



## CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO DE CANDIOTA E DE SUAS CINZAS

M. Pires<sup>1</sup>; X. Querol<sup>2</sup>; E.C. Teixeira<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 12B, CEP 90619-900, Porto Alegre, RS.

<sup>2</sup>Instituto de Ciências da Terra Jaume Almera, Lluís Solé i Sabarís, s/n. 08028, Barcelona, Espanha.

<sup>3</sup>Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Rua Carlos Chagas, 55, CEP 90030-020, Porto Alegre, RS.

Recebido em 12/01; aprovado para publicação em 06/02

### ABSTRACT

*This work consists in the physicochemical and mineralogical characterization of Candiota coal and its combustion wastes, produced by this coal pulverized burning, at Presidente Médici Power Plant (UTPM, 446 MW), Candiota, RS. Fly ash bulk samples and granulometric fractions, obtained by cascade impactor, were quantitatively analyzed by X-ray diffraction, ICP-MS, ICP-AES and Scanning Electronic Microscopy. Forty six trace elements were identified in coal at similar levels within the estimated range of values for most world coals, except for Ta (7 times), Cs, Gd, Dy, Yb, Er and Rb. Fifty four trace elements were identified in both fly and bottom ashes, and classified into three group, according to its enrichment or depletion: Group I - Volatiles: As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Sn, Tl e Zn; Group II - Intermediates: Ca, Co, Fe, Lu, Mg, Mn, Ni, P, Ta, Th, Ti, Tm, U, Zr; Group III - Non volatiles: Al, Ba, Be, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Na, Nd, Pr, Rb, Sm, Sr, Tb, W, Y e Yb. The characterization of the Candiota coal and its ashes will allow a more precise assessment of the environmental impact from the coal combustion.*

### RESUMO

*Esse trabalho consiste na caracterização físico-química e mineralógica do carvão de Candiota e das cinzas produzidas durante a combustão pulverizada desse carvão na Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM, 446 MW), em Candiota, RS. As amostras brutas e frações granulométricas das cinzas leves, obtidas em impactador em cascata, foram analisadas por Difração de Raios X, ICP-MS, ICP-AES e Microscopia Eletrônica de Varredura. Foram identificados 46 elementos traço no carvão, em níveis de concentração dentro da gama normalmente observada para os carvões do resto do mundo, com exceção do Ta (7 vezes maior), Cs, Gd, Dy, Yb, Er e Rb. Cinquenta e quatro elementos traço foram identificados nas cinzas leves e pesadas e, por meio de seus enriquecimentos ou empobrecimentos, foram classificados em três grupos: Grupo I - Voláteis: As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Sn, Tl e Zn; Grupo II - Intermediários: Ca, Co, Fe, Lu, Mg, Mn, Ni, P, Ta, Th, Ti, Tm, U, Zr; Grupo III - Não-voláteis: Al, Ba, Be, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Na, Nd, Pr, Rb, Sm, Sr, Tb, W, Y e Yb. A caracterização das cinzas e do carvão de Candiota permitirá uma avaliação mais precisa do real impacto ambiental, gerado pela queima desse carvão.*

## INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis, principalmente carvão, está entre as fontes industriais que têm provocado alterações da qualidade ambiental em determinadas áreas do Rio Grande do Sul, como as regiões do Baixo Jacuí (Teixeira *et al.*, 1996; Binotto, 1997; Teixeira, 1997) e de Candiota (JICA, 1996). Estudos realizados recentemente na região do Baixo Jacuí têm revelado sérios problemas de contaminação pela deposição de rejeitos de carvão e cinzas de forma inadequada (Teixeira, 1997; Teixeira *et al.* 1996), provocando alterações dos cursos d'água superficiais (Vecchio *et al.*, 1996) e subterrâneas (Binotto, 1997; Binotto *et al.*, 1996) e alteração da qualidade do ar, principalmente por material particulado (Teixeira, 1997; Sanchez *et al.*, 1995).

A região de Candiota, no sudoeste do Rio Grande do Sul, possui uma área de 429,949 km<sup>2</sup>, delimitada pelo quadrilátero de coordenadas (31°25'40"S até 31°39'44"S e 53°36'39"W até 53°47'53"W), localizada a 380 km de Porto Alegre. Está a cerca de 290 m acima do nível do mar e compreende os municípios de Candiota, Bagé, Pinheiro Machado, Erval e Hulha Negra (Fig. 1). Na região de Candiota, está situada a maior reserva brasileira de carvão (Jazida de Candiota) e um complexo termoeletrico de 446 MW, a Usina Termoeletrica Presidente Médici - UTPM, situada a aproximadamente 50 km da fronteira com o Uruguai. Na área de geração de termoeletricidade, a antiga CEEE (atual CGTEE) implantou as Usinas de Candiota I (já desativada), Candiota II (446 MW, em operação) e implantará Candiota III (350 MW), em 2002. Além dessa usina, há possibilidade da instalação da usina de Seival (125 MW) e de uma outra usina com financiamento e tecnologia chineses, nos próximos cinco anos.

Estudos na região de Candiota têm evidenciado emissões de particulados de caráter ácido e com concentrações elevadas de metais pesados e fluoretos (Andrade, 1985; Fiedler, 1987; Fiedler *et al.*, 1990; Sanchez *et al.*, 1994; Sanchez *et al.*, 1996). Cabe salientar que a maioria das partículas de cinzas mais finas não é capturada pelo precipitador eletrostático, utilizado como equipamento de controle na UTPM, sendo emitidas à atmosfera. Além disso, a emissão de SO<sub>2</sub> é uma das grandes preocupações, pelo fato de, várias vezes, terem sido ultrapassados os padrões de emissão permitidos. Estas emissões são responsáveis pelos indícios de chuva ácida na região e

têm provocado reclamações por parte do Uruguai, que exige soluções concretas do Governo Brasileiro. Esta é uma situação que compromete as relações diplomáticas entre os dois países fronteiriços, refletindo de forma negativa nas inter-relações do Mercosul.

O objetivo desse trabalho é a caracterização físico-química, mineralógica e morfológica do carvão de Candiota e das cinzas produzidas durante a combustão pulverizada desse carvão na Usina Termoeletrica Presidente Médici (UTPM, 446 MW), em Candiota, RS. Essa caracterização visa estimar o impacto ambiental, tanto da queima desse carvão, devido às emissões atmosféricas, quanto dos processos de disposição final das cinzas leves e pesadas, decorrentes, por exemplo, da lixiviação de metais nas bacias de deposição. A estimativa desses impactos está inserida entre as metas de um projeto maior PADCT/CIAMB (Teixeira, 2000), em andamento, que prevê a realização de um diagnóstico ambiental completo da região, com ênfase ao desenvolvimento sustentável.

## EXPERIMENTAL

### Amostragem e Preparação das Amostras

O presente trabalho foi realizado com amostras do carvão de Candiota utilizado na Usina Termoeletrica Presidente Médici (UTPM), em Candiota, RS, de cinzas leves retidas no precipitador eletrostático (PE) e de cinzas pesadas geradas na combustão desse carvão. Aproximadamente 30 kg de cada amostra foram coletados em dezembro de 2000, na UTPM, por funcionários da Companhia de Geração Térmica de Energia Elétrica (CGTEE), proprietária da usina.

O carvão de Candiota é Gondwânico-Permiano, pertencendo ao sub-grupo Tubarão, da Bacia do Paraná. Esse carvão, como a maioria dos carvões brasileiros, é de baixa qualidade, possuindo um alto teor de cinzas, sendo classificado, segundo a ASTM, como carvão Betuminoso Alto Volátil classe C (ASTM, 1996).

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e imediatamente enviadas ao Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LQAmb) da PUCRS, em Porto Alegre, RS. No laboratório, as amostras foram quarteadas em subamostras de ~1 kg, acondicionadas em sacos plásticos e enviadas por transporte aéreo, ao Instituto de Ciências da Terra Jaume Almera (IJA-CSIC), em Barcelona, Espanha, em janeiro de 2001.

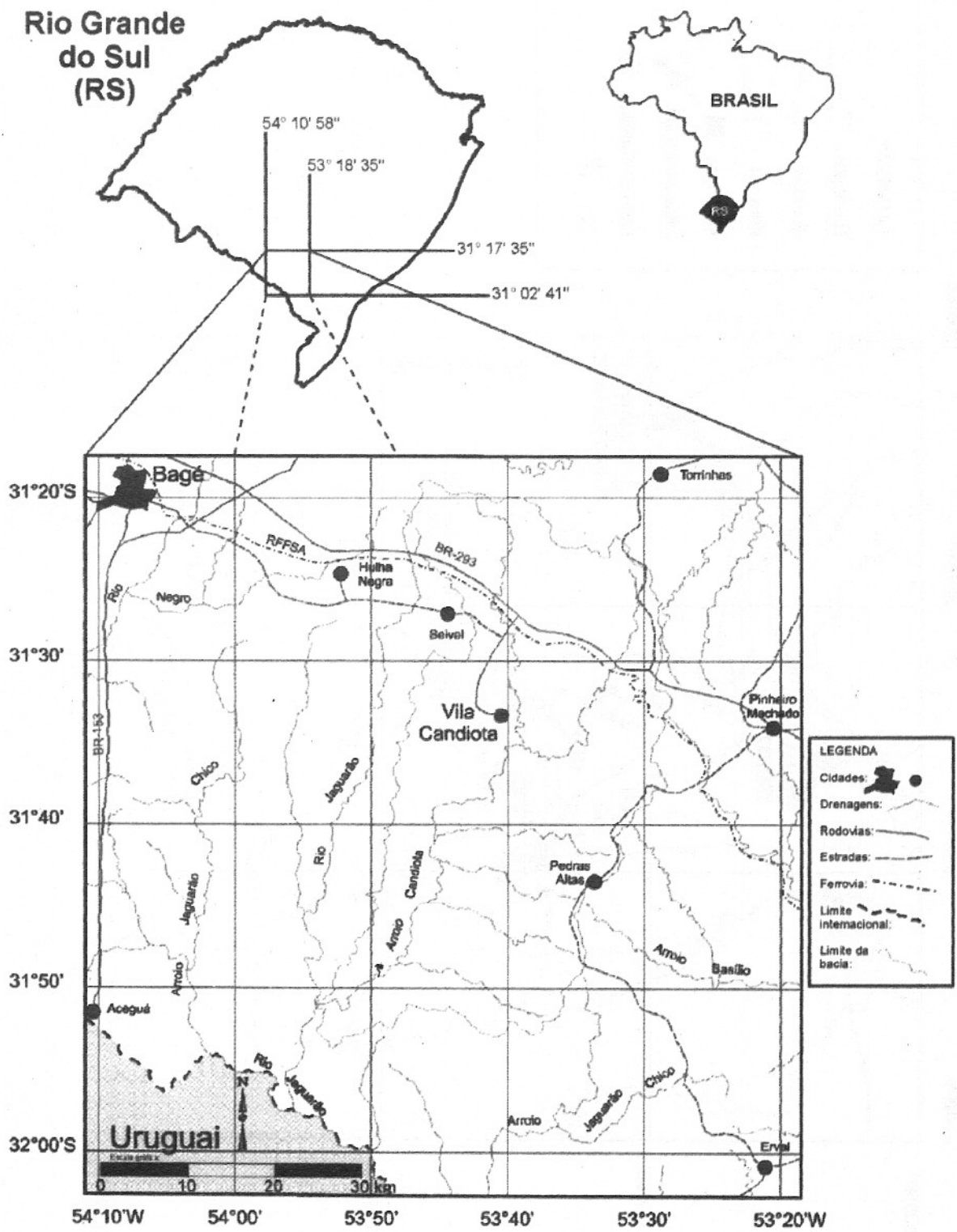
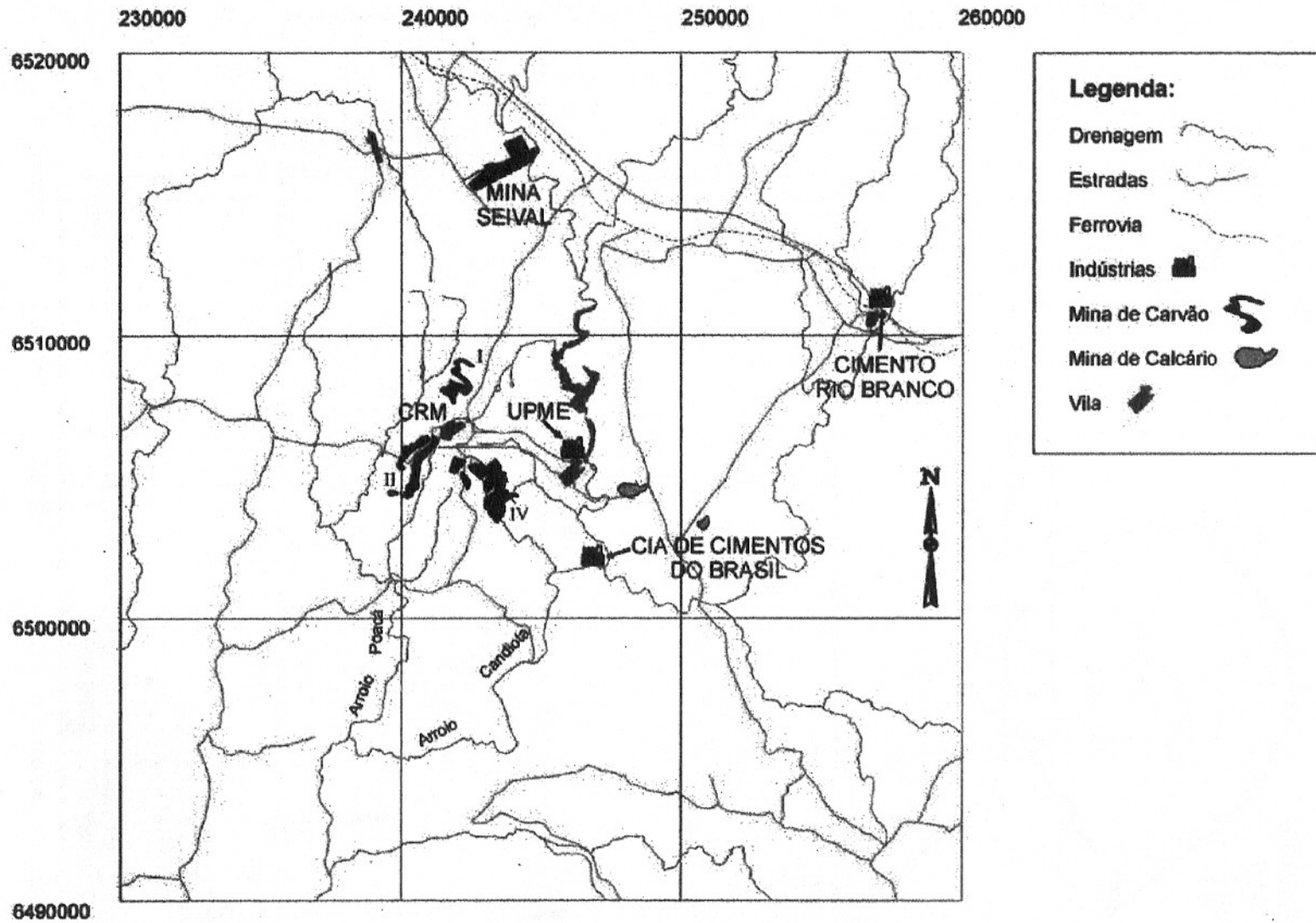


Figura 1A – Mapa de localização da região Candiota, Rio Grande do Sul, Brasil.



**Figura 1B** – Localização das áreas de mineração de carvão e calcário e das usinas de cimento e de geração térmica de energia elétrica (UTPM).



No IJA, as amostras de carvão e cinzas pesadas sofreram processo de diminuição, até que todo o material fosse menor que 63 mm. As cinzas leves, devido a sua homogeneidade e granulometria mais fina, foram utilizadas como recebidas na maioria das análises posteriores. A única exceção foi a análise granulométrica no Impactador em cascata, para a qual houve necessidade da separação da fração mais grossa (> 63  $\mu\text{m}$ ). Esse procedimento foi devido às restrições quanto ao tamanho da partícula do aparelho utilizado.

Parte das amostras de carvão e cinzas foram secas em estufa a 105°C, durante 24 horas, sendo então utilizadas nas diversas análises de caracterização descritas a seguir. As subamostras do carvão e das cinzas foram também calcinadas a 800°C, durante 24 h, para posterior caracterização mineralógica por Difração de Raios X, segundo metodologia descrita por Querol *et al.* (1995).

Em todos os testes realizados, a água utilizada foi do Tipo I (MilliQ, 18,2 M $\Omega$  cm).

### Caracterização física e química

Os teores de umidade, cinzas, matéria volátil e carbono fixo do carvão foram determinados segundo normas ASTM correspondente (1996). O teor de enxofre foi determinado por Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP-AES), após digestão ácida. O carvão, as cinzas leves e pesadas e as diferentes frações granulométricas das cinzas leves obtidas no Impactador em cascata foram analisados segundo metodologia de Querol *et al.* (1995). As amostras sofreram digestão ácida e os principais constituintes e os elementos traço foram determinados por ICP-MS (Espectrometria de massas com fonte de plasma induzido) e ICP-AES (Tait & Ault, 1992). A precisão e qualidade analíticas foram verificadas através da digestão e análise simultânea de padrões de referência certificados de carvão (SARM 19) e de cinzas (NIST 1633b), bem como da análise de brancos.

### Análise Mineralógica

O carvão e as cinzas, bem como suas amostras calcinadas a 800°C, foram caracterizadas em um Difrátômetro de Raios X (SIEMENS D500, monocromador de grafite, detector NaI(Tl) e radiação CuK $\alpha$ ). As amostras calcinadas de carvão e das cinzas foram também analisadas por essa técnica, visando a determinação dos minerais dominantes (Querol *et al.*, 1995).

### Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica das cinzas leves foi feita através da Análise por Laser (AL) e por Separação em Impactador em Cascata (IC, REYSCH PI1). Na primeira técnica (AL), foi obtida a distribuição granulométrica da amostra total de cinzas leves, utilizando, como agente dispersante, etanol (Querol *et al.*, 1995).

O impactador em cascata permite a separação e quantificação da amostra em 7 frações granulométricas. A amostra de cinzas foi previamente peneirada a < 63  $\mu\text{m}$ , pois o IC só separa frações abaixo desse tamanho de partícula. A gama de tamanhos de cada fração foi calculada a partir de densidade estimada (1,5 g/cm<sup>3</sup>), levando-se em conta estudos anteriores sobre as cinzas volantes de Candiota (Andrade, 1985; Fernández-Turiel *et al.*, 1994). Foram obtidas as seguintes faixas de tamanho de partícula para as sete frações granulométricas estudadas: 0,4-0,8  $\mu\text{m}$ ; 0,8-1,7  $\mu\text{m}$ ; 1,7-3,3  $\mu\text{m}$ ; 3,3-6,6  $\mu\text{m}$ ; 6,6-13  $\mu\text{m}$ ; 13-26  $\mu\text{m}$  e 26-63  $\mu\text{m}$ . O material separado de cada fração foi recuperado por ultra-som em água, sendo a fração insolúvel recuperada por filtração (diâmetro do poro de 0,45  $\mu\text{m}$ ). Os filtros contendo os sólidos insolúveis, após digestão ácida, bem como as frações solúveis, foram analisados quanto à presença dos constituintes principais e dos elementos traço, por ICP-MS e ICP-AES.

### Microscopia Eletrônica

Corpos de prova, contendo uma pequena quantidade de material sólido de cada fração granulométrica, foram preparados, visando sua análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (JEOL 6400 SEM). Essa análise permitiu verificar a eficiência de separação do impactador em cascata, bem como identificar as diferentes morfologias das partículas estudadas, em função dos seus tamanhos (Querol *et al.*, 1995).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização Química e Mineralógica

Na Tabela 1, são mostrados os resultados referentes à análise imediata e mineralógica do carvão de Candiota. O alto teor de cinzas e a concentração, relativamente baixa, de enxofre, encontrado para esse carvão, confirmam dados de literatura (Brasil, 1987; Fiedler, 1987). As

principais fases minerais presentes na matéria inorgânica do carvão são quartzo, caolinita, illita, K-feldspato e pirita. Não foi observada a presença de calcita nem de sulfato de cálcio na amostra analisada. Na amostra de carvão calcinada a 750°C, observou-se a formação de hematita e microclínio e a decomposição da caolinita, originalmente presente.

As principais fases minerais observadas nas cinzas de carvão são os aluminossilicatos vítreos, mulita, quartzo e magnetita, entre outros. Nas cinzas leves e pesadas analisadas, observaram-se quantidades similares de vidro e quartzo. Por outro lado, as cinzas pesadas apresentaram teores mais elevados de magnetita. Essas cinzas foram calcinadas a 1000°C, observando-se a formação de hematita e opala e o desaparecimento da magnetita.

**Tabela 1** – Características do carvão de Candiota

Análise Imediata (%)	Conteúdo mineral (%)		
Umidade	16,4	Quartzo	30,9
Cinzas	49,68	Caolinita	16,0
Matéria Volátil	23,10	Illita	2,0
Carbono Fixo	27,22	K-feldspato	0,5
Poder Calorífico			
Superior (MJ kg <sup>-1</sup> )	14,32	Calcita	0,0
Teor de enxofre	0,96	Pirita	0,3

Na Tabela 2, encontram-se os resultados referentes à presença dos principais constituintes nas cinzas e no carvão estudados, expressos na

**Tabela 2** – Conteúdo dos principais constituintes no carvão Candiota e nas suas cinzas, expresso na forma de óxidos em base seca (%).

	Carvão	Cinza Leve	Cinza Pesada
SiO <sub>2</sub>	70,60	56,7	58,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,30	38,4	36,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85	2,5	2,4
CaO	0,67	1,1	1,3
MgO	0,19	0,2	0,2
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,0	0,0
K <sub>2</sub> O	0,50	0,6	0,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,0	0,0
TiO <sub>2</sub>	0,83	0,5	0,6
MnO	0,00	0,0	0,0
SO <sub>3</sub>	4,74	0,2	0,0
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	1,5	1,6

forma de óxidos. Esses valores foram calculados a partir dos resultados da análise de ICP-AES, na qual não se dispõem os níveis de Si presentes nas amostras. Em função disso, o teor de SiO<sub>2</sub> foi estimado por diferença. Concentrações elevadas de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram observadas, tanto para o carvão, quanto para as cinzas. Foram também observados, teores baixos dos óxidos alcalinos, principalmente, nas cinzas leves.

#### Concentração dos elementos traço no carvão

Na Tabela 3, são apresentadas as concentrações dos principais constituintes e elementos traço presentes no carvão de Candiota e nas suas cinzas. Cinquenta e quatro elementos foram identificados nas cinzas leves e pesadas, os quais estão também presentes no carvão, com exceção somente do Sb. Selênio e Sc não foram identificados em nenhuma das amostras.

A determinação quantitativa dos elementos traço no carvão é uma tarefa difícil, devido aos baixos teores, o que acarreta imprecisão analítica para alguns elementos e grande variabilidade de concentrações entre amostras de uma mesma mina (Davidson & Clarke, 1996). Apesar dessas limitações, a comparação entre os teores medidos no carvão em estudo, com valores típicos encontrados para outros carvões, pode trazer informações úteis para sua caracterização.

Na Tabela 4, são mostrados os intervalos típicos de concentrações de diversos elementos traço em carvões sub-betuminosos de diferentes países e no Mundo. Dezessete estudos feitos com amostras de seis carvões brasileiros, entre eles o carvão de Candiota, foram compilados por Pires *et al.* (2002a) e são também apresentados nessa tabela, juntamente com dados mais recentes de carvões de Santa Catarina, queimados na Usina Termelétrica de Jorge Lacerda (Pereira, 1996).

É difícil fazer uma comparação mais detalhada entre os valores encontrados nesse trabalho e os dados de literatura para os carvões brasileiros, devido às diferentes metodologias analíticas utilizadas e ao pequeno número de amostras analisadas.

Entretanto, algumas considerações podem ser feitas quanto aos teores observados nesse trabalho: a) os elementos Cu, Mo, Se e Zn apresentaram valores mais baixos dos normalmente observados em carvões brasileiros; b) outros elementos como, por exemplo, Be, Bi e Ba, apresentaram concentrações fora da gama típica mostrada na Tabela 4, porém semelhante aos valores observados para o carvão de Santa Catarina; c) o Mn apresentou concentra-

**Tabela 3** – Concentração dos principais constituintes e elementos traço no carvão e nas cinzas leves e pesadas (% do Al até o Ti, para os demais valores mg kg<sup>-1</sup>)

	Carvão	Cinzas Leves	Cinzas Pesadas		Carvão	Cinzas Leves	Cinzas Pesadas
Al	3,24	10,16	9,54	Mo	1,4	4,8	3,6
Ca	0,24	0,77	0,90	Cd	0,1	1,2	0,3
Fe	1,63	4,63	7,68	Sn	3,4	5,4	3,3
K	1,00	1,74	1,67	Sb	0,0	3,4	2,6
Mg	0,21	0,46	0,47	Cs	9,1	16,8	14,8
Na	0,06	0,12	0,12	Ba	152,3	283,9	278,9
P	0,01	0,02	0,03	La	24,9	52,7	49,7
S	0,96	0,08	0,01	Ce	53,7	113,3	109,4
Ti	0,25	0,31	0,39	Pr	1,8	8,4	8,0
				Nd	25,4	55,2	53,6
Li	14,2	29,1	28,1	Sm	4,2	9,0	8,9
Be	2,7	4,9	4,3	Gd	6,8	12,1	10,7
B (ES)	9,2	23,9	15,3	Tb	0,8	1,8	1,6
V (ES)	59,7	78,2	92,9	Dy	5,3	10,5	10,5
Cr (ES)	25,9	51,1	47,3	Ho	0,6	1,7	1,6
Mn (ES)	534,4	614,3	991,2	Er	3,0	5,7	5,2
Co	10,1	16,2	17,5	Tm	0,31	0,74	0,78
Ni	17,1	26,6	30,1	Yb	3,2	6,3	6,3
Cu (ES)	20,1	31,1	31,8	Lu	0,9	1,3	1,3
Zn (ES)	85,1	76,9	47,1	Hf	4,4	10,2	9,1
Ga	9,1	19,3	11,8	Ta	7,4	13,9	14,3
Ge	2,3	3,3	1,3	W	3,2	4,0	3,4
As	4,4	17,7	1,8	Hg	0,06	0,13	0,00
Rb	49,9	118,5	106,8	Tl	0,7	2,2	0,4
Sr	41,8	102,5	99,8	Pb	20,5	41,1	19,2
Y	23,7	49,4	46,2	Bi	0,8	1,6	1,1
Zr	128,0	214,5	217,8	Th	8,5	21,2	22,9
Nb	16,1	22,0	25,1	U	3,3	6,0	6,1

(ES) - Análises feitas por ICP-AES

ção quase duas vezes superior a todos os demais estudos feitos em carvões brasileiros.

As diferenças observadas podem estar relacionadas a problemas analíticos, principalmente no que concerne os estudos mais antigos. Quanto ao Mn, as concentrações observadas nas cinzas do carvão de Candiota também foram altas e coerentes com o tipo de distribuição esperada para esse elemento, o que indica que o teor observado no carvão deve ser correto.

Comparando as concentrações obtidas nesse trabalho para o carvão de Candiota, verifica-se que as mesmas estão dentro da gama normalmen-

te observada para os carvões do mundo, apresentados na Tabela 4. Entretanto, alguns elementos apresentam níveis maiores ou muito próximos aos teores máximos indicados para os carvões do Mundo, dentre os quais destacam-se: Ta (7 vezes maior), Cs, Gd, Dy, Yb, Er e Rb. Tal fato pode estar relacionado a aspectos geoquímicos específicos do carvão estudado. Cabe salientar que esses elementos apresentam concentrações similares no carvão de Santa Catarina, que se supõe ter características geológicas mais próximas ao carvão de Candiota, o que pode corroborar com essa hipótese.



**Tabela 4** – Faixa de concentrações (mg kg<sup>-1</sup>) dos elementos traço em carvões brasileiros e estrangeiros.

	Mundo <sup>a</sup>	Carvões Sub-betuminosos							
		EUA <sup>b</sup>	Canada <sup>b</sup>	Austrália <sup>b</sup>	Brasil <sup>c</sup>	JL-SC <sup>d</sup>	Candiota-RS		
							Faixa <sup>e</sup>	Esse trabalho	Razão <sup>f</sup>
As	0,5-80	0,1-420	4-53	<0,1-36	1,3-12	35,14	1,3-2,6	4,4	0,05
B	5-400		5-32	1-14	36-230	49,48	36	13,7	0,03
Ba	20-1000				30	98,13	30	152	0,15
Be	0,1-15	0,05-32		<0,5-12	5-73	3,49	73	2,7	0,18
Bi	2-20				9	1,41	9	0,8	0,04
Cd	0,1-3		0,03-3,7		0,024-2,2	2,6	2	0,1	0,04
Ce	2-70					110,73		54	0,77
Cl	50-2000		-		100-8000		169-1287	na	0,00
Co	0,5-30	0,06-70	1,1-31	<5-321	6-43	10,29	6-21	10,1	0,34
Cr	0,5-60	0,54-70	5,7-64	<5-117	9-74	73,2	27-73	24	0,40
Cs	0,3-5					10,59		9,1	1,81
Cu	0,5-50	0,16-120	14-80	<1-741	9-71	33,39	24-71	4,4	0,09
Dy	0,5-4					6,13		5,3	1,33
Er	0,5-3					3,53		3,0	1,01
Eu	0,1-2					1,64		ni	0,00
F	20-500				126-1287		110-560	na	0,00
Ga	1-20				23-28	18,35		9,1	0,46
Gd	0,4-4					8,46		6,8	1,70
Ge	0,5-50					9,49		2,3	0,05
Hf	0,4-5					8,87		4,4	
Hg	0,02-1	0,01-8,0	0,02-0,44		0,05-0,8		0,1-0,8	0,1	0,06
Ho	0,1-2					1,24		0,6	0,30
La	5-300					56,22		25	0,62
Li	1-80					42,2		14,2	0,18
Lu	0,03-1					0,49		0,9	0,90
Mn	5-300	1,4-3500	1,6-1000	<2-667	31-240		31-240	452	1,50
Mo	0,1-10	0,13-41	<0,8-9	<0,1-6	2,6-10	5,9	4	1,4	0,14
Nb	1-20					20,57		16,1	0,80
Nd	3-30					42,05		25	0,85
Ni	0,5-50	0,32-69		2-161	15-64	24,05	22-34	17,1	0,34
P	10-3000							166	0,06
Pb	2-80	0,7-76	1,9-19	<1-595	2-95	49,64	4-50	20,5	0,26
Pr	1-10					11,08		1,8	0,18
Rb	2-50					69,59		50	1,00
Sb	0,05-10	0,04-43	0,1-2,4	-		5,88		ni	0,00
Sc	1-10					19,44		ni	0,00
Se	0,2-10	0,10-16	0,5-2,0	-	1,5	2,57	1,5	ni	0,00
Sm	0,5-6					8,51		4,2	0,70
Sn	1-10					8,79		3,4	0,34
Sr	15-500					56,32		42	0,08



Tabela 4 – (continuação)

	Mundo <sup>a</sup>	Carvões Sub-betuminosos				Candiota-RS			
		EUA <sup>b</sup>	Canadá <sup>b</sup>	Austrália <sup>b</sup>	Brasil <sup>c</sup>	JL-SC <sup>d</sup>	Candiota-RS		Razão <sup>f</sup>
							Faixa <sup>e</sup>	Esse trabalho	
Ta	0,1-1					4,82		7,4	7,35
Tb	0,1-1					1,16		0,8	0,84
Th	0,5-10	0,08-54	<0,1-9	<0,4-26		8,9		8,5	0,85
Ti	<0,2-1					4,21		0,7	0,67
Tm	no data							0,3	
U	0,5-10	0,06-76	0,2-2,4	<1-58		3,8		3,3	0,33
V	2-100	0,14-370	23-300	2-279	23-86	187,25	23-60	50	0,50
W	0,5-5					6,59		3,2	0,63
Y	2-50					37,25		23,7	0,47
Yb	0,3-3					3,64		3,2	1,08
Zn	5-300	0,88-910	7,6-83	<2-273	30-217	473,53	80-98	11,4	0,04
Zr	5-200				110-127	857,82	110	128	

a – Swaine (1990); b – Swaine and Goodarzi (1995); c – Pires et al. (2002a); d – Pereira (1996); e – Pires (2002b); f – razão entre a concentração do elemento no carvão de Candiota e a concentração máxima, segundo Swaine (1990), para o resto dos carvões do Mundo; ni – abaixo do limite de detecção da técnica analítica empregada; na – elemento não qualificado.

#### Concentração dos elementos traço nas cinzas

Como indicado anteriormente, as concentrações medidas para os elementos traço e os constituintes principais presentes nas cinzas leves e pesadas encontram-se na Tabela 3. Os teores observados em cinzas de carvão dependem de diversos fatores ligados à concentração e à distribuição geoquímica dos elementos no carvão e aos processos de queima e controle de poluentes utilizados (Davidson & Clarke, 1996; Meij, 1994; Ratafia-Brown, 1994). Em função disso, a comparação direta das concentrações medidas muitas vezes não é conveniente, devido à variabilidade daqueles fatores, sendo necessário calcular razões entre concentrações e fatores de enriquecimento. Na Figura 2, é mostrada a razão de concentração dos elementos entre as cinzas leves (FA) e pesadas (BA). Através da análise desses resultados, podemos classificar os elementos em função de suas concentrações ou empobrecimentos nesses resíduos, como segue:

(a) Elementos que apresentam segregação nas cinzas leves (FA/BA > 1,3): As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Sn, Tl e Zn.

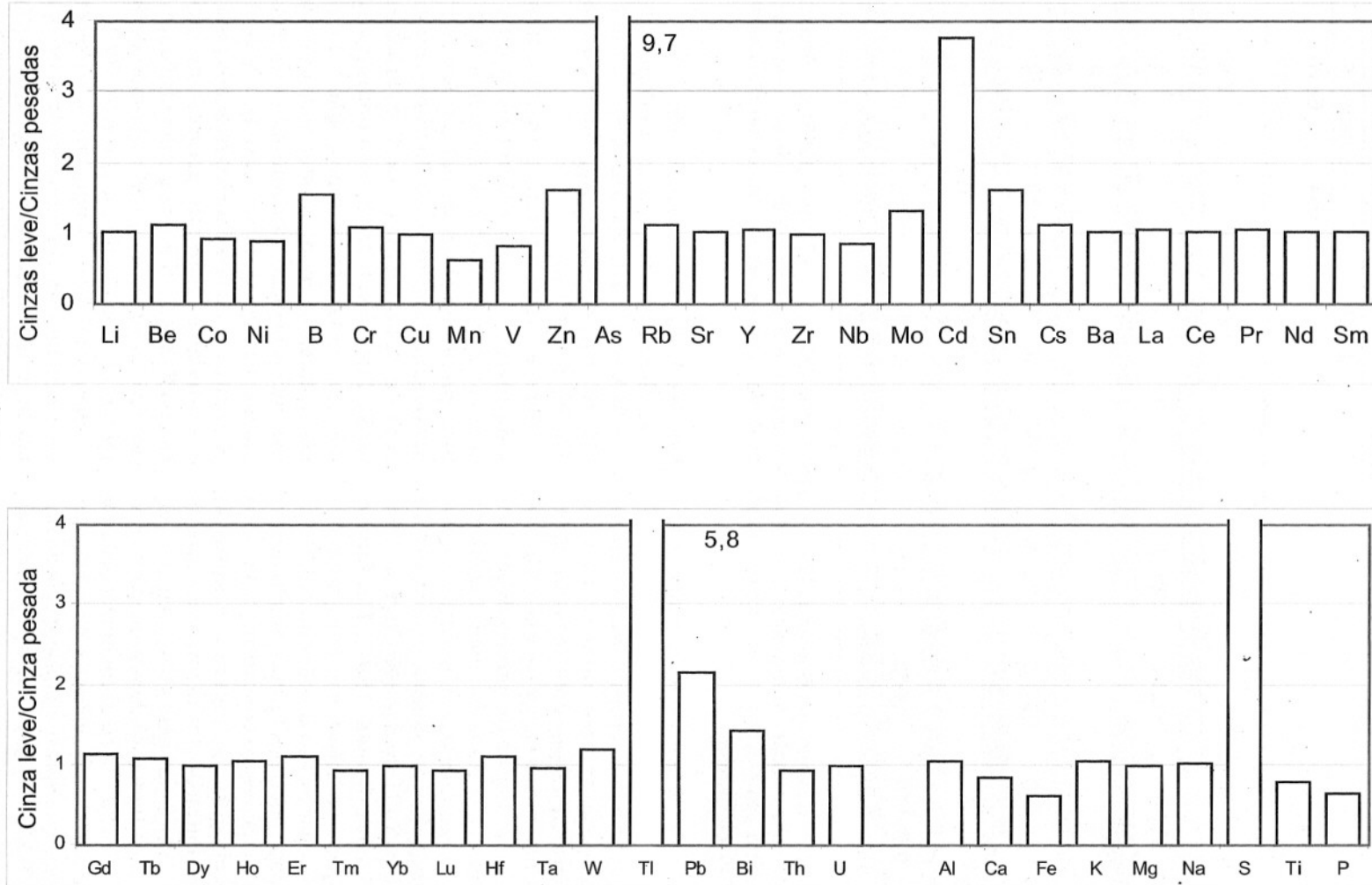
(b) Elementos que apresentam segregação nas cinzas pesadas (FA/BA < 1): Ca, Co, Fe, Lu, Mg,

Mn, Ni, P, Ta, Th, Ti, Tm, U, Zr.

(c) Elementos que não apresentam segregação (FA/BA ~ 1,0): Al, Ba, Be, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Na, Nd, Pr, Rb, Sm, Sr, Tb, W, Y and Yb.

Para a primeira classe (a), os elementos volatilizam durante a combustão do carvão, condensando-se com a diminuição da temperatura, preferencialmente, nas partículas mais finas ou sendo emitidos, em diferentes proporções, como gases e vapores (As, B e, principalmente, S). Por outro lado, os elementos pouco voláteis apresentam fraca segregação (c) e aqueles não voláteis (b) podem estar mais concentrados nas cinzas pesadas, constituindo a matriz dessas cinzas. Em geral, observa-se que a diferenciação entre elementos é pouco marcada para as cinzas estudadas. Esse fato pode estar relacionado às condições de queima pouco eficientes, devido, provavelmente, ao teor elevado de matéria mineral do carvão de Candiota (~50%).

Para elucidar o comportamento dos elementos traço durante a combustão do carvão, as suas concentrações nas cinzas leves e pesadas podem ser normalizadas, utilizando um elemento não volátil, para o qual se conhece, com precisão, sua concentração no carvão, bem como nas cinzas.



**Figura 2** – Razão entre as concentrações nas cinzas leves e pesadas para os principais constituintes e elementos traço analisados

Tal procedimento permite calcular um fator de enriquecimento (FE), definido por Gordon & Zoller (1973) como sendo:

$$FE = ([X]_s/[Y]_s) / ([X]_c/[Y]_c),$$

onde  $[X]_s$  e  $[X]_c$  são as concentrações do elemento X nas cinzas, leves ou pesadas, e no carvão, respectivamente, e  $[Y]_s$  e  $[Y]_c$  os correspondentes conteúdos de um elemento não volátil, tomado como referência. Os elementos não voláteis mais utilizados nesse cálculo são o Al, Ce, Fe, La, Si e Ti, entre outros (Ratafia-Brown, 1994; Smith, 1987). As terras raras, como o Ce e La, têm a vantagem adicional de apresentarem concentrações constantes em todos os tamanhos de partículas das cinzas leves. Além disso, o Ce pode ser determinado com grande precisão analítica e, por isso, foi escolhido como elemento de referência. Levando-se em conta que aproximadamente 86% das cinzas produzidas são leves e o restante pesadas, o fator de enriquecimento total pode ser calculado como:

$$FE_{total} = FE_{leves} \times 0,86 + FE_{pesadas} \times 0,14.$$

Na Figura 3, os fatores de enriquecimento dos elementos estudados calculados para as cinzas leves e pesadas, em relação ao Ce são mostrados. Observa-se um leve fracionamento para os elementos Mg, Na, K, Ti e P, enquanto Al, Ca, Fe apresentam enriquecimento mais pronunciado, com FE muito baixo para o enxofre. O comportamento do S, devido a sua volatilidade, e do Fe, provavelmente por um fracionamento densimétrico durante a formação das cinzas pesadas, são esperados. Por outro lado, o enriquecimento do Al e Ca nas cinzas é inesperado e pode estar associado à maior variabilidade desses elementos no carvão em estudo, merecendo um estudo mais aprofundado.

Os elementos traço As, B, Cd, Mo e Tl apresentaram nítido enriquecimento nas cinzas leves com  $FE_{leves} \geq 1$ . Esses elementos apresentam um comportamento volátil, por possuírem afinidades com a matéria orgânica e o sulfeto no carvão, coincidindo com os elementos classificados anteriormente como grupo (a).

As terras raras apresentaram fatores de enriquecimento semelhantes nas duas cinzas e próximos à unidade, com exceção do Lu, com  $FE < 0,7$ , e do Pr, com  $FE = 2,2$ . Esse comportamento diferenciado desses elementos pode estar ligado à imprecisão analítica ou à variabilidade dos mesmos no carvão em estudo.

Os elementos Bi, Ga, Ge, Pb, Sn e Zn, apesar de apresentarem leve empobrecimento ( $0,8 > FE_{leves} < 1$ ), concentram-se mais nas cinzas leves do que nas cinzas pesadas, corroborando seu comportamento volátil (grupo a). Já Co, Mn, Ni, Ta, U e Zr apresentaram  $FE < 1$ , concentrando-se mais nas cinzas pesadas. Esse comportamento pode ser devido à associação desses elementos ao ferro, o qual se acumula nas cinzas pesadas, devido à maior densidade. Os demais elementos apresentam comportamento intermediário, mostrando leve segregação nas cinzas leves.

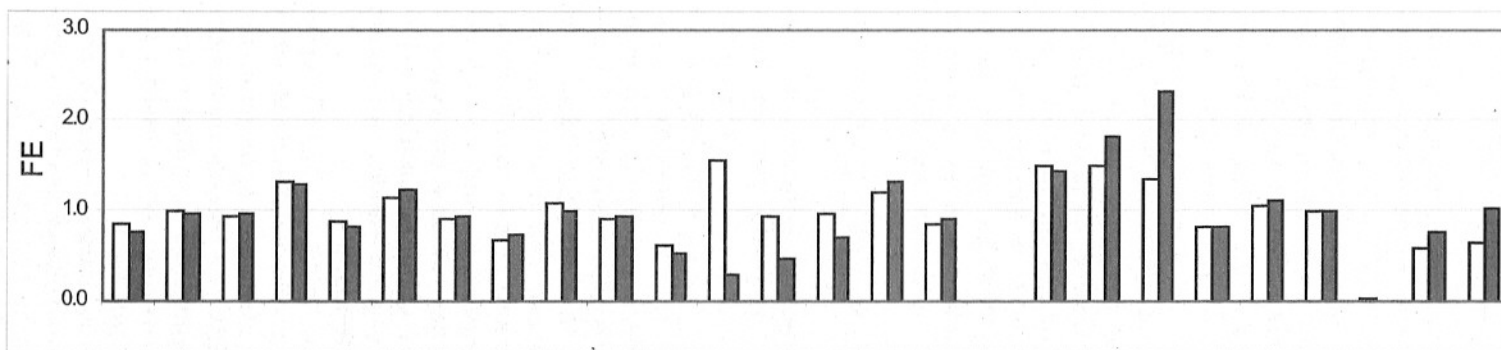
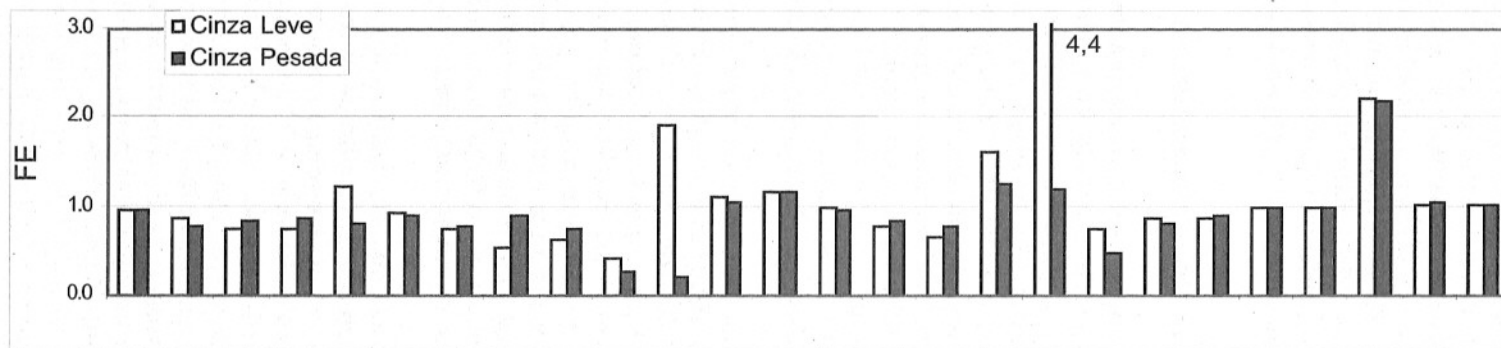
### Separação Granulométricas das Cinzas

Na Figura 4, são apresentados os resultados obtidos da classificação das cinzas leves quanto ao tamanho de partícula, utilizando dois diferentes métodos de caracterização: Analisador Laser (AL) e Impactador em cascata (IC). Os resultados referentes ao IC foram recalculados, uma vez que a amostra da cinza leve analisada foi previamente fracionada ( $< 63 \mu\text{m}$ ) por peneiramento. Apesar das diferenças entre esses dois métodos, os resultados obtidos são similares, como pode ser observado pela distribuição acumulada de tamanho de partículas.

O intervalo contínuo de tamanhos de partícula estimado no AL foi entre 0,5 e 600  $\mu\text{m}$ , obtendo-se um diâmetro médio de 49,30  $\mu\text{m}$ , valores esperados para esse tipo de amostra (Andrade, 1985). Noventa por cento das partículas possuem diâmetro menor que 232  $\mu\text{m}$ , enquanto que as partículas mais finas ( $< 5 \mu\text{m}$ ) correspondem a ~1% da massa total da amostra. Entretanto, como será visto a seguir, é nessa fração mais fina que se concentram os elementos traço mais voláteis.

A Figura 5 mostra as fotos, obtidas no microscópio eletrônico de varredura, das diferentes frações granulométricas das cinzas volantes separadas no IC. Como se pode observar, o IC apresentou boa eficiência de separação, com a maioria das partículas de cada fração estando dentro da gama de diâmetros aerodinâmicos estimados. Pode-se, também, observar as diferentes morfologias em função do tamanho das partículas de cinzas, com predomínio de cenosferas nas frações intermediária e mais finas (1,7-13  $\mu\text{m}$ ), enquanto, nas frações mais grossas ( $> 26 \mu\text{m}$ ), aparecem partículas de morfologia irregular, característica da combustão incompleta da matéria orgânica.

A Figura 6 mostra os fatores de enriquecimento (FE), utilizando como elemento não volátil o



**Figura 3** – Fatores de enriquecimento (FE) dos principais constituintes e elementos traço nas cinzas leves e pesadas; normalizados, levando em conta o teor de Ce nas cinzas e no carvão.



Ce, para os principais constituintes, e elementos traço nas sete frações granulométricas, obtidas no Impactador em Cascata (IC).

Os elementos Nd, Lu e Mn apresentaram FE menores que 1, indicando empobrecimento em todas as frações estudadas. O enxofre apresentou empobrecimento nas partículas com diâmetro  $> 2 \mu\text{m}$  e leve enriquecimento nas partículas menores. Esse comportamento é esperado, devido à volatilização do S durante a combustão e sua emissão em fase gasosa ( $\text{SO}_x$ ) ou associado às partículas mais finas, como sulfato (Querol *et al.*, 1995; Andrade, 1985).

Os elementos que não apresentaram segregação em função do tamanho da partícula foram: Ti, Al, Fe, Zr, Ba, Nd e Dy. Tal comportamento é

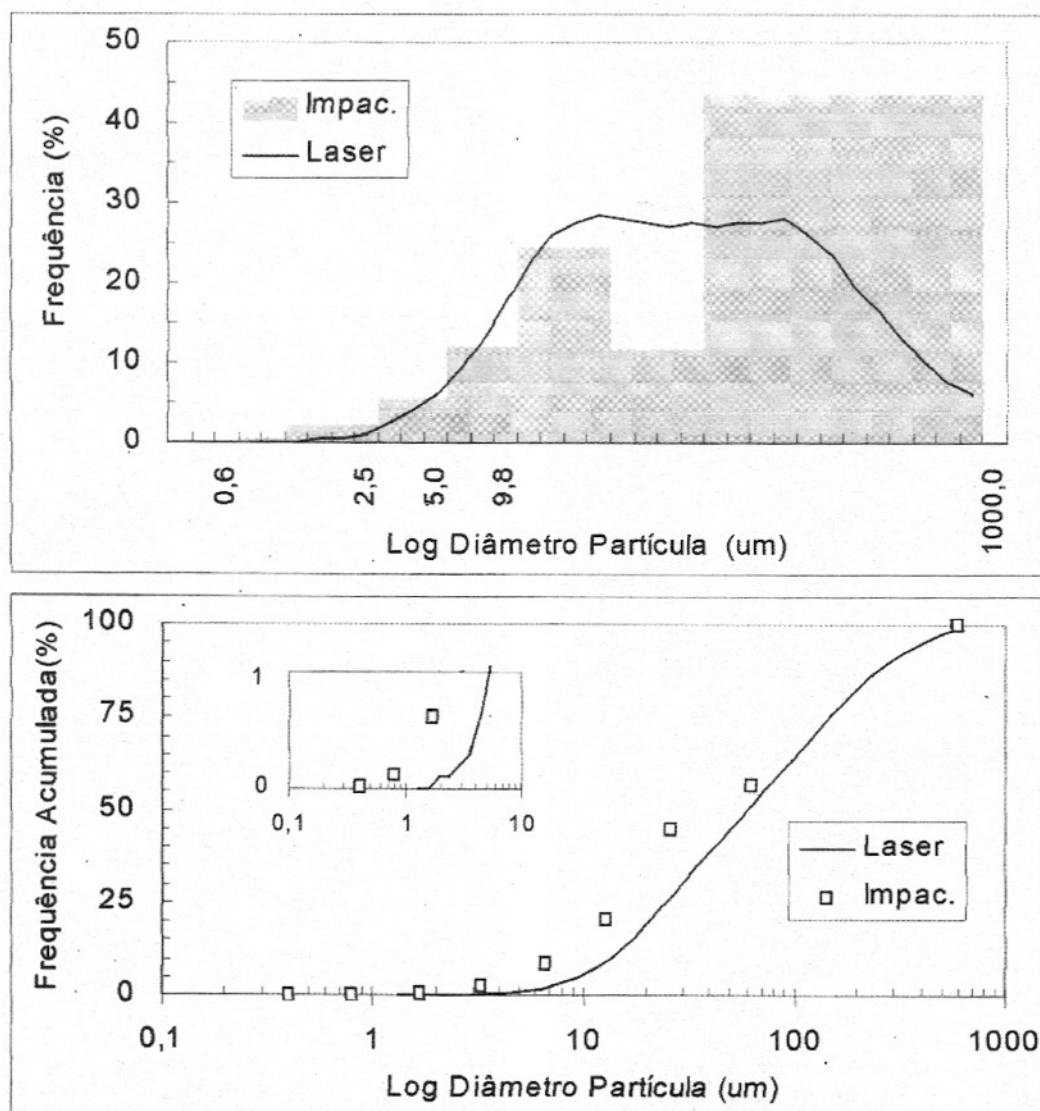
característico de elementos não voláteis, que formam a matriz das cinzas.

Os elementos que apresentaram enriquecimento nas partículas mais finas podem ser classificados em três grupos, em função da diferença (DFE) entre os fatores de enriquecimento das frações finas ( $0,4-3 \mu\text{m}$ ), comparadas às frações mais grossa ( $26-63 \mu\text{m}$ ):

(1) Ca, Mg, Sr, Y, Nb, Gd apresentam fraca segregação com DFE  $< 10$ ;

(2) Na, Hf, Ho, Cs, Ga, Sm, V, Th, Sn, U, Cr e Cu apresentam moderada segregação com  $\Delta\text{FE}$  entre 10 e 50;

(3) Ge, W, As, Ni, Mo, Bi, Pb, Tl e Zn apresentam forte segregação entre as frações finas e grossas com  $\Delta\text{FE} > 50$ .



**Figura 4** – Distribuições de tamanhos de partículas, (a) normal e (b) acumulada, das cinzas leves de Candiotá medida em analisador laser (amostra total) e em impactador em cascata (fração  $< 63 \mu\text{m}$ , recalculada).

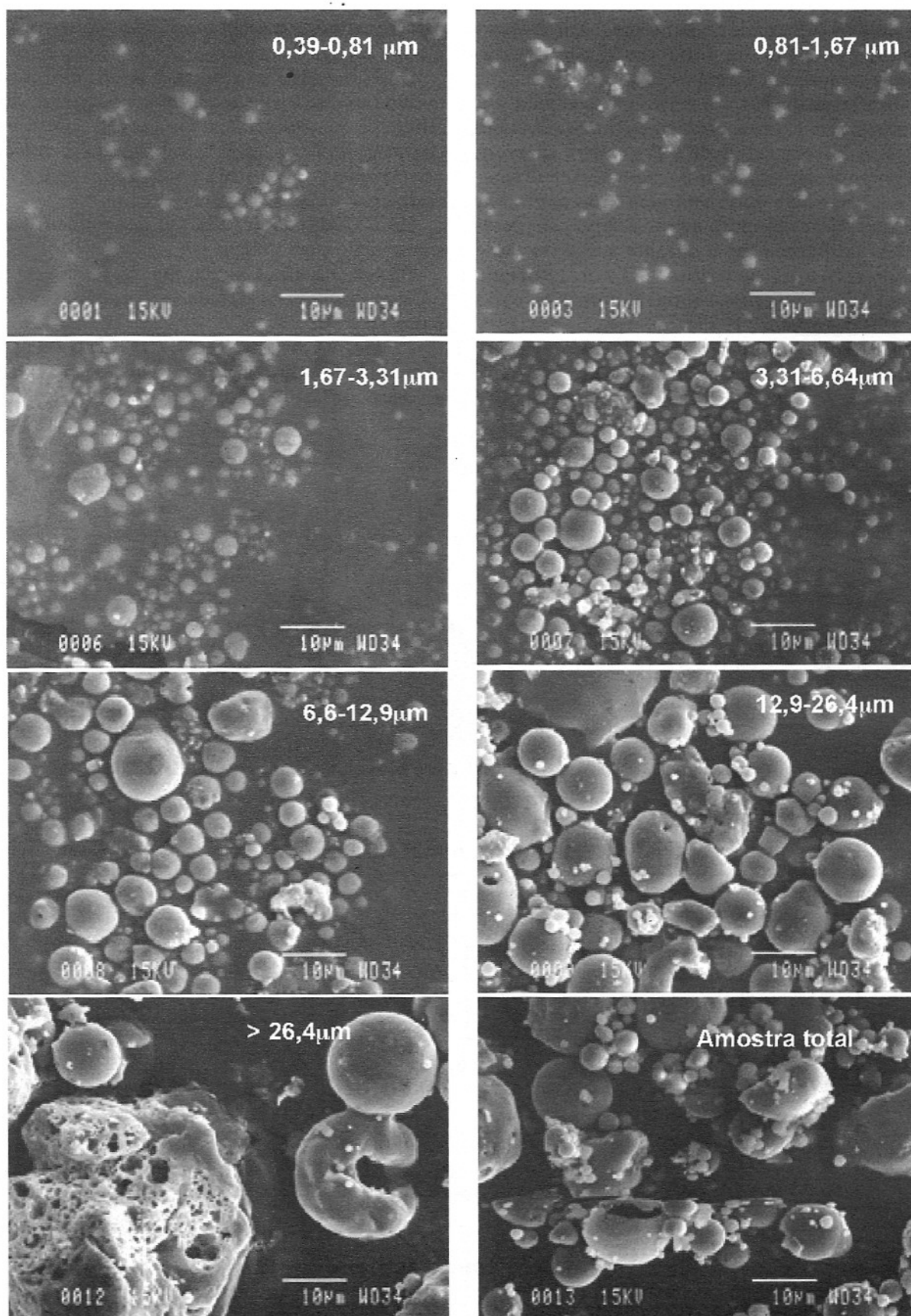
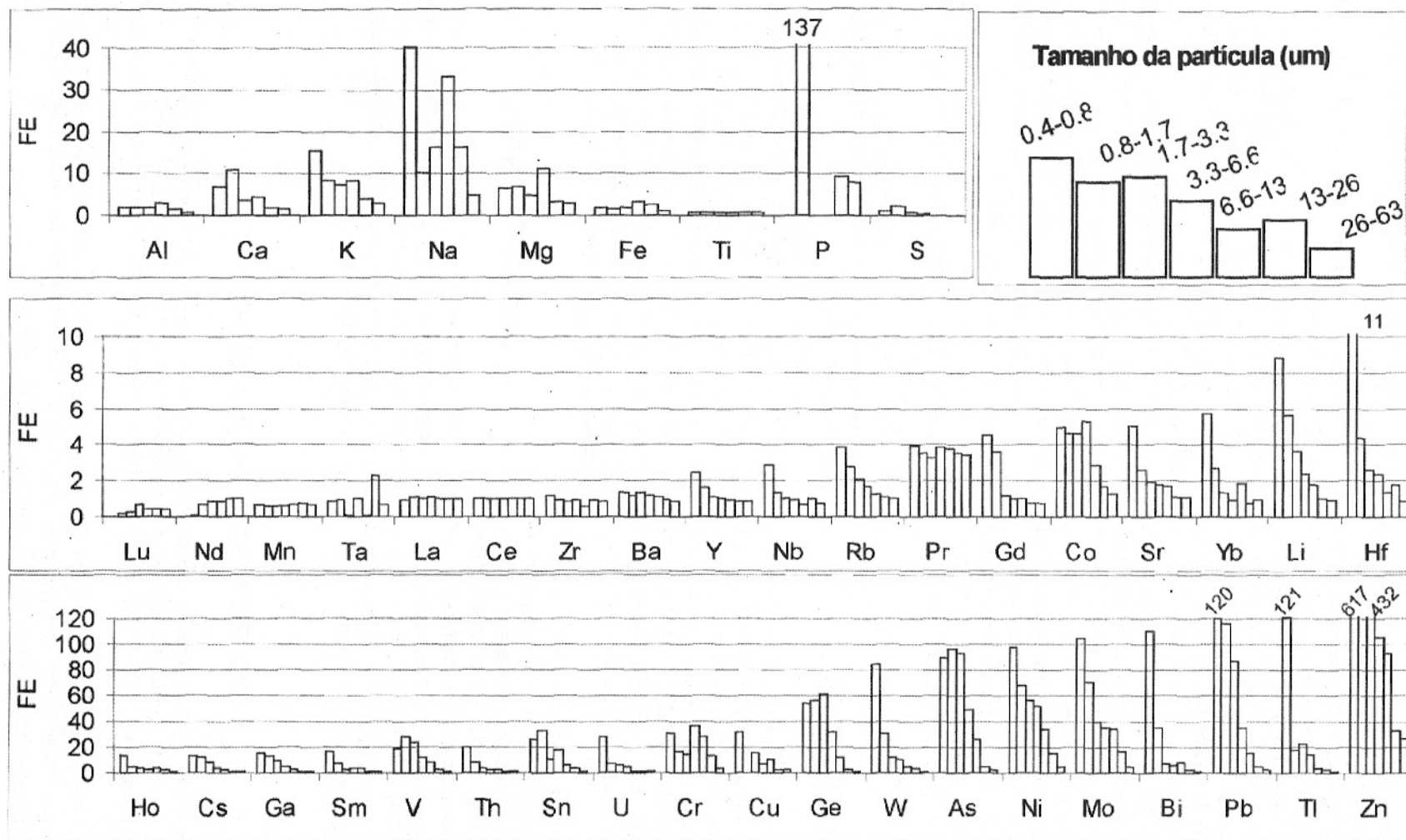


Figura 5 – Imagens das frações das cinzas leves de *Candida*, separadas pelo Impactador em Cascata



**Figura 6** – Fatores de enriquecimento (FE) para os principais constituintes e elementos traço nas frações granulométricas da porção <63 µm da cinza leve de Candiota.

A quantificação das partículas classificadas no Impactador em Cascata foi feita em processo úmido, no qual as partículas de cada fração são removidas nos anéis do IC, através da ação do ultra-som. Nesse processo, ocorre solubilização de parte da amostra de cinza, devido à utilização de água e da ação sonoquímica (Pires *et al.*, 2002b). Tal comportamento foi constatado no tratamento da 0,08 g da amostra de cinza leve (<63  $\mu\text{m}$ ), suspensa em 30 mL de água em ultra-som, feita nas mesmas condições das frações granulométricas e resultou em uma solubilização de 22% da massa total da amostra, valor similar ao obtido pelo somatório das solubilizações das frações (19%), confirmando a boa recuperação de todas as frações. Essa solubilização não causou erro na determinação da concentração dos elementos, uma vez que a fração solúvel de cada elemento foi determinada (Pires *et al.*, 2002b) e utilizada no cálculo da concentração total dos elementos nas cinzas utilizadas nesse trabalho.

## CONCLUSÕES

O estudo detalhado de caracterização físico-química, mineralógica e morfológica do carvão de Candiota e das cinzas, produzidas durante a combustão pulverizada desse carvão na Usina Termelétrica Presidente Médici (UTPM, 446 MW), em Candiota, RS, permitiu obter, a partir dos resultados, as seguintes conclusões:

Foram identificados 46 elementos traço no carvão de Candiota, em níveis de concentração dentro da gama normalmente observada para os carvões do resto do mundo. Entretanto, alguns elementos apresentaram concentrações superiores aos indicados na literatura, destacando-se Ta (7 vezes maior), Cs, Gd, Dy, Yb, Er e Rb. Tal fato pode estar relacionado a aspectos geoquímicos específicos do carvão estudado.

Através da análise das concentrações dos elementos traço nas cinzas leves e pesadas e de seus enriquecimentos ou empobrecimentos em relação ao carvão, esses elementos foram classificados em três grupos:

- Grupo I – Voláteis: As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Sn, Tl e Zn.
- Grupo II – Intermediários: Ca, Co, Fe, Lu, Mg, Mn, Ni, P, Ta, Th, Ti, Tm, U e Zr.
- Grupo III – Não-voláteis: Al, Ba, Be, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Gd, Hf, Ho, K, La, Li, Na, Nd, Pr, Rb, Sm, Sr, Tb, W, Y e Yb.

Através da análise da concentração dos elementos traço nas 7 frações granulométricas da cinza leve (<63  $\mu\text{m}$ ), foram divididos em três grupos, em função da variação do Fator de Enriquecimento ( $\Delta\text{FE}$ ) entre as frações finas e grossas:

- Ca, Mg, Sr, Y, Nb, Gd apresentam fraca segregação com  $\text{DFE} < 10$ ;
- Na, Hf, Ho, Cs, Ga, Sm, V, Th, Sn, U, Cr e Cu apresentam moderada segregação com  $\text{DFE}$  entre 10 e 50;
- Ge, W, As, Ni, Mo, Bi, Pb, Tl e Zn apresentam forte segregação entre as frações finas e grossas com  $\Delta\text{FE} > 50$ .

Finalmente, cabe salientar que a caracterização das cinzas e do carvão de Candiota permitirá avaliar o impacto ambiental gerado pela queima desse carvão, em relação às emissões atmosféricas e disposição final das cinzas. A estimativa desses impactos está inserida entre as metas de um estudo ambiental mais abrangente da região, reportado no início desse trabalho, com ênfase ao desenvolvimento sustentável.

## AGRADECIMENTOS

MP agradece à Agência Espanhola de Cooperação Internacional e à FAPERGS, pelo financiamento do estágio no IJA - Barcelona. Os autores agradecem ao PADCT/CIAMB, pelo suporte ao projeto temático.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, A. (1985) Caracterização das cinzas volantes do carvão de Candiota. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 152p.
- ASTM (1996) Annual book of ASTM standards 1996. Volume 05.05. West Conshohocken, PA, 596p.
- BINOTTO, R.B. (1997) Avaliação do grau de contaminação das águas subterrâneas em áreas de influência de resíduos do processamento de carvão. Dissertação de mestrado. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 184p.



- BINOTTO, R.B.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D.; JABLONSKI, A.; FORMOSO, M.L.L. (1996) Evaluation of groundwater quality from Baixo Jacuí coalfield, Rio Grande do Sul, State-Brazil. *In: Int. Symp. Environ., 4, Issues Waste Manage. Energy Miner. Prod., Cagliari, Itália, R. Ciccu (Ed.). Proc., 1:789-796.*
- BRASIL (1987) Departamento Nacional de Produção Mineral. Perfil Analítico do Carvão. Porto Alegre, Boletim, 6:140p.
- DAVIDSON, R.M. & CLARKE, L.B. (1996) Trace elements from coal. London: IEA Coal Research, (IEAPER/21), 60p.
- FERNÁNDEZ-TURIEL, J.L.; CARVALHO, W.; CABANA, M.; QUEROL, X.; LÓPEZ-SOLER, A. (1994) Mobility of heavy metals from coal fly ash. *Environ. Geol., 23:264-270.*
- FIEDLER, H.D. (1987) Caracterização do carvão de Candiota e implicações ambientais do seu processamento. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 140p.
- FIEDLER, H.D.; MARTINS, A.F.; SOLARI, J. (1990) Meio ambiente e complexos carboelétricos: o caso Candiota. *Ci. Hoje, 12(68):40-45.*
- GORDON, G.E. & ZOLLER, W.H. (1973) *In: Annu. NSF Trace Contam. Confer., 1, Oak Ridge National Laboratory. Proc. 1:314-325.*
- JICA (1996) The study on evaluation of environmental quality in regions under influence of coal steam power plants in the Federative Republic of Brazil. JICA/Eletrosul/CEEE. Relatório parcial.
- MEIJ, R. (1994) Trace element behavior in coal-fired power plants. *Fuel Process. Technol., 39:199-217.*
- PEREIRA, W.C. (1996) Aspectos ambientales relacionados con los elementos trazas del carbón usado para la deneración de energía eléctrica en Brasil. Tese de Doutorado. Universidade de Barcelona, Espanha, 167p.
- PIRES, M.; FIEDLER, H.; TEIXEIRA, E.C. (2002a) Distribuição geoquímica de elementos traço no carvão: modelamento e aspectos ambientais. *In: E.C. TEIXEIRA & M. PIRES (Eds.) Carvão e Meio Ambiente. FEPAM/PUCRS/UFSC, 450p.*
- PIRES, M.; TEIXEIRA, E.C.; QUEROL, X. (2002b) Testes de lixiviação e extração seqüencial em sistemas aberto e fechado das cinzas leves do carvão de Candiota - RS. em preparação.
- QUEROL, X.; FERNÁNDEZ-TURIEL, J.L.; LÓPEZ-SOLER, A. (1995) Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. *Fuel, 74(3):331-343.*
- RATAFIA-BROWN, J.A. (1994) Overview of trace element partitioning in flames and furnaces of utility coal-fired boilers. *Fuel Process. Technol., 39:139-157.*
- SANCHEZ, J.C.D.; TEIXEIRA, E.C.; FERNANDES, I.D.; PESTANA, M.H.D.; MACHADO, R.P. (1994) Estudos da concentração e da mobilidade dos elementos metálicos nas cinzas da usina termoeétrica de Candiota. *Geochim. Brasil., 8(1):41-50.*
- SANCHEZ, J.C.D.; TEIXEIRA, E.C.; ISAIA, T.; VECCHIO, G.; PESTANA, M.H.D.; FORMOSO, M.L.L. (1995) Estudo de partículas totais em suspensão e metais associados na região do Baixo Jacuí, RS *In: Congr. Bras. Geoq., 5 e Congr. Geoq. Países Língua Portuguesa, 3, Niterói. 5p.*
- SANCHEZ, J.C.D.; TEIXEIRA, E.C.; FERNANDES, I.D. (1996) Study of the metallic elements mobility from coal combustion ashes using different extraction methods. *In: Int. Symp. Environ., 4, Issues Waste Manage. Energy Miner. Prod., R. Ciccu (Ed.), Cagliari, Italy, Proc. 1:1169-1176.*
- SMITH, I.M. (1987) Trace elements from coal combustion emissions. IEACR/01, London, UK : IEA Coal Research, 87p.
- SWAINE, D.J. (1990) Trace Elements in Coal. London; Boston : Butterworth, 1990, 278p.
- SWAINE, D.J. & GOODARZI, F. (1995) Environmental aspects of trace elements in coal. Dordrecht, Netherlands : Kluwer Academic Publishers, 312p.
- TAIT, B.A.R. & AULT, L. (1992) Development of analytical procedures for the determination of major and trace elements in geological materials by ICP-ES. Analytical Geochemistry Series, Technical Report WI/92/8, British Geological Survey.
- TEIXEIRA, E.C.; BINOTTO, R.B.; SANCHEZ, J.C.D.; FERNANDES, I.D.; JABLONSKI, A.; SIMCH DA SILVA, J.C.; ROSSI, G. (1996) Mapping and characterization of coal processing waste disposal sites from Baixo Jacuí coalfield, Rio Grande do Sul State-Brazil. *In: Int. Symp. Environ., 4, Issues Waste Manage. Energy Miner. Prod., Cagliari, R. Ciccu (Ed.), Proc. 1:231-238.*

- TEIXEIRA, E.C. (1997) Avaliação da poluição hídrica e atmosférica em áreas de mineração e processamento de carvão do Baixo Jacuí, RS. Projeto PADCT/GTM convênio n. 65.93.0322.00. Relatório Técnico.
- TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.D.; FERNANDES, I.; FORMOSO, M.; PEGORINI, J.; PESTANA, M.H.D. (1997) A preliminar study of metals in sediments from areas influenced by coal processing and steel industry activities Baixo Jacuí Region, RS-Brazil. *Environ. Technol.*, **18**:581-592.
- TEIXEIRA, E.C. (2000) Estudo da contaminação hídrica e atmosférica em áreas impactadas por atividades de mineração e processamento de carvão - região de Candiota - RS, Projeto de Pesquisa PADCT/CIAMB.
- VECCHIO, G.R.; HAASE, J.; PANKOWSKI, A.; TEIXEIRA, E.C.; SANCHEZ, J.C.D.; MIGLIAVACA, D. (1996) Estudo de um índice de qualidade da água na região do Baixo Jacuí - RS. *In: Simp. Ítalo-Bras. Eng. Sanit. Ambiental*, 3, Gramado. ANDIS/ABES, Anais, seção vi-030:01-13.