μm

10 kGy

Fonte: autor da dissertação.

Figura 30 - Micrografia das amostras de cinzas leve tratadas com surfactante no aumento de 2000x

SF_10

F L D8.4 x2.0k 30 μm

10 kGy

SF_100
10 kGy

F L D8.3 x2.0k 30 um

SF_1000
10 kGy

F L D8.4 x2.0k 30 um

Fonte: autor da dissertação.

Como mencionado anteriormente, com o aumento da imagem observou-se mais nitidamente a formação de estruturas ocas devido à expansão dos gases (Figuras 29 e 30). Pode também ser verificada uma incrustação nas paredes externas. Não foram observadas alterações nas estruturas do material após o tratamento com agentes imobilizantes.

5.8. Grupos funcionais das cinzas leve tratadas

Os grupos funcionais das cinzas tratadas com orgânosilano e surfactante em diferentes diluições são mostrados nas Figura 31 e 32 respectivamente.

Figura 31 – Grupos funcionais das amostras de cinzas de carvão modificadas com organosilano em diferentes diluições

Fonte: autor da dissertação.

Figura 32 – Grupos funcionais das amostras de cinzas de carvão modificadas com surfactante em diferentes diluições

Fonte: autor da dissertação.

Nas Figuras 31 e 32 observa-se que as cinzas tratadas em ambos os tratamentos apresentaram picos na região 500-400 cm⁻¹, os quais podem ser atribuídos às vibrações de Si-O típicas das cinzas.

As bandas entre 3600-3300 cm⁻¹, nas amostras de OS (Figura 31) e 3700-3200 cm⁻¹ nas amostras de SF (Figura 32) podem ser atribuídas ao alongamento OH- e indicam a presença de mulita.

Em todas as amostras houve um pico em 1200 cm⁻¹, o qual pode estar relacionado à substituição dos grupos de superfície Si-OH por Si-O durante as reações de ligação com o surfactante (BANERJEE *et al.*, 2006 b).

Duas bandas apareceram entre 2800 e 2700 cm⁻¹ nas amostras de SF. BANERJEE *et al.* (2006 b) as atribui à vibrações de estiramento assimétricas de C-H correspondentes ao grupo -CH₂-, evidenciando a presença de HDTMA [(CH₃)₃NC₁₆H₃₃] nas cinzas.

Observa-se um pico próximo à 2500 cm^{-1} em todas as amostras. Esse pico pode ser atribuído à umidade da amostra (ISSA & BENHAMADA, 2017). Levando isso em consideração, a amostra de OS 1:100 apresentou um menor pico nessa banda comparada as outras diluições, o mesmo resultado pode ser observado na amostra SF 1:10. Esse resultado é um forte indicio de que o tratamento com OS e SF nessas concentrações repelem a água corroborando com a diminuição da lixiviação e a da condutividade.

5.9. Mineralogia das cinzas leve tratadas

As Figuras 33 e 34 mostram os difratogramas das amostras de cinzas de carvão modificadas com OS e SF, respectivamente.

Figura 33 - Difratogramas das amostras de cinzas de carvão modificadas com organosilano em diferentes diluições (Q = Quartzo, Mu = Mulita, e Ma = Magnetita)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 34 - Difratomogramas das amostras de cinzas de carvão modificadas com surfactante em diferentes diluições (Q = Quartzo, Mu = Mulita, e Ma = Magnetita)

Fonte: autor da dissertação.

Nas Figuras 33 e 34 observa-se que as fases cristalinas detectadas são as mesmas para todas as amostras, sendo elas quartzo, mulita e magnetita. IZIDORO (2013) caracterizou a mineralogia das cinzas de Figueira e observou resultados similares, isso indica que a estrutura cristalina das cinzas após tratamento com organosilano e surfactante não foi modificada.

5.10. Hidrofobicidade das cinzas leve não tratadas e tratadas

A classificação quanto à hidrofobicidade das amostras de cinzas leve não tratada e tratadas com agentes imobilizadores são mostradas na Tabela 15. O tempo que a gota d'água aplicada sobre a amostra de cinzas demora para percolar é medido a fim de verificar o seu grau de absorção e, assim, determinar sua hidrofobicidade.

O resultado da amostra CTSF-6 não foi reportado na Tabela 15 por ser incoerente e por isso, não foi considerado para discussão.

Tabela 15 – Classificação quanto à hidrofobicidade das amostras de cinzas leve não tratada e tratadas com agentes imobilizadores

Amostra	Tempo (s)	Grau de Hidrofobicidade
CNT	45	Levemente hidrofóbico
CTOS – 1 (1:10)	> 3600	Extremamente hidrofóbico
CTOS - 2 (1:100)	2780	Fortemente hidrofóbico
CTOS - 3 (1:1000)	3420	Fortemente hidrofóbico
CTSF - 4 (1:10)	> 3600	Extremamente hidrofóbico
CTSF – 5 (1:100)	2145	Fortemente hidrofóbico

Fonte: autor da dissertação.

Nas moléculas de água, os dois átomos de hidrogênio em torno do átomo de oxigênio não se encontram em posições diametralmente opostas (equilíbrio de cargas). O constante movimento dos átomos resulta em um comportamento da água como um bipólo, orientando-se em relação às cargas externas. Assim, quando água entra em contato com outro material, suas moléculas se orientam em relação a superfície desse material e em virtude da diferença de atração química das moléculas de água entre si, a força dessas interações é medida pela tensão superficial (ARKLES, 2011).

Se não há a formação de gotas sobre a superfície, as forças associadas à interação da água com a superfície do material são maiores do que as forças coesivas de ligação das moléculas de água entre si. (ARKLES, 2011).

Como pode ser observado na Tabela 15, a gota d'água aplicada sobre a amostra de cinzas não tratada (Figura 35) demorou 45 segundos para penetrar, classificando-a como levemente hidrofóbica. Em materiais onde as forças de interação entre a água e a superfície do material são praticamente iguais as forças coesivas das moléculas de água, o material é considerado pouco hidrofóbico ou hidrofílico, esse comportamento é normalmente observado em testes de

hidrofobicidade feitos com materiais sem qualquer tipo de tratamento (ARKLES, 2011).

Figura 35 – Gota de água sobre a amostra de cinzas leve não tratada

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados dos testes de hidrofobicidade das cinzas tratadas com orgânosilano (CTOS-1, CTOS-2 e CTOS-3) em diferentes diluições (1:10, 1:100 e 1:100 v/v) são mostradas nas Figuras 36, 37 e 38, respectivamente. Todas as amostras de cinzas tratadas com OS foram classificadas como fortemente hidrofóbicas ou extremamente hidrofóbicas (Tabela 14). É possível observar a formação das gotas bem definidas, similar ao que foi observado por DANIELS *et al.* (2009 (a)).

Figura 36 – Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com orgânosilano
CTOS-1 - 1:10 (v/v)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 37 – Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com orgânosilano
CTOS-2 - 1:100 (v/v)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 38 – Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com orgânosilano CTOS-3 - 1:1000 (v/v)

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados dos testes de hidrofobicidade das cinzas tratadas com surfactantes (CTSF-4 e CTSF-5) em diferentes diluições (1:10 e 1:100 e v/v) são mostradas nas Figura 39 e 40, respectivamente. De acordo com a Tabela 15, as amostras foram classificadas como extremamente e fortemente hidrofóbica, respectivamente (Figuras 39 e 40).

Figura 39 – Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com surfactante na CTSF-1 - 1:10 (v/v)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 40 – Gota de água sobre a amostra de cinzas leve tratada com surfactante na CTSF-2 - 1:100 (v/v)

Fonte: autor da dissertação.

5.11. Avaliação dos solos coletados em Figueira

5.11.1. Determinação dos valores de pH

A Tabela 16 apresenta os resultados das análises de pH das duas amostras de solo realizadas em triplicata utilizando as metodologias com água e KCl.

Tabela 16 – Valores de pH em água e em KCl determinados para as amostras de solo

Amostras	pH em KCl	pH em Água
Amostra 1	5,304 ± 0,247	5,795 ± 0,156
Amostra 2	4,957 ± 0,163	5,667 ± 0,212

Fonte: autor da dissertação.

Conforme a Tabela 16, as duas amostras de solo apresentaram resultados de pH similares aos encontrados em outros estudos (FLUES *et.al.*, 2008, SHUQAIR, 2002). Os resultados variaram de 4,9 a 5,8. As duas amostras mantiveram-se próximas ao pH 5, indicando que o solo é levemente ácido.

O pH em água indica a atividade do H⁺ presente na solução de água/solo (acidez real). Esse valor é influenciado por diversos fatores e sofre oscilações ao longo do tempo devido ao teor de umidade do solo, temperatura, ação antropogênica, etc. Já o pH em KCl, traduz o número prótons existentes na solução solo/água/KCl somado ao número de prótons adicionados à solução devido à troca iônica do potássio com o alumínio e hidrogênio no solo, ou seja, a soma da acidez real com a potencial. Sendo assim, o pH em KCl é mais baixo que o quantificado em água pois não é influenciado pela atividade do H⁺ com o meio (SANTOS, 1996).

Segundo KURIHARA *et.al.* (2013) solos ácidos são típicos no Brasil e o pH é uma característica importante do solo, pois influencia na mobilidade dos cátions e ânions presentes nele. SILVA (2013) explica que cátions tem maior mobilidade em solos mais ácidos e ânions em solos mais alcalinos.

5.11.2. Determinação dos valores de umidade

A Tabela 17 apresenta os resultados das análises de umidade para as duas amostras de solo.

Tabela 17 – Valores de umidade do solo das amostras de solo de Figueira

Amostras	Umidade do Solo (%)
Amostra 1	10,263 ± 0,489
Amostra 2	15,698 ± 0,109

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 17, a Amostra 2 apresentou uma porcentagem maior de umidade com relação a Amostra 1. O maior valor de umidade da Amostra 2 pode ser explicado pela proximidade do ponto de coleta 2 ao rio Laranjinha (Figura 20).

5.11.3. Determinação da porcentagem de matéria orgânica

A Tabela 18 mostra os resultados das análises de matéria orgânica das amostras de solo.

Tabela 18 – Valores de matéria orgânica (M.O.) determinados em amostras de solo de Figueira

Amostras	Matéria Orgânica no Solo (%)
Amostra 1	8,41 ± 1,865
Amostra 2	4,52 ± 0,754

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 18, a Amostra 2 apresentou uma porcentagem menor de matéria orgânica com relação a Amostra 1. Provavelmente, como o ponto de coleta da Amostra 2 está mais próximo ao rio, a água acaba por “lavar” a matéria orgânica, deixando somente alguns minerais no solo local, enquanto a Amostra 1 está no centro de uma área de pastagem onde não ocorre este processo e há a presença de excrementos (CAMPANER, 2005). A matéria orgânica presente no solo

pode influenciar na retenção de metais no solo (FLUES *et al.*, 2008). Portanto, a Amostra 1 poderá ter maior probabilidade de retenção de elementos provenientes das cinzas.

5.11.4. Determinação da textura do solo

A Tabela 19 mostra os resultados das análises da textura das amostras de solo.

Tabela 19 - Valores da textura das amostras de solo no entorno de Figueira

Amostras de Solo	Argila (%)	Silte (%)	Areia (%)
Amostra 1	41,294 ± 2,725	18,554 ± 2,243	40,152 ± 1,414
Amostra 2	22,535 ± 2,828	18,322 ± 0,230	59,116 ± 2,835

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 19, a Amostra 2 possui maior porcentagem de areia e menor porcentagem de argila quando comparada a Amostra 1. Isso ocorreu devido ao fato de que o ponto de coleta da Amostra 2 está próximo ao rio, onde normalmente ocorre a presença de areia em maior quantidade (CAMPANER, 2005). A porcentagem de silte manteve-se estável em ambas as amostras (aproximadamente 18 %).

Resultados semelhantes de textura do solo de Figueira foram encontrados por FLUES *et al.* (2008) e SHUQAIR (2002), que coletaram amostras em locais semelhantes.

A presença de argila, que tem potencial de reter elementos, por se tratar de partículas com menor diâmetro e maior compactação, pode retardar a percolação de líquidos no solo, influenciando assim a velocidade e a extensão da eventual contaminação por possíveis elementos que possam percolar na região.

Por outro lado, na região com solo mais arenoso, há maior possibilidade de contaminação da área pela menor retenção dos elementos tóxicos (FLUES *et al.* 2008).

O uso de solo em ensaios em coluna é importante para conseguir reproduzir as condições naturais da área de forma mais conservadora possível. Por esses motivos

fez-se necessária a caracterização simples das amostras de solo a serem utilizadas neste estudo, para que fosse possível escolher o solo de forma mais conservadora e os ensaios representarem de forma mais precisa as condições naturais da área estudada.

5.12. Determinação dos elementos tóxicos presentes nos lixiviados dos ensaios em coluna de leito fixo

Os elementos Cr, Mo, As e Se foram selecionados por apresentarem as maiores e mais críticas concentrações nos testes de lixiviação realizados em batelada entre os elementos presentes nas cinzas de carvão.

Em geral, a lixiviação de elementos traço das cinzas volantes depende dos seguintes fatores: das concentrações, especiação e distribuição dos elementos traço; da agressividade, potencial redox e pH da solução lixiviadora; da duração de lixiviação; desorção / sorção e reações químicas que podem ocorrer durante a passagem da solução lixiviadora; e da formação de minerais secundários durante a lixiviação (IYER, 2002; KIM, 2002; DONAHOE, 2004; HASSETT *et al.*, 2005; OTERO-REY *et al.*, 2005; JANKOWSKI *et al.*, 2006).

Entre os diversos fatores, a distribuição dos elementos traço entre diferentes frações das cinzas de carvão desempenha um dos papéis mais importante na lixiviação.

Estudos anteriores mostraram que, em geral, as frações dos elementos traço presentes em cinzas de carvão podem ser divididas em:

1) solúvel em água, 2) trocável, 3) solúvel em ácido; 4) facilmente redutível (elementos ligados aos óxidos de Mn), 5) moderadamente redutível (elementos ligados aos óxidos de Fe / Al amorfos), 6) dificilmente redutível (elementos ligados aos óxidos de Fe / Al cristalinos), 7) oxidável e com elementos ligados ao íon sulfeto (BHATTACHARYYA, 2010).

Os elementos associados às três primeiras frações são considerados móveis. Os elementos presentes na fração facilmente redutível até a fração dificilmente redutível (etapas 4, 5 e 6) são cada vez mais estáveis em ambientes oxidantes, mas tornam-se instáveis em condições redutoras. A fração oxidável e com elementos ligados ao sulfeto é considerada estável em ambientes redutores.

Os ensaios realizados com as cinzas não tratadas foram considerados como “branco”. A avaliação da eficiência da imobilização dos elementos traço presentes nas cinzas de carvão foi baseada na faixa de concentração de cada elemento encontrada nas colunas do “branco”.

Os ensaios foram realizados em triplicata e com quatro ciclos de passagem de solução lixiviadora em cada coluna, simulando um mês de chuva (quatro semanas). As discrepâncias de comportamento observadas podem ser explicadas pelo desenvolvimento de caminhos de fluxos preferenciais da solução lixiviadora na coluna e pela heterogeneidade de ambas as amostras de cinzas de carvão e solo.

A concentração dos elementos no lixiviado poderá também ser afetada pelas espécies móveis das cinzas de carvão que interagem com as partículas do solo (SILVA, 2013).

5.12.1. Estudos preliminares

A amostra de solo 1 foi selecionada para todos os ensaios em coluna.

Dois testes preliminares foram realizados, nos quais a coluna 1 foi preenchida com cinza não tratada, a coluna 2 com cinza tratada com orgânosilano e a coluna 3 foi preenchida parte com cinza tratada com orgânosilano e parte com zeólita sintetizada (conforme Tabela 7).

A Tabela 20 mostra os resultados das análises de lixiviação das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no primeiro ensaio preliminar.

Tabela 20 – Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no primeiro ensaio preliminar

Concentração (mg/L)			
- As -			
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	0,472 ± 0,0005	0,069 ± 0,001	0,246 ± 0,0022
Semana 2	0,141 ± 0,0001	0,031 ± 0,0002	0,462 ± 0,0004
Semana 3	0,206 ± 0,0001	0,028 ± 0,0015	0,295 ± 0,0124
Semana 4	0,152 ± 0,0004	0,032 ± 0,004	0,149 ± 0,0001
- Mo -			
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	0,066 ± 0,0001	<0,050	<0,050
Semana 2	0,054 ± 0,0012	<0,050	<0,050
Semana 3	<0,050	<0,050	<0,050
Semana 4	<0,050	<0,050	<0,050
- Cr -			
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	<0,010	<0,010	<0,010
Semana 2	<0,010	<0,010	<0,010
Semana 3	<0,010	<0,010	0,028 ± 0,0001
Semana 4	<0,010	<0,010	0,019 ± 0,0061
- Se -			
< 0,010 em todos os lixiviados			

Obs: <0,XXX – Limite de detecção do equipamento; ±0,0XX Desvio padrão da medida.
Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 20, as concentrações dos elementos lixiviados nas colunas seguiu a ordem decrescente: As > Mo >>> Cr. O elemento Se não foi detectado durante o ensaio.

Na Figura 41 observa-se a comparação dos resultados da concentração do As no lixiviado de todas as colunas. Os resultados não estão apresentados para Cr, Mo e Se, pois as concentrações nos lixiviados estavam abaixo do limite de detecção do equipamento na maioria das colunas. A maior imobilização do As foi observada na Coluna 2, ou seja, com cinza tratada com orgânosilano.

Na Coluna 3 (cinza tratada com orgânosilano + zeólita), somente o lixiviado da primeira semana apresentou um valor de As menor do que a Coluna 1 onde estava a amostra de cinzas não tratada. Nas outras semanas, a concentração foi maior ou igual à Coluna 1. Um possível motivo para esses resultados é uma variação de vazão de solução nas colunas, pois essa variação interfere na liberação de íons da amostra para o lixiviado. Outro motivo é o entupimento da Coluna 1 observado durante o experimento.

Figura 42 – Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas durante o primeiro ensaio preliminar: Coluna 1 (Solo-CNT-Solo); Coluna 2 (Solo-CTOS-Solo); Coluna 3 (Solo-CTOS-Zeólita-Solo)

Fonte: autor da dissertação.

A Tabela 21 mostra os resultados das análises de lixiviação das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no segundo ensaio preliminar.

Tabela 21 – Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem do segundo ensaio preliminar

Concentração (mg/L)			
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	0,131 ± 0,0001	0,049 ± 0,0007	0,027 ± 0,0041
Semana 2	0,026 ± 0,002	0,021 ± 0,0024	0,011 ± 0,0076
Semana 3	0,016 ± 0,0019	0,021 ± 0,0001	0,012 ± 0,0011
Semana 4	0,017 ± 0,0028	0,011 ± 0,0179	0,015 ± 0,0001
As			
< 0,050 em todos os lixiviados			
Cr			
< 0,010 em todos os lixiviados			
Se			
< 0,010 em todos os lixiviados			

Obs: <0,XXX – Limite de detecção do equipamento; ±0,0XX Desvio padrão da medida.

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 21, o elemento As foi o único detectado durante o ensaio. A Figura 42 apresenta uma comparação dos resultados da concentração do As no lixiviado de todas as colunas no ensaio.

Figura 42 – Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas no segundo ensaio preliminar: Coluna 1(Solo-CNT-Solo); Coluna 2 (Solo-CTOS-Solo); Coluna 3 (Solo-CTOS-Zeólita-Solo)

Fonte: autor da dissertação.

Esta análise também não foi realizada para o Cr, Mo e Se, pois as concentrações desses elementos nos lixiviados estavam abaixo do limite de detecção do equipamento em todas as colunas. As menores concentrações do As foram observadas nas Colunas 2 e 3 (cinzas tratadas), conforme esperado.

Pode-se observar também que os resultados de todas as colunas seguiram as mesmas tendências de redução de concentração ao longo do ensaio, diferentemente do primeiro ensaio preliminar. Um possível motivo para isso é o maior controle do tempo de retenção (da vazão) da solução ao percolar as amostras.

Por fim, em ambos os ensaios preliminares o uso de zeólita não influenciou significativamente nos resultados do lixiviado da coluna 3 comparada com a coluna 2. Um possível motivo para isso é que o rápido contato do percolado com a zeólita não possibilitou a adsorção dos íons na superfície da mesma. Por conta disso, o uso de zeólita foi descartado nos ensaios subsequentes.

5.12.2. Estudos em triplicata

Após os ensaios preliminares onde as melhores condições da montagem da coluna foram estabelecidas, ensaios com cinzas não tratadas, cinzas tratadas com OS (CTOS-2) e cinzas tratadas com SF (CTSF-4) foram realizados em triplicata.

A amostra CTOS-2 foi selecionada, pois a efetividade da redução da concentração dos elementos foi similar em todas as diluições analisadas, e essa amostra mantinha um padrão conservador utilizando uma quantidade menor de reagente.

A amostra CTSF-4 foi selecionada por apresentar a maior redução de concentração para o arsênio, o qual é o elemento mais crítico presente nas cinzas de carvão.

A Tabela 22 mostra os resultados das análises de lixiviação das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas.

Tabela 22 – Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas

Concentração (mg/L)			
- As -			
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	0,057 ± 0,0001	0,059 ± 0,0026	0,062 ± 0,001
Semana 2	0,174 ± 0,0053	0,037 ± 0,0008	0,045 ± 0,0031
Semana 3	0,098 ± 0,0004	0,037 ± 0,0067	0,062 ± 0,002
Semana 4	0,171 ± 0,0063	0,041 ± 0,0001	0,124 ± 0,0074
- Mo -			
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	0,014 ± 0,0006	0,016 ± 0,0002	0,016 ± 0,0014
Semana 2	0,055 ± 0,0011	0,017 ± 0,0001	0,031 ± 0,0067
Semana 3	0,056 ± 0,0002	0,019 ± 0,0018	0,038 ± 0,0125
Semana 4	0,064 ± 0,0091	0,025 ± 0,0024	0,049 ± 0,0001
- Cr -			
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	0,04 ± 0,0012	0,039 ± 0,0011	0,039 ± 0,0335
Semana 2	0,015 ± 0,0001	0,015 ± 0,0004	0,015 ± 0,0002
Semana 3	0,013 ± 0,0006	0,014 ± 0,0025	0,014 ± 0,0067
Semana 4	0,014 ± 0,0082	0,013 ± 0,0003	0,014 ± 0,0008
- Se -			
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	0,034 ± 0,0001	0,05 ± 0,0011	0,045 ± 0,0004
Semana 2	0,02 ± 0,0001	0,021 ± 0,0008	0,024 ± 0,0009
Semana 3	0,022 ± 0,0001	0,022 ± 0,0026	0,022 ± 0,001
Semana 4	0,016 ± 0,0001	0,015 ± 0,0073	0,02 ± 0,0014

Obs: ±0,0XX Desvio padrão da medida.

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 22, as concentrações dos elementos lixiviados nas colunas seguiu a ordem decrescente: As > Mo > Se > Cr.

As concentrações Cr e Se gradualmente decresceram com os ciclos de lixiviação. Este fato demonstra que esses elementos se encontram principalmente nas frações solúveis das cinzas de carvão, sendo que quase totalmente lixiviados no primeiro ciclo de passagem da solução lixiviadora.

As Figuras de 43 a 46 apresentam uma comparação dos resultados da concentração de cada elemento no lixiviado de todas as colunas.

Figura 43 – Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas

Fonte: autor da dissertação.

Figura 44 – Concentração do elemento Mo no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas

Fonte: autor da dissertação.

Figura 45 – Concentração do elemento Cr no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas

Fonte: autor da dissertação.

Figura 46 – Concentração do elemento Se no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas

Fonte: autor da dissertação.

Os sucessivos ciclos de lixiviação aumentaram a mobilidade do As e Cr (Figuras 43 e 45). Portanto, esses elementos estão em quantidade significativa nas frações relativamente imóveis das cinzas de carvão e foram sendo removidos após novas adições de solução lixiviadora. O aparecimento de máximos de concentração está associado com a remoção de elementos fracamente ligados na superfície das cinzas. Esse comportamento apresentou-se bastante acentuado na Coluna 1. No caso dos valores mais baixos e relativamente estáveis da concentração (principalmente na Coluna 2), isso pode ser atribuído a uma lenta dissolução da parte cristalina das cinzas ou de elementos solúveis que estão no interior das partículas das cinzas (NEUPANE, 2013).

A Tabela 23 mostra os resultados das análises de lixiviação das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS.

Tabela 23 – Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)

Concentração (mg/L)			
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	0,060 ± 0,0025	0,026 ± 0,0042	0,021 ± 0,001
Semana 2	0,058 ± 0,0001	0,015 ± 0,0002	0,021 ± 0,0027
Semana 3	0,082 ± 0,0064	0,017 ± 0,0002	0,028 ± 0,0541
Semana 4	0,100 ± 0,0226	0,013 ± 0,0047	0,027 ± 0,0077
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	0,048 ± 0,0014	0,015 ± 0,0027	0,012 ± 0,0094
Semana 2	0,060 ± 0,0065	<0,010	<0,010
Semana 3	0,073 ± 0,0487	<0,010	0,012 ± 0,0002
Semana 4	0,064 ± 0,001	<0,010	0,014 ± 0,0023
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	0,015 ± 0,001	<0,010	<0,010
Semana 2	<0,010	<0,010	<0,010
Semana 3	<0,010	<0,010	<0,010
Semana 4	<0,010	<0,010	<0,010
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	0,060 ± 0,0067	0,025 ± 0,0012	0,016 ± 0,0045
Semana 2	0,027 ± 0,0045	0,014 ± 0,0038	0,017 ± 0,0136
Semana 3	0,025 ± 0,0281	<0,010	0,013 ± 0,0057
Semana 4	0,029 ± 0,0001	0,021 ± 0,0625	0,033 ± 0,0062

Obs: <0,XXX – Limite de detecção do equipamento; ±0,0XX Desvio padrão da medida.
Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 23, as concentrações dos elementos lixiviados nas colunas seguiu a ordem decrescente: As > Mo > Se > Cr.

As Figuras 47 a 49 apresentam uma comparação dos resultados da concentração dos elementos As, Mo e Se no lixiviado de todas as colunas.

Figura 47 – Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 48 – Concentração do elemento Mo no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 49 – Concentração do elemento Se no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)

Fonte: autor da dissertação.

O comportamento do As, Mo e Se durante os ciclos de lixiviação foi semelhante ao observado com o branco. O gráfico com os ensaios de lixiviação do Cr não é mostrado, pois esse elemento apresentou concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento. Essa alta eficiência de imobilização do Cr após o tratamento das cinzas volantes com organosilano foi observada nos ensaios por batelada do presente estudo (90% de redução de mobilidade) e em estudo relatado em literatura (100% de redução de mobilidade) (DANIELS *et al.* 2009b).

O valor médio de As no lixiviado de cinzas não tratadas foi de aproximadamente 0,075 mg/L e após o tratamento das cinzas com OS o valor médio reduziu para 0,025 mg/L.

As concentrações de Se tenderam a decrescer, enquanto as concentrações de As e Mo aumentaram ou permaneceram aproximadamente estáveis. A imobilização foi significativa nas colunas 2 e 3, pois as concentrações de todos os elementos ficaram abaixo do branco. Inclusive, as concentrações do Mo abaixo ou muito próximas do limite de detecção do equipamento.

A coluna 1 apresentou um comportamento de lixiviação dos elementos diferente das outras colunas, pois as concentrações estavam iguais ou acima do branco. Nota-se que a vazão nessa coluna foi bem mais baixa, principalmente na primeira semana, resultando em um tempo maior de contato da solução lixiviadora com as cinzas de carvão e, portanto, as concentrações são bem maiores do que nas outras colunas.

A Tabela 24 mostra os resultados das análises de lixiviação das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF.

Tabela 24 – Concentração dos elementos presentes no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)

Concentração (mg/L)			
- As -			
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	<0,010	0,011 ± 0,0064	0,068 ± 0,0025
Semana 2	0,002 ± 0,0023	<0,010	0,010 ± 0,0136
Semana 3	<0,010	0,011 ± 0,0001	0,030 ± 0,0421
Semana 4	<0,010	<0,010	0,011 ± 0,0072
- Mo -			
	<u>Coluna 1</u>	<u>Coluna 2</u>	<u>Coluna 3</u>
Semana 1	0,019 ± 0,0048	0,094 ± 0,0189	2,13 ± 0,274
Semana 2	0,011 ± 0,0026	0,019 ± 0,0043	0,094 ± 0,0071
Semana 3	<0,010	0,042 ± 0,0062	0,130 ± 0,0258
Semana 4	0,021 ± 0,001	<0,010	0,042 ± 0,0049
- Cr -			
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	<0,010	0,010 ± 0,0173	0,061 ± 0,0042
Semana 2	<0,010	<0,010	0,010 ± 0,0027
Semana 3	<0,010	0,069 ± 0,0001	0,019 ± 0,0063
Semana 4	0,013 ± 0,0045	<0,010	0,069 ± 0,0006
- Se -			
	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	<0,010	0,072 ± 0,0001	0,023 ± 0,0064
Semana 2	<0,010	<0,010	0,072 ± 0,0028
Semana 3	<0,010	0,076 ± 0,0007	0,027 ± 0,0043
Semana 4	<0,010	<0,010	0,076 ± 0,0215

Obs: <0,XXX – Limite de detecção do equipamento; ±0,0XX Desvio padrão da medida.

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 24, as concentrações dos elementos lixiviados nas colunas seguiu a ordem decrescente: As > Mo > Cr > Se.

A redução da mobilidade foi eficiente com todos os elementos na coluna 1, pois as concentrações estavam abaixo dos resultados obtidos no ensaio com cinzas não-tratadas (branco). Inclusive as concentrações do Se e Cr estavam abaixo do limite de detecção do equipamento.

Na coluna 2, todas as concentrações estavam acima do branco na semana 1 e as concentrações do Se e Cr estavam acima do branco também na semana 3. Nos outros ciclos de lixiviação, todas as concentrações estavam abaixo do limite de detecção do equipamento. Esse comportamento de lixiviação em coluna que apresenta máximo de concentração após um tempo de ensaio já foi explicado anteriormente e está relacionado com a lixiviação de elementos menos móveis que ocorre após ciclos de amostragem.

Os resultados da coluna 3 não irão ser considerados porque as concentrações observadas estão muito acima do branco, esses valores elevados são relativos a heterogeneidade da amostra.

As Figuras 50 a 53 apresentam uma comparação dos resultados da concentração dos elementos As, Mo, Se e Cr no lixiviado de todas as colunas.

Figura 50 – Concentração do elemento As no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 51 – Concentração do elemento Mo no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 52 – Concentração do elemento Se no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)

Fonte: autor da dissertação.

Figura 53 – Concentração do elemento Cr no lixiviado das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)

Fonte: autor da dissertação.

5.13. Avaliação da vazão do sistema de colunas de leito fixo

A Tabela 25 mostra os resultados das análises de vazão das três colunas durante as quatro semanas do primeiro ensaio preliminar.

Tabela 25 – Vazão das colunas durante o primeiro ensaio preliminar (L/h)

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	1,5	2,5	1,2
Semana 2	0,6	2,3	0,9
Semana 3	0,1	2,1	0,6
Semana 4	0,1	2,1	0,5

Fonte: autor da dissertação.

Observa-se na Tabela 25 que as vazões das colunas 1 e 3 foram menores do que a vazão da coluna 2, e isso provavelmente está relacionado com o tratamento das cinzas com organosilano, o qual confere a característica de hidrofobicidade ao material, facilitando a permeabilidade do percolado na coluna.

A vazão da coluna 1 a partir da semana 3 apresentou uma acentuada redução na vazão e por fim o completo entupimento das colunas. Uma possibilidade desse ocorrido é a deposição das partículas menores, tanto de solo quanto de cinzas, na lã de vidro instalada no fundo da coluna. Essa deposição pode ter impedido a saída do percolado.

Tabela 26 – Vazão das colunas durante o segundo ensaio preliminar (L/h)

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	2,6	5,0	3,1
Semana 2	2,3	4,7	2,8
Semana 3	2,1	4,7	2,7
Semana 4	2,0	4,5	2,7

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados das análises de vazão das três colunas durante as quatro semanas do segundo ensaio preliminar, estão apresentados na Tabela 26. As vazões das Colunas 1 e 3 continuaram menores do que a vazão da coluna 2 pelo mesmo motivo descrito anteriormente para o primeiro ensaio preliminar.

Todas as vazões das colunas neste ensaio foram maiores que as vazões observadas nas colunas no primeiro ensaio preliminar. O aumento na vazão dos ensaios pode estar relacionado ao uso de solo úmido e da troca da lã de vidro por esferas de vidro no fundo da coluna facilitando a passagem do percolado e consequentemente, aumentando a vazão. Cabe ressaltar que a vazão em todas as semanas durante o experimento no segundo ensaio preliminar não variou significativamente.

Assim, foi escolhida as esferas de vidro como material de fundo e solo úmido para os ensaios subsequentes por conta da estabilidade na vazão e o não entupimento das colunas.

Na Tabela 27 estão descritos os resultados das análises de vazão das três colunas durante as quatro semanas do ensaio com cinzas não tratadas.

Tabela 27 – Vazão das colunas durante o ensaio com cinzas não tratadas (L/h)

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	4,32	3,71	4,00
Semana 2	5,50	4,67	3,52
Semana 3	4,67	4,45	3,12
Semana 4	4,12	3,83	3,22

Fonte: autor da dissertação.

As vazões das colunas apresentaram valores similares e estáveis durante os ensaios. Como pode ser observado na Figura 54, as vazões das colunas 1 e 2 aumentaram da semana 1 para a semana 2 e depois foram gradativamente reduzindo até o fim do ensaio. Esse comportamento não foi observado na coluna 3.

Figura 54 – Gráfico da vazão durante as 4 semanas de ensaio das colunas com cinzas não tratadas

Fonte: autor da dissertação.

A Tabela 28 mostra os resultados das análises de vazão das três colunas durante as quatro semanas do ensaio com cinzas tratadas com OS.

Tabela 28 – Vazão das colunas durante o ensaio com cinzas tratadas com OS (L/h) (CTOS-2)

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	9,38	6,00	5,66
Semana 2	6,32	5,66	5,13
Semana 3	7,23	7,50	6,90
Semana 4	6,90	6,74	7,50

Fonte: autor da dissertação.

Conforme pode ser observado na Tabela 28, de maneira geral as vazões das Colunas 2 e 3 foram menores do que a vazão da Coluna 1. Comparando o ensaio das cinzas tratadas com OS (Figura 55) com o ensaio das cinzas não tratadas (Figura 54) nota-se um aumento da vazão nas cinzas tratadas com OS, esse aumento pode estar relacionado ao efeito do orgânosilano nas cinzas, o qual confere a característica de hidrofobicidade ao material facilitando a permeabilidade do percolado na amostra tratada.

Figura 55 – Gráfico comparativo das vazões das três colunas com cinzas tratadas com orgânosilano (CTOS-2)

Fonte: autor da dissertação.

A Tabela 29 mostra os resultados das análises de vazão das três colunas durante as quatro semanas do ensaio com cinzas tratadas com SF.

Tabela 29 – Vazão das colunas durante o ensaio com cinzas tratadas com SF (L/h) (CTSF-4)

	Coluna 1	Coluna 2	Coluna 3
Semana 1	6,01	6,55	8,15
Semana 2	5,89	6,89	8,00
Semana 3	5,19	5,92	7,09
Semana 4	5,66	5,88	7,32

Fonte: autor da dissertação.

Conforme observado na Tabela 29, as vazões de todas as colunas foram próximas.

As vazões das colunas do ensaio com SF foram similares às vazões das colunas do ensaio com OS. Comparando com as vazões do ensaio das cinzas tratadas com SF (Figura 56) com as vazões dos ensaios das cinzas não tratadas (Figura 54), nota-se um aumento da vazão das cinzas tratadas, esse aumento

também pode estar relacionado com o tratamento das cinzas com surfactante. O surfactante possivelmente aumentou o grau de hidrofobicidade do material facilitando a permeabilidade do percolado na coluna e aumentando assim as vazões.

Figura 56 – Gráfico comparativo das vazões das três colunas com cinzas tratadas com surfactante (CTSF-4)

Fonte: autor da dissertação.

5.14. Avaliação do pH e da condutividade do lixiviado dos ensaios de coluna de leito fixo

Os resultados de pH e condutividade das amostras das três colunas durante as quatro semanas de amostragem são apresentados na Tabela 30 para o primeiro ensaio preliminar e na Tabela 31 para segundo ensaio preliminar, respectivamente.

Tabela 30 – Valores de pH e condutividade das amostras das colunas durante o primeiro ensaio preliminar

Semanas	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) (25 – 28°C)
Coluna 1		
Semana 1	7,55	434,12
Semana 2	7,76	411,09
Semana 3	7,80	424,38
Semana 4	7,02	401,60
Coluna 2		
Semana 1	6,45	411,93
Semana 2	6,75	453,76
Semana 3	6,79	474,31
Semana 4	6,13	419,25
Coluna 3		
Semana 1	8,03	437,20
Semana 2	7,84	488,41
Semana 3	7,66	464,48
Semana 4	7,51	479,01

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 31 – Valores de pH e condutividade das amostras das colunas durante o segundo ensaio preliminar

Semanas	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) (25 – 28°C)
Coluna 1		
Semana 1	6,25	398,33
Semana 2	6,13	369,25
Semana 3	6,48	321,00
Semana 4	6,21	331,45
Coluna 2		
Semana 1	5,97	301,34
Semana 2	5,56	361,41
Semana 3	5,70	359,88
Semana 4	5,65	328,00
Coluna 3		
Semana 1	6,47	359,41
Semana 2	6,40	323,67
Semana 3	6,35	374,29
Semana 4	6,12	349,38

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 30, as amostras dos lixiviados das três colunas apresentaram valores de pH muito próximos, mostrando caráter neutro. Os valores de condutividade também foram muito próximos e as variações nos resultados podem ser atribuídas à não homogeneidade das amostras.

No caso do segundo ensaio preliminar (Tabela 31), as amostras dos lixiviados das três colunas também apresentaram valores de pH muito próximos, de caráter levemente ácido, comparado aos valores registrados no primeiro ensaio preliminar. A acidificação das amostras pode ser atribuída às reações da solução com a pirita presente nas cinzas, fazendo com que ocorra a acidificação do percolado. Os valores de condutividade também foram muito próximos e menores que as do primeiro ensaio preliminar, esses resultados também podem ser atribuídos a maior liberação de íons em solução devida à acidificação do efluente.

Os resultados de pH e condutividade das amostras das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas não tratadas são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Valores de pH e condutividade das amostras das colunas durante o ensaio com cinzas não tratadas

Semanas	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) (25 – 28°C)
Coluna 1		
Semana 1	5,22	440,20
Semana 2	6,43	315,58
Semana 3	6,81	386,65
Semana 4	7,18	424,02
Coluna 2		
Semana 1	4,96	680,22
Semana 2	5,51	518,15
Semana 3	6,13	591,00
Semana 4	7,30	653,93
Coluna 3		
Semana 1	5,05	510,42
Semana 2	6,46	456,91
Semana 3	6,53	503,27
Semana 4	7,17	515,38

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 32, o pH das amostras dos lixiviados das três colunas variaram, inicialmente com valores de pH mais ácido aumentando gradativamente até valores de caráter neutro (Figura 57).

Figura 57 – Variação do pH das amostras das três colunas com cinzas não tratadas

Fonte: autor da dissertação.

Os valores de condutividade de forma geral foram próximos, onde as amostras dos lixiviados da Coluna 1 apresentaram os menores valores ($\sim 400 \mu\text{S}/\text{cm}$). Essa diferença de resultados entre as colunas pode ser consequência de heterogeneidade da amostra.

A Tabela 33 descreve os resultados de pH e condutividade das amostras das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS.

Tabela 33 – Valores de pH e condutividade das amostras das colunas durante o ensaio com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)

Semanas	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) (25 – 28°C)
Coluna 1		
Semana 1	6,56	369,00
Semana 2	6,83	397,00
Semana 3	7,03	307,00
Semana 4	7,20	303,00
Coluna 2		
Semana 1	5,51	324,00
Semana 2	6,15	298,00
Semana 3	6,35	252,60
Semana 4	7,00	286,00
Coluna 3		
Semana 1	5,84	306,00
Semana 2	6,48	303,00
Semana 3	6,64	273,60
Semana 4	6,95	225,00

Fonte: autor da dissertação.

Analisando os resultados de pH e condutividade das amostras das três colunas durante as quatro semanas de amostragem no ensaio com cinzas tratadas com OS (Tabela 33), as amostras dos lixiviados das três colunas também apresentaram valores de pH muito próximos, de caráter neutro (Figura 58), porém, os valores foram menores que os registrados no ensaio com cinzas não tratadas.

Os valores de pH das amostras nesse ensaio podem ser consequência da vazão do ensaio. Com uma vazão maior, o percolado tem um tempo de contato menor com o material sólido e consequentemente as reações de acidificação reduzem. Os valores de condutividade também foram muito próximos e menores que as do ensaio com cinzas não tratado sendo um indicio da eficácia do tratamento com OS na retenção da liberação de íons para solução.

Figura 58 – Variação do pH das amostras das três colunas com cinzas tratadas com OS (CTOS-2)

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados de pH e condutividade das amostras das três colunas durante as quatro semanas de amostragem do ensaio de com cinzas tratadas com SF são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Valores de pH e condutividade das colunas durante o ensaio com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)

Semanas	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) (25 – 28°C)
Coluna 1		
Semana 1	7,67	400,05
Semana 2	7,32	425,23
Semana 3	7,00	500,00
Semana 4	7,35	488,20
Coluna 2		
Semana 1	7,00	428,02
Semana 2	6,98	431,25
Semana 3	6,95	444,61
Semana 4	7,13	435,13
Coluna 3		
Semana 1	7,50	525,00
Semana 2	7,36	436,49
Semana 3	7,22	428,03
Semana 4	7,23	431,82

Fonte: autor da dissertação.

De acordo com a Tabela 34, os valores de pH das amostras de lixiviado das três colunas mantiveram-se estáveis com valores de caráter neutro (Figura 59) porém nota-se uma pequena acidificação ao longo do ensaio, possivelmente reflexo da geração do HBr.

Figura 59 – Variação do pH das amostras das três colunas com cinzas tratadas com SF (CTSF-4)

Fonte: autor da dissertação.

Os valores de condutividade também se mantiveram próximos e menores que as do ensaio com cinzas não-tratadas e, assim como no ensaio com OS, essa redução é um indicio da eficácia do tratamento com SF na retenção da liberação de íons para solução.

6. CONCLUSÃO

A avaliação da estabilização de elementos tóxicos presentes em cinzas leve de carvão modificadas por agentes imobilizadores foi realizada em duas etapas.

Na primeira etapa foram realizados ensaios em batelada e a água foi a solução lixiviante. Na segunda etapa foram realizados ensaios em coluna de leito fixo contendo cinzas de carvão e solo coletado na região da Usina Termelétrica da Figueira e chuva ácida sintética foi a solução lixiviante. Os agentes imobilizadores usados na modificação das cinzas de carvão foram o organosilano etoxitrimetilsilano (OS) e o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (SF).

As amostras de cinzas tratadas e de solo foram caracterizadas.

As principais conclusões obtidas na primeira etapa do estudo foram:

Os ensaios de lixiviação em batelada das amostras de cinzas leve de carvão mostraram a presença de vários elementos traços ambientalmente disponíveis, principalmente: As, Cr, Mo e Se. O As foi o elemento mais móvel e Se foi o elemento menos móvel. Verificou-se também que a concentração de alguns elementos, como Cd e Pb, nos lixiviados foi muito baixa.

Os tratamentos com brometo de hexadeciltrimetilamônio e etoxitrimetilsilano demonstraram ser um método eficaz para impedir a lixiviação dos elementos tóxicos presentes nas cinzas leve de carvão. Em geral, a redução da mobilidade foi na faixa de 50-90% para a maioria dos tratamentos.

Em relação à caracterização das amostras de cinzas tratadas:

O pH das amostras tratadas era de caráter alcalino. Os valores de condutividade das amostras tratadas foram menores do que os valores obtidos para as cinzas sem tratamento, mostrando que a modificação foi eficiente para evitar a liberação de íons em solução. Os resultados do pH no ponto de carga zero das cinzas tratadas indicam que os dois agentes imobilizadores mudaram a carga da superfície das cinzas de negativa para positiva. Não foram notadas alterações morfológicas nas amostras tratadas com organosilano e com surfactante.

Os resultados da análise dos grupos funcionais mostraram uma diminuição na umidade das amostras tratadas com agentes imobilizadores, corroborando com os resultados observados nos testes de hidrofobicidade. Não houve alterações significativas na mineralogia das cinzas após o tratamento.

Em relação à avaliação das amostras de solo:

Os resultados de pH das duas amostras de solo coletadas no entorno na Usina Termelétrica de Figueira foram de caráter levemente ácido. Os valores de umidade na Amostra 2 (próxima do rio Laranjinha) foram maiores que os da Amostra 1 (localizada no pasto). A Amostra 1 apresentou maior teor de matéria orgânica, maior porcentagem de argila e menor porcentagem de areia do que a Amostra 2.

As principais conclusões obtidas na segunda etapa no estudo foram:

Os ensaios preliminares em coluna indicaram que o As é o elemento de maior concentração nos lixiviados. A utilização de zeólita sintetizada a partir das cinzas de carvão mineral como recheio das colunas não influenciou de forma significativa nas amostras e por conta disso não foi utilizada nos demais ensaios.

Os resultados do ensaio de coluna com cinzas não tratadas apresentaram concentrações dos elementos lixiviados na ordem decrescente: As > Mo > Se > Cr. O As foi o elemento que apresentou maior concentração com valores variando entre 0,18 a 0,04 mg/L.

Os resultados do ensaio de coluna com cinzas tratadas com etoxitrimetilsilano apresentaram concentrações dos elementos lixiviados na ordem decrescente: As > Mo > Se > Cr. As concentrações de As e Cr reduziram consideravelmente comparado aos resultados do ensaio em coluna com as cinzas não tratadas. Os elementos Mo e Se também apresentaram reduções nas suas concentrações após o tratamento com OS.

No ensaio em coluna com cinzas tratadas com brometo de hexadeciltrimetilamônio, as concentrações dos elementos lixiviados nas colunas seguiram a ordem decrescente: As > Mo > Cr > Se. As concentrações de todos os elementos reduziram comparadas aos resultados das amostras de lixiviado no ensaio em coluna com as cinzas não tratadas.

Conclui-se que, tanto o tratamento com OS, quanto com SF, podem ser considerados eficientes na imobilização de elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão lixiviados via sistema de batelada ou em sistema de coluna de leito fixo.

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Os seguintes estudos são sugeridos como trabalhos futuros:

1. Caracterizar as cinzas geradas no processo de leito fluidizado borbulhante com tecnologia de dessulfurização dos gases de combustão chamadas de cinzas sulfatadas.
2. Avaliar a imobilização dos elementos tóxicos presentes nas cinzas sulfatadas por agentes imobilizantes em batelada e em coluna de leito fixo.
3. Avaliar o tratamento das cinzas *in-situ*.

REFERÊNCIAS

ALCANTARA, R. R. **Síntese, Caracterização de Nanomaterial Zeolítico de Cinzas de Carvão Organomodificado e Aplicação como Adsorvente na Remediação de Água Contaminada por Rodamina B e Azul Direto 71**. 2016. 179 p. Dissertação (Mestrado em tecnologia nuclear – materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

Agencia Nacional de Energia Elétrica, **Atlas da Energia Elétrica do Brasil**, 3ª edição, Brasília, ANEEL 2008.

Agencia Nacional de Energia Elétrica, **Capacidade de Geração do Brasil**.

Disponível em:

<<http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/GeracaoTipoFase.asp>>

Acesso em: 20 ago. 2018.

ARAUJO, E. Reforma em usina traz alívio para Figueira. **Folha de Londrina**, Paraná, 08 out. 2014. Disponível em: <<https://www.folhadelondrina.com.br/norte-pioneiro/reforma-em-usina-traz-alivio-para-figueira-895488.html>>. Acesso em: 24 ago. 2018.

ARKLES, B. **Hydrophobicity, hydrophilicity, and silane surface modification**. Galest Inc., EUA, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Solo – Determinação do teor de matéria orgânica por queima a 440°C**. 1996, Rio de Janeiro (ABNT – 1996).

ATKIN, R.; CRAIG, V. S. J.; HARTLEYII, P. G.; WANLESS, E. J.; BIGGS, S. **Adsorption of Ionic Surfactants to a Plasma Polymer Substrate**. School of Environmental and Life Sciences, v. 1, n.3, EUA, 2003.

AYANDA, O.S.; FATOKI, O.S.; ADEKOLA, F.A.; XIMBA, B.J. Characterization of fly ash generated from Matla power station in Mpumalanga, South Africa. **E-Journal of Chemistry**, v. 9, n. 4, p. 1788-1795, 2012.

BHATTACHARYYA, S. **Investigation of natural weathering processes and artificial treatment techniques in the attenuation of toxic metals from coal fly ash**. 2010. 255 P. Tese (Doutorado em Filosofia) The University of Alabama. Alabama.

BANERJEE, S.S.; JOSHI, M.V.; JAYARAM, R. V; Effect of quaternary ammonium cations on dye sorption to fly ash from aqueous media. **Jornal of Colloid Interface Science**. v. 303, n. 2, pg. 477-483, 2006 (a).

BANERJEE, S., S.; JOSHI, M., V.; JAYARAM R. V. Treatment of oil spills using organo-fly ash. **Desalination**. v. 195, n. 1, pg. 32–39, 2006 (b).

CAMPANER, P. V. ***Dispersão Geoquímica Elementar e Isotópica na Atmosfera e no Solo em Área com Atividade Minerária e Termoelétrica a Carvão***. 2013. 143 p. Tese (Doutorado em Geologia e Recursos Naturais) Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CAMPANER, P. V. ***Geoquímica De Drenagens Ácidas De Mina Em Atividades Carboníferas, Município De Figueira (PR)***. 2008. 51 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CAMPANER, P. V. ***O Carvão no Município de Figueira/PR: Da Mineração a Utilização***. 2005. 81 p. Universidade Estadual de Londrina, Paraná.

Companhia Paranaense de Energia, ***Usina Termoelétrica – Usina de Figueira***. Curitiba, COPEL 2017. Disponível em: <<http://www.copel.com/hpcopel/root/nivel2.jsp?endereco=%2Fhpcopel%2Froot%2Fpagcopel2.nsf%2Fdocs%2F49AF98E12E67716B032574A20048B955>>. Acesso em: 15 mai. 2017.

DANIELS, J. L.; HOURANI, M. S.; HARPER, S. L. Organo-Silane Chemistry: A water repellent technology for coal ash and soils. In: WORLD OF COAL ASH CONFERENCE, 1th , 4-7 de may, 2009, USA, ***Proceedings...*** USA, 2009.

DANIELS, J. L.; HOURANI, M. S. ***Soil improvements with organo-silane***. University of North Carolina, USA, 2014.

DANIELS, L. J.; MEHTA, P; VADEN, M.; SWEEM, D.; MASON, D. M.; ZAVAREH, M.; OGUNRO, V. Nano-scale organo-silane applications in geotechnical and geoenvironmental engineering. ***International Journal of Terraspace Science and Engineering***, v. 1, n. 1, pg. 19-27. 2009 (b).

DANIELS, J. L.; HOURANE, M.; HARPER, L. S. Organo-silane chemistry: a water repellent technology for coal ash and soils. In: 2009 World Coal Ash (WOCA) Conference. May, 2009, Lexington, KY, USA. ***Proceedings...*** Lexington, 2009 (c).

DEOLIN, M. H. S.; FAGNANI, H. M. C.; ARROYO, P.A.; BARROS, M. A. S. D. Obtenção do Ponto de Carga Zero de Materiais Adsorventes. VIII Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar. VIII EPCC, UNICESUMAR, 2013, Paraná. ***Resumos...***

DEPOI, F. S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W. D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. ***International Journal of Coal Geology***. v. 76, n. 1, pg. 227–236, 2008.

DEMONSTRATION OF PROMISING TECHNOLOGIES TO ADDRESS EMERGING POLLUTANTS IN WATER AND WASTE WATER. **Guidelining protocol for soil-column experiments assessing fate and transport of trace organics**. UE, 2012. (DEMAU - 2012). Disponível em:

<https://demeau->

[fp7.eu/sites/files/D123a%20Guidelines%20Column%20experiments.pdf](https://demeau-fp7.eu/sites/files/D123a%20Guidelines%20Column%20experiments.pdf) Acesso em: 20 jan. 2017.

DONAHOE, R. J. Secondary mineral formation in coal combustion byproduct disposal facilities: implications for trace element sequestration. **Energy, waste and the environment: a geochemical perspective**. Geological Society of London. v. 236, p. 641–58, 2004.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise de solos**, 1997. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro. (EMBRAPA – 1997).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**, 1999. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Rio de Janeiro. (EMBRAPA – 1999).

FLUES, M. Avaliação da Influência da Operação da Termoelétrica a Carvão na Concentração dos Metais E As no Solo de Figueira, PR – Brasil. **Química Nova**, v.31, n.1, pg. 25-30, 2008.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 735-740, 2006 (a).

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Coal fly ash from Brazilian power plants: chemical and physical properties and leaching characteristics. In: SARKER, P.K. (Ed.) **Fly Ash: Chemical Composition, Sources and Potential Environmental Impacts**. Hauppauge, N.Y. Nova Science Publishers, p. 145-164, 2013.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J. C. Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. **XIX Prêmio Jovem Cientista**, Porto Alegre: Gráfica e Editora Comunicação Impressa, 2004.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. Utilização de material zeolítico quimicamente ativado no descoramento de óleo vegetal. **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 69-72, 2006 (b).

FUNGARO, D. A.; REVA, J.; IZIDORO, J. C. Remoção de vermelho do congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isothermas de equilíbrio. **Tchê Quím.**, v. 6, n. 12, pg. 25-32, 2009.

GUIMARÃES, A. M. L.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONSELOS, W. L. Surface Modification of Synthetic Clay Aimed at Biomolecule Adsorption: Synthesis and Characterization. **Materials Research**, v. 10, n. 1, pg. 37-41, 2006.

HAŁAS, P.; KOŁODYN' SKA, D.; PŁAZA, A.; GEŁCA, M.; HUBICKI, Z. Modified fly ash and zeolites as an effective adsorbent for metal ions from aqueous solution. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, n. 5–6, p. 519–533, 2017.

HAGGERLY, G. M.; BOWMAN, R. S.; Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 1, p.452-458, 1994;

HASSETT, D. J.; PFLUGHOST-HASSETT, D. F.; HEEBINK, L.V.; Leaching of CCBs – observations from over 25 years of research. **Fuel**, v. 84, p.1378, 2005.

ISSA, T. B.; BENHAMADA, L. Crystal structure, thermal behavior and vibrational spectra of 4,4'diamoniumdiphenylmethan sulfate hydrate. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 07 n. 2, p. 1-13, 2017. Disponível em: <http://file.scirp.org/Html/3-1310167_75876.htm>. Acesso em: 14 abr. 2018.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. Utilização de resíduos de usinas termelétricas a carvão na síntese de zeólitas e sua aplicação na remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} em água. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 9, n. 1, p. 101-106, 2007.

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. **Fuel Processing Technology**, v. 97, n 1, p. 38-44, 2012 (a).

IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; ABBOTT, J. E.; WANG, S. Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. **Fuel Processing Technology**, v. 103, n 1, p. 827-834, 2012 (b).

IZIDORO, J. C.; **Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão**. 2013. 148 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

IYER, R.; The surface chemistry of leaching coal fly ash. **Journal of Hazard Materials** v. 93 n. 321 p. 9, 2002.

JANKOWSKI, J.; WARD, C. R.; FRENCH, D.; GROVES, S.; Mobility of trace elements from selected Australian fly ashes and its potential impact on aquatic ecosystems. **Fuel Processing. Technology**. v. 85, p. 243 - 56, 2006.

KALKREUTH, W.; LEVANDOWSKI, J.; DELGADO, T.; SCHEFFER, R.; MAIA, S. M.; PERALBA, M. C. R.; BARRIONUEVO, S. **Avaliação dos impactos ambientais do processo de combustão na usina termelétrica de Figueira, Paraná**. 2013. 19 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

KURIHARA, H.C.; DIAS, M. M.; CAPATO, F. C.; LÁZARI, G. G.; LOPES, C. A. M.; SILVA, M. W. Determinação de pH em cloreto de cálcio e pH SMP por meio de método com volume reduzido de solo potenciômetro multi-eletrodo. *XXXIV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*. 28 Jul. - 2 Ago., 2013, Florianópolis, SC. **Resumos...**

KIM, A. G.; CCB Leaching summary: survey of methods and results. ***Proceedings: coal combustion by-products and western coal mines***. A technical interactive forum, Golden, CO., April 16–18, 2002.

KUSUMASTUTI, E.; ISNAENI, D.; SULISTYANINGSIH, T.; MAHATMANTI, F. W.; JUMAERI, L.; ATMAJA; WIDIASTUTI, N. The Effect of Silane Addition on Chitosan-Fly Ash/CTAB as Electrolyte Membrane. ***Materials Science and Engineering*** v. 172, n. 1, p. 1-9, 2017.

LANGE, C. N. ***Contaminação do solo e mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de solo franco arenoso com cinza de carvão***. 2012. 165 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira power plant, Paraná, Brazil. ***Int Jornal of Coal Geology***. v. 77, n. 1, p. 269–81, 2008.

LEELAMANIE, D.A.L.; KARUBE, J.; YOSHIDA, A. Characterizing water repellency índices: Contact angle and water drop penetration time of hydrophobized sand. ***Soil Science & Plant Nutrition***, v. 54, n. 2, p. 179-187, 2010.

LI, Z.; BOWMAN, R. S.; Sorption of Perchloroethylene by Surfactant-Modified Zeolite as Controlled by Surfactant Loading. ***Environmental Science & Technology***, v. 31, n. 1, p. 2407-2412, 1997.

LINTON R.W.; LOH A.; NATUSCH D.F.; EVANS JR. C.A.; WILLIAMS P; Surface predominance of trace elements in airborne particles. ***Environmental Science & Technology***, v. 1, pg91-102, 1976.

MAGDALENA, P., C.; ***Síntese de Zeólitas de Cinzas de Carvão Modificadas por Surfactante e Aplicação na Remoção de Ácido Laranja 8 de Solução Aquosa: Estudo em Leito Móvel, Coluna de Leito Fixo e Avaliação Ecotoxicológica***, 2015. 143 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MATERNE, T.; BUYL, F.; WITUCKI, L. G. ***Organosilane Technology in Coating Applications***. Dow Corning, USA, 2006.

MATHEBULA, C. L.; ***Surface Modification of CoalFly Ash by Sodium Lauryl Sulphate***. 2013. 137 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Agroculturas). Universidade de Pretória, Pretória.

MADRID, J.; **Avaliação do Impacto Ambiental no Solo dos Terrenos Adjacentes à Usina Termelétrica de Figueira/PR, Devido à Queima de Carvão**. 2010. 80 p. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul.

MALLAKPOUR, S.; MADANI, M. Use of Silane Coupling Agent for Surface Modification of Zinc Oxide as Inorganic Filler and Preparation of Poly(Amide–Imide)/Zinc Oxide Nanocomposite Containing Phenylalanine Moieties. **Bulletin of Materials Science**, v. 35, n. 3, pg. 333 – 339, 2012.

MERCK. **Brometo de hexadeciltrimetilamônio**, 2018. Disponível em: <http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Hexadecyltrimethylammonium-bromide,MDA_CHEM-814119> Acesso em: 15 jun. 2017.

NAWAZ, I.; Disposal and Utilization of Fly Ash to Protect the Environment. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**. v. 2, n. 10, 2013.

NEUPANE G.; DONAHOE R.J.; Leaching Kinetics of As, Mo, and Se from Acidic Coal Fly Ash Samples, **Fuel Processing. Technology**, v.104, pg. 758-770, 2013.

OTERO-REY, J.R.; MATO-FERNANDEZ, M. J.; MOREDA-PINEIRO, J.; ALONSO-RODRIGUEZ, E.; MUNIATEGUI-LORENZO S.; LOPEZ-MAHIA, P.; Influence of several parameters on As and Se leaching from coal fly ash samples. **Analytica Chimica Acta**. v. 531, p. 299 - 305, 2005.

PANDEY, S. K.; Coal Fly Ash Some Aspects of Characterization and Environmental Impacts. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**. v.3, n.2, 2014.

PUBCHEM. **Ethoxytrimethylsilane**, 2018. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Trimethylethoxysilane>> Acesso em: 15 jun. 2017.

PLANO DECENAL DE EXPANSÃO DE ENERGIA 2026. **Capítulo 3 – Geração de energia elétrica**. EPE, 2017. (PDE - 2017). Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-40/topico-67/Cap3_Texto.pdf> Acesso em: 08 ago. 2018.

PRAHARAJ, T.; SINGH R. K.; GUPTA, N. C.; Assessment of heavy metals in fly ash and groundwater - A case study of NTPC Badarpur thermal power plant, Delhi, India. **Environment International** v. 27, pg 609-615, 2002;

QIAN G.; KEYPOUR, H.; Synthesis, Characterization and Antibacterial activity of Co(III) and Cu(II) Schiff-base complexes containing homopiperazine moiety. **Journal of Hazardous Materials**. v. 121, pg. 251-258, 2005.

RICARDI-BRANCO, F.; ARAI, M.; RÖSLER, O. Megaspores from coals of the Triunfo Member, Rio Bonito Formation (Lower Permian), **Academia Brasileira de Ciências**, ed. 3, v. 74, pg. 491-503, 2002. Resumos... Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652002000300011>> Acesso em: 27 jun. 18.

ROHDE, G. M., ZWONOK, O., CHIES, F., SILVA, N. I. W. **Cinzas de carvão fóssil no Brasil** – Aspectos técnicos e ambientais. v. 01, CIENTEC, Porto Alegre, 2006.

ROUSE, J. V.; PYRIH, R. Z. **Geochemistry** - Geotechnical practice for waste disposal. Chapman & Hall, London, 1993.

ROY, W. R.; GRIFFIN R. A.; Illinois basin coal fly ashes. 2. Equilibria relationships and quantitative modelling of ash–water reactions. **Environmental Science & Technology**, v. 18, pg. 739-742, 1984;

SANTOS, F. S., IZIDORO, J. C., FUNGARO, D. A. Síntese de zeólita de cinzas de carvão pelo método de duas etapas e aplicação na remoção do íon cálcio. 10º Congresso Nacional de Iniciação Científica – CONIC. 19 e 20 Nov. 2010, São Paulo. **Resumos...** São Paulo, 2010.

SANTOS, F. B. F. **Dissolução do calcário no processo de dessulfurização de gases de combustão abordagem experimental e numérica**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

SANTOS, J. Q. **Fertilização Fundamentos da utilização dos adubos e correctivos**. Publicações Europa América, 1996.

SILVA, C.J. **Mobilidade de As, Cd, Mo, Pb e Zn em colunas de latossolo argiloso com cinza de carvão e Contaminação do solo**. 2013. 120 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SHUQUAIR, M.S.S. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de Figueira no estado do Paraná**. 2002. 129 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SULLIVAN, E.J.; D.B. HUNTER; R.S. BOWMAN. Topological and thermal properties of surfactant-modified clinoptilolite studied by tapping-mode atomic force microscopy and high-resolution thermogravimetric analysis. **Clays Clay Mineral**. v. 45, pg.42-53, 1997;

TAFFAREL S., R.; RUBIO J.; Adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate from aqueous solution using a modified natural zeolite with CTAB. **Minerals Engineering** v. 23, pg. 771-779, 2010;

TALBOT, R. W.; ANDERSON, M. A.; ANDREN, A. W.; Qualitative model of heterogeneous equilibria in a fly ash pond. ***Environmental Science & Technology***, v. 12, pg. 1056-1062, 1978;

UMAÑA-PEÑA, J. C. ***Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón***. 2002. 252 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral e Recursos Naturais). Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona. Disponível em: < <https://www.tdx.cat/handle/10803/6982>> Acesso em: 20 jul. 2017.

VASSILEV, S.V.; VASSILEVA, C.G.; Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations. ***Fuel Processing Technology***, v. 51. pg. 19–45, 1997;

WANG, S., ZHU, Z. H. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. ***Journal of Hazard Materials***, v. B136, p. 946-952, 2006.

WORLD COAL ASSOCIATION. ***Coal & Electricity***. Portugal, 2018. Disponível em: < <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/coal-electricity>>. Acesso em: 06 jan. 2018.

YILMAZ H.; The Effects of Water Washing on Cement-based Stabilization of MWSI Fly Ash. ***Fuel Processing Technology***. v. 137, pg. 240-249, 2015;

ANEXOS

ANEXO 1 - Propriedades físico-químicas das cinzas leve de carvão

ANEXO 2 - Composição química dos elementos principais presentes nas cinzas leve de carvão

ANEXO 3 - Concentração dos íons metálicos no extrato dos testes de lixiviação das cinzas leve de carvão (ABNT - NBR 10005:2004)

ANEXO 4 - Concentração dos íons metálicos no extrato dos testes de solubilização das cinzas leve de carvão (ABNT - NBR 10006:2004)

ANEXO 5 - Curva de distribuição granulométrica das cinzas leve de carvão

ANEXO 6 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para as cinzas leve de carvão

ANEXO 7 - Difratoograma de Raios X das cinzas leve de carvão (Q= Quartzo, Mu= Mútila)

ANEXO 1 - Propriedades físico-químicas das cinzas leve de carvão

Propriedades Físico-Químicas	Valores
Área superficial específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	8,71
Massa específica (g cm^{-3})	2,38
pH em água	8,2
Capacidade de troca catiônica (meq g^{-1}) ^b	0,0384
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	431
Umidade (% em massa)	0,800
Perda por calcinação (% em massa)	9,13

ANEXO 2 - Composição química dos elementos principais presentes nas cinzas leve de carvão

Óxidos	% (em massa)
SiO ₂	31,0
Al ₂ O ₃	15,0
Fe ₂ O ₃	6,8
CaO	3,2
K ₂ O	3,0
SO ₃	1,2
TiO ₂	1,0
MgO	1,0
Na ₂ O	0,6
As ₂ O ₃	0,25
ZnO	0,23
MnO	0,12
P ₂ O ₅	0,09
V ₂ O ₅	0,08
PbO	0,07
Y ₂ O ₃	<0,02
Cr ₂ O ₃	0,04
ZrO ₂	0,03
U ₃ O ₈	0,03
GeO ₂	0,03
NiO	0,02
SrO	<0,02
CuO	<0,02
Rb ₂ O	<0,02

ANEXO 3 - Concentração dos íons metálicos no extrato dos testes de lixiviação das cinzas leve de carvão (ABNT - NBR 10005:2004)

Elemento	Concentração (mg L⁻¹)	LML* (mg/L)
Ag	< 0,02	5,0
As	36,8	1,0
Ba	0,111	70
Cd	0,0506	0,5
Cr	0,041	5,0
Hg	<0,001	0,1
Pb	0,015	1,0
Se	0,072	1,0

(*) LML= Limite máximo no lixiviado segundo **ABNT-NBR10004-2004 – ANEXO F**

ANEXO 4 - Concentração dos íons metálicos no extrato dos testes de solubilização das cinzas leve de carvão (ABNT - NBR 10006:2004)

Elemento	Concentração (mg L⁻¹)	LMS* (mg/L)
Ag	< 0,02	0,05
Al	0,57	0,2
As	4,11	0,01
Ba	0,0691	0,7
Cd	0,00033	0,005
Cr	0,60	0,05
Cu	< 0,02	2
Fe	< 0,05	0,3
Hg	< 0,001	0,001
Mn	< 0,02	0,1
Na	87,0	200
Pb	0,0103	0,01
Se	0,065	0,01
Zn	0,014	5

(*) LMS= Limite máximo no solubilizado segundo - **NBR10004 (ABNT, 2004) – Anexo G**

ANEXO 5 - Curva de distribuição granulométrica das cinzas leve de carvão

ANEXO 6 - Análise da distribuição granulométrica das partículas para as cinzas leve de carvão

Diâmetros	Valores
d _{0,1} (µm)	3,768
d _{0,5} (µm)	13,184
d _{0,9} (µm)	49,272

ANEXO 7 - Difratoograma de Raios X das cinzas leve de carvão (Q= Quartzo, Mu= Mulita)

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**