

## ALGUNS ASPECTOS DA EMISSÃO E VOLATILIZAÇÃO DE ELEMENTOS – TRAÇOS NA COMBUSTÃO DE CARVÃO

Josete Caetano Dani Sánchez – CIENTEC  
Milton Luiz Lanquintinie Formoso – UFRGS  
Anildo Bristoti – UFRGS

### ABSTRACT

The present research work was carried out at an industrial plant which uses a mixture of coals from Leão and Recreio mines for steam generation in a boiler with a capacity of 160t/h of steam. Coal samples from Leão, Recreio and the correspondent mixture were taken, as well as samples from the products of combustion.

The fly ashes which escape the particulate matter abatement system were isokinetically sampled according to the methodology suggested by the USA Environmental Protection Agency.

The present study fundamentally aims at assessing the emission of trace elements and major components of mineral matter, present in coal, in order to bring subsidies for a more efficient control over atmospheric, terrestrial and water pollution.

Emissions of trace elements: As, B, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sn, V, Zn, Zr, and major elements: Si, Al, Ca, Mg, Ti, Fe, K and P, were calculated. Moreover, the average emission of particulate matter to the atmosphere was evaluated.

In the present work, analytical procedures as well as the adapted techniques used for the determination of F and Cl in Brazilian coals are cited.

The amounts (%) of S, Zn, Cl and F which volatilize during combustion, were calculated and the total emission of these elements to the atmosphere were evaluated.

Figures of particulate matter and trace elements associated to it obtained in this manner, were compared with values cited in foreign legislations.

### RESUMO

O presente trabalho foi realizado numa empresa sul-rio-grandense que utiliza mistura de carvão de Leão e Recreio para geração de vapor, em gerador com capacidade nominal de 160t/h de vapor. Foram amostrados carvão de Leão, Recreio e mistura destes, assim como seus produtos de combustão.

As cinzas volantes, que escapam ao sistema de abate do material particulado, foram amostradas através de coleta isocinética, segundo metodologia sugerida pelo Environmental Protection Agency - EPA - USA (1979).

O presente estudo propõe-se, fundamentalmente, avaliar a emissão dos elementos-traços e maiores constituintes da matéria mineral, a fim de levar subsídios para um controle mais efetivo sobre a poluição atmosférica, aquática e terrestre.

Foram calculadas as emissões de vinte elementos-traços, a saber: As, B, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sn, V, Zn e Zr, e oito elementos maiores: Si, Al, Ca, Mg, Ti, Fe, K e P. Outros-

sim, foi avaliada a emissão média do material particulado à atmosfera. No presente estudo, foram citadas as metodologias analíticas utilizadas e foram adaptadas técnicas para determinações de fluor e cloro em carvões nacionais.

Foram calculadas as percentagens de S, Zn, F e Cl que volatilizam durante a combustão do carvão e avaliadas as emissões totais dos referidos elementos à atmosfera.

Os valores obtidos para as emissões do material particulado e dos elementos-traços associados a este, foram comparados a legislações estrangeiras disponíveis.

## INTRODUÇÃO

No Estado do Rio Grande do Sul são consumidos, por ano, aproximadamente 2 milhões de toneladas de carvão para geração de vapor em caldeiras e termoelectricidade.

O carvão possui elementos-traços altamente tóxicos ao homem e ao meio ambiente; alguns associados à matéria orgânica do carvão (Be, B, Sb, V, Ti, Cr) e outros à matéria mineral (Zn, Cu, Cd, Mn, As). Para uma avaliação dos efeitos destes elementos sobre o homem e ecossistemas, necessário faz-se extensa pesquisa sobre as características físicas e químicas do carvão nacional e seus resíduos de combustão.

Desde o século passado o carvão nacional vem sendo caracterizado. Nahuys e Pasquali (1985) realizaram uma resenha bibliográfica sobre o assunto e citam quatro trabalhos de caracterização do carvão nacional realizados na segunda metade do século XIX.

Somente nas últimas décadas os pesquisadores voltaram-se à caracterização da matéria mineral nos carvões. Entre as mais destacadas publicações citam-se: Alpern et alii (1984), Alpern e Nahuys (1985), Martínez (1982).

Andrade (1985) caracterizou as cinzas volantes do carvão de Candiota, estudo realizado junto à Usina Termoelétrica Presidente Médici.

Entre os pesquisadores do Rio Grande do Sul que dedicaram-se ao estudo de elementos-traços em carvões destacam-se: Azambuja (1978), Urdininea e Pintaúde (1972), Sánchez et alii (1982 e 1985), Sánchez e Pintaúde (1983).

A comunidade científica e os departamentos governamentais de controle do meio ambiente ressentem-se de dados sobre a emissão de elementos-traços provenientes da combustão de carvão nacional, pois a maioria dos trabalhos desenvolvidos nesta área foram, até então, de caráter sigiloso.

O presente estudo propõe-se a fornecer dados de Emissão de vinte elementos-traços provenientes da combustão do carvão de Leão, Recreio e mistura destes.

A concentração dos elementos-traços emitidos durante a combustão do carvão, depende de muitos fatores, entre eles, as propriedades químicas dos elementos, a temperatura do efluente gasoso, as condições de operação do gerador.

Existe uma volatilização seletiva para alguns elementos, resultando num enriquecimento ou carência nas cinzas volantes. Estas são formadas predominantemente por partículas de baixo diâmetro ( $< 1 \mu\text{m}$ ) e que merecem especial interesse, pois são partículas que não podem ser retidas pelos precipitadores eletrostáticos, possuem grande mobilidade atmosférica e elevado grau de toxidez. As partículas com diâmetro compreendido entre 1 e  $0,1 \mu\text{m}$  não são eliminadas pelo sistema respiratório superior e vão direto ao pulmão.

Segundo Glass (1978), os cinco elementos de maior impacto biológico são, em ordem decrescente: Cd, Ni, Hl, Cu e F. Muitos elementos-traços merecem destaque no estudo do impacto ambiental, entre eles: Hg, As, Be, S, Zn, Pb, V, Cr, Co, B, etc...

Estudos evidenciaram (Sweet et alii, 1974) a presença de sílica livre, Be, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti, V e Zn, no tecido pulmonar de mineiros e indivíduos residentes em área de mineração de carvão, com

um teor muito superior aos não residentes em tal local.

O desenvolvimento de algumas doenças está associado à presença de elementos-traços. Segundo Sweet et alii (op.cit.) existe uma forte associação entre concentrações de Be e V no meio ambiente e a incidência de bronquite crônica e pneumonia.

A ciriza volante de baixo diâmetro de partícula (0,1 - 1µm ) tem, em comparação com os demais tamanhos de partícula, a maior concentração de elementos-traços, que em alguma forma química já foi provado seu efeito mutagênico ou cancerígeno.

Torrey (1978) relaciona 35 elementos-traços com sua toxidez ao organismo humano.

Fluor é um elemento altamente volátil e que é emitido à atmosfera, decorrente da combustão do carvão, predominantemente sob a forma gasosa. Contribui para a formação da "chuva ácida", provoca distúrbios ósseos nos animais e é altamente tóxico ao reino vegetal, pois, causa o colapso das células internas das folhas.

Devido à elevada mobilidade das cinzas volantes na atmosfera, o problema da poluição, decorrente da combustão do carvão, deve ser considerado não como um problema local, mas apresenta dimensões maiores, causando alterações ao reino animal e vegetal, ao homem, ocasionando modificações climáticas e corrosão em uma extensa gama de materiais, por vezes algumas centenas de quilômetros distantes da fonte emissora.

Para a avaliação destes efeitos são necessárias informações sobre as características físicas e químicas do material particulado emitido à atmosfera. Como uma contribuição a esta, foram analisados vinte elementos-traços, a saber: As, B, Be, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, F, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sn, V, Zn e Zr.

#### AMOSTRAGEM

A amostragem foi realizada numa unidade industrial do Rio Grande do Sul que utiliza uma caldeira de grande porte (capacidade nominal de 160t/h de vapor) para geração de vapor, através da queima de carvão pulverizado (70% com diâmetro inferior a 0,074mm, # 200). Os carvões amostrados foram: carvão do Leão, CE 4200, carvão do Recreio, CE 4700 e mistura destes, composta por 70% de carvão do Leão e 30% do carvão do Recreio. Os valores médios para os citados carvões, de cinzas em base seca e unidade a 105°C são de 36,3% e 4,4% respectivamente.

Durante as amostragens, a caldeira estava operando com uma capacidade de 100t/h de vapor e com um consumo médio de 22t/h de carvão, com uma temperatura média, na fornalha, de 910°C (informações da Empresa).

As amostragens foram realizadas durante um mês e foram coletadas onze amostras de carvão, cinzas de fundo, cinzas volantes retidas no precipitador eletrostático e cinzas volantes que escapam ao sistema de abate do material particulado. O carvão foi amostrado manualmente sobre a correia que alimenta o gerador E; as cinzas de fundo diretamente sob o compartimento do gerador E, em forma de cinzas incandescentes, antes de serem resfriadas com água; as cinzas volantes do precipitador nos cinco campos que compõe o precipitador eletrostático G; as cinzas volantes que escapam ao sistema de abate do material particulado, na chaminé J (figura 1). O precipitador eletrostático estava operando, por ocasião das amostragens, com uma eficiência de aproximadamente 99,7% e foram coletadas somente cinzas em suspensão nos respectivos compartimentos.

A coleta de cinzas volantes da chaminé foi realizada através de uma amostragem isocinética, isto é, a partícula é removida do fluxo gasoso a uma velocidade igual a que ela se encontra nesse. Foi utilizada metodologia sugerida pelo Environmental Protection Agency - EPA - USA (1979), com um amostrador de Andersen de material particulado (figura 2). A amostragem foi realizada na chaminé de concreto J de 126m de altura e que possui, a 40m da base, internamente, uma plataforma de concreto especialmente construída para tal fim.

A amostragem isocinética, através do levantamento de diversos parâmetros, como a velocidade do fluxo gasoso na chaminé, a massa molecular do gás seco, a unidade do gás, a temperatura e pressão na chaminé, o volume total amostrado, etc..., permitiu a avaliação da emissão do material particulado à atmosfera, em g/h e a concentração deste fluxo gasoso, em mg/Nm<sup>3</sup>.

### METODOLOGIA ANALÍTICA

As metodologias analíticas utilizadas no presente trabalho foram: espectrometria de raios-X, espectrofotometria de absorção atômica, espectrografia ótica de emissão, eletrodo íon seletivo e volumetria.

Foram analisados vinte elementos-traços (As, B, Be, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, F, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sn, V, Zn e Zr) e nove elementos maiores (Si, Al, Ca, Mg, Fe, Ti, Na, K e P).

As amostras de cinzas volantes do precipitador e chaminé foram analisadas como coletadas e as amostras de carvão e cinzas de fundo nas cinzas obtidas a 500+ 25°C.

A técnica de espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação de Zn, Cu, Mo, Mn, Cr, Ni, Co, As, Hg e Cd. As amostras foram digeridas em meio nítrico e fluorídrico e a matéria orgânica removida por sucessivas adições de água oxigenada 30v. O cádmio, devido aos baixos teores constatados, foi determinado com a utilização de um forno de grafite. O mercúrio foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica, segundo técnica sugerida por Schlesinger e Schultz (1972), nas amostras como coletadas. A espectrofotometria de absorção atômica admite um erro relativo de + 5%.

A espectrografia ótica de emissão foi utilizada para a determinação dos seguintes elementos: B, Be, Ga, Pb, Sn, V e Zr. A técnica empregada foi a de energia total, onde a amostra, misturada na proporção 1 : 1 com grafite spex pure, foi queimada em arco voltaico até consumação total. Foi utilizada excitação anódica, corrente contínua de 15A e "gap" constante de 3mm. Foram empregadas chapas Kodak Spectrum Analysis nº 1 e as linhas analíticas utilizadas foram: B 2497,73A°, Be 3131,07A°, Sn 3175,02A°, Pb 2833,07A°, Ga 2943,64A°, V 3102,30A°, Zr 3273,05A°. A técnica empregada admite um erro relativo de ± 10%.

Pela técnica de eletrodo íon seletivo foram determinados os elementos Cl e F. Todas as amostras foram analisadas como coletadas, por se tratarem de elementos altamente voláteis. A citada metodologia admite um erro relativo de ± 10%.

O fluor foi analisado segundo técnica sugerida por Thomas e Gluskoter (1974), com um limite de detecção de 5ppm. As amostras foram fundidas com carbonato de sódio anidro, durante 24 horas a 475°C e, após, 15 minutos a 1000°C. A fusão foi extraída com água e ácido fosfórico e digerida em balão de Claissen, segundo método investigado por Albernethy e Gibson (1967). A fusão alcalina transforma os compostos de fluor em fluoreto de sódio, que em presença de ácido sulfúrico e sílica, forma ácido fluossilícico.



A amostra destilada é tamponada (pH 5,0 - 5,5) pela adição de um ajustador da força iônica total (TISAB), sugerido pela Orion Research Incorporated e o fluor determinado com eletrodo íon seletivo. O mesmo procedimento foi utilizado para os padrões de fluoreto.

O cloro foi analisado através da fusão alcalina das amostras com mistura EschKa, a 825°C durante 3 horas, segundo norma ISO 587/74. A fusão foi dissolvida com água e ácido nítrico e o pH ajustado para aproximadamente 5. Amostras e padrões foram tamponados pela adição de uma solução de nitrato de sódio 5M, segundo sugestão da Orion Research Incorporated. Para manter semelhante força iônica entre padrões e amostras, a mesma quantidade de mistura EschKa utilizada nas amostras

foi adicionada aos padrões. Esta técnica possui um limite de detecção de 0,003%.

A espectrometria de raios-X foi utilizada para a determinação dos maiores constituintes da matéria mineral, a saber: Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na, K e P. A análise foi realizada num espectrômetro de raios-X Rigaku, modelo Geigerflex, 3,0KW de potência, equipado com tudo de cromo. Foi utilizada a técnica da pastilha de borax, fundindo-se 1g de cinza (obtida a 1000°C) com 5g de tetraborato de lítio a temperatura de 1000°C.

O enxofre foi determinado num equipamento de combustão marca Leco. A amostra foi queimada em atmosfera de oxigênio, a temperatura de 1610°C, num forno de indução. O dióxido de enxofre liberado é absorvido numa solução ácida contendo iodo livre e é titulado pelo método iodométrico.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os carvões nacionais possuem cerca de 50% de cinzas. Esta particularidade tem merecido especial atenção dos pesquisadores que visam, através de uma caracterização da matéria mineral, levar uma contribuição à avaliação dos problemas de poluição atmosférica, aquática e terrestre e uma melhor utilização do carvão nos processos industriais.

A matéria mineral é constituída principalmente de argilo-minerais, com predominância de caolinita, esmectita, illita, quartzo e em menor quantidade pirita, marcasita, calcita e outros...

A concentração dos maiores constituintes da matéria mineral (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, Na, K e P), segundo CIENTEC (1980), não apresenta variações significativas para os diversos carvões sul-rio-grandenses estudados: Charqueadas, Leão, Recreio, Butiã e Candiota.

No presente trabalho, foram semelhantes as concentrações dos elementos maiores nos dois tipos de carvões analisados (Leão - CE 4200 e Recreio - CE 4700) e mistura destes (70% carvão do Leão e 30% carvão do Recreio). Em média, os valores obtidos foram: 23,3% SiO<sub>2</sub>, 10,2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,80% CaO, 0,02% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, <0,01% MnO<sub>2</sub>, 0,44% TiO<sub>2</sub>, 0,19% MgO, 0,15% Na<sub>2</sub>O, 0,44% K<sub>2</sub>O e 63,3% perda ao fogo (1000°C). O elevado teor da perda ao fogo e o baixo valor de ferro devem-se à utilização de carvões beneficiados (36,4% de cinzas). A concentração média de enxofre foi de 0,9%.

A tabela 1 apresenta a emissão dos elementos maiores, em g/h e mg/Nm<sup>3</sup>, proveniente do material particulado que escapa aos precipitadores eletrostáticos.

O presente estudo visa, principalmente, determinar a emissão do material particulado e de vinte elementos-traços (As, B, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sn, V, Zn e Zr) provenientes da combustão de carvão em central de vapor. Para tal, foram realizadas onze amostragens de carvão, cinzas de fundo, cinzas volantes do precipitador eletrostático e cinzas volantes que escapam à atmosfera (amostradas na chaminé).

**TABELA 1 - EMISSÃO DOS MAIORES CONSTITUINTES DO MATERIAL PARTICULADO PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DO CARVÃO DE LEÃO E RECREIO.**

Elemento	g/h	mg/Nm <sup>3</sup>
Si	7,63 x 10 <sup>3</sup>	53,6
Al	5,49 x 10 <sup>3</sup>	38,5
Fe	348,3	2,4
Ca	246,7	1,7
Mg	95,8	0,67
Ti	208,9	1,5
P	12,5	0,088
K	348,3	2,4

Na tabela 2, encontram-se as concentrações médias, para os vinte elementos-traços, nos diversos materiais amostrados.

Não foram significativas as diferenças detectadas para os elementos-traços, nos diferentes carvões analisados.

Os elementos-traços possuem afinidade orgânica ou inorgânica, dependendo das características do carvão analisado. Durante a combustão do carvão, eles apresentam uma volatilização seletiva, que resulta num enriquecimento ou diminuição da concentração destes nas cinzas volantes. Segundo alguns pesquisadores (Ondov et alii, 1979; Lyon, 1977; KaaKinen et alii, 1975; Smith et alii, 1979; Block e Dams, 1976; Coles et alii 1979), a concentração dos elementos-traços nas cinzas volantes é função do tamanho da partícula, geralmente resultando num enriquecimento nas partículas menores.

No presente estudo, foi calculado o fator de enriquecimento (FE) que representa a maior ou menor afinidade dos elementos pelas partículas de menor diâmetro. FE é a razão entre as concentrações nas cinzas volantes da chaminé e do precipitador eletrostático.

O elemento de maior enriquecimento nas cinzas volantes da chaminé foi o fluor, com um FE = 15, seguido por zinco com FE = 4. S, Ga, Pb, Mo e Sn apresentaram um FE aproximadamente igual a 3; para As, Cd e Cu o FE foi de aproximadamente 2 e Ni, Co, Cr, Cl, Be e V apresentaram um FE menor que 2.

Boro, manganês e zircônio foram os únicos elementos com FE menor que 1, isto é, não apresentaram enriquecimento nas cinzas volantes da chaminé. Boro e zircônio apresentaram maior enriquecimento nas cinzas volantes do precipitador.

Manganês foi o único elemento-traço que apresentou predominância nas cinzas de fundo, com uma concentração aproximadamente 3,5 vezes superior à concentração nas cinzas volantes da chaminé.

**TABELA 2 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DOS ELEMENTOS-TRAÇOS NO CARVÃO E SEUS RESÍDUOS DE COMBUSTÃO (ppm)**

Elemento	Carvão	Cinza de Fundo	Cinza Volante do Precipitador	Cinza Volante da Chaminé
As	< 5	2	15	31
B	65	158	258	244
Be	9	22	25	35
Cd*	25	171	209	392
Cl**	0,072	0,029	0,031	0,041
Co	6	19	17	25
Cr	30	75	83	120
Cu	20	40	45	80
F	209	40	65	970
Ga	26	36	75	224
Hg	0,18	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Mn	48	351	158	102
Mo	< 10	< 10	16	41
Ni	22	54	44	68
Pb	34	16	69	189
S**	0,9	0,23	0,10	0,33
Sn	< 25	< 25	< 25	32
V	79	220	265	325
Zn	44	57	105	410
Zr	133	397	425	335

\* valor em ppb

\*\* valor em %

FE decrescente  
 $\overline{\text{F Zn S Ga Pb Mo Sn As Cd Cu Ni Co Cr Cl Be V}}$

Na tabela 3 encontram-se as emissões de vinte elementos-traços analisados no presente trabalho e que são carreados à atmosfera associados ao material particulado. Uma observação a esta evidenciou um valor inferior a  $1 \text{ mg/Nm}^3$  para todos os elementos estudados. apenas quatro elementos, Zn, S, F e Cl, apresentaram valores acima de  $0,1 \text{ mg/Nm}^3$ .

Alguns elementos-traços tiveram sua volatilização comprovada durante a combustão do carvão. Brown e Guest (1973) detectaram Hg, Cd, Ag, Pb, B, F e Be no fluxo gasoso proveniente da queima de carvão canadense. No presente trabalho foi realizada uma avaliação sobre a emissão à atmosfera, de alguns elementos-traços, sob a forma gasosa.

**TABELA 3 - EMISSÃO DE ELEMENTOS-TRAÇOS NO MATERIAL PARTICULADO**

Elemento	g/h	mg/Nm <sup>3</sup>
Zn	18,1	119,5
Cu	3,3	22,2
Pb	8,1	54,1
Cd	0,0174	0,115
Mn	4,4	29,2
Cr	4,9	32,8
Ni	2,8	18,4
Co	1,0	6,9
As	1,3	8,6
Be	1,5	10,0
B	10,4	69,2
Sn	1,4	9,2
Mo	1,7	11,4
V	13,6	90,3
S	146,9	982,6
F	40,7	270,2
Zr	13,8	92,2
Hg	< 0,002	< 0,01
Ga	9,5	63,2
Cl	15,3	105,4

Baseado em dados de vazões obtidos no Centro de Informações sobre o Carvão (CIENTEC), foi realizado um balanço de massa aproximado, cujos valores encontram-se na tabela 4. Para este cálculo, foram considerados os seguintes dados: do total de cinzas geradas na combustão do carvão, 11% é cinza de fundo e 89% cinza volante, da qual 0,3% é cinza volante da chaminé, considerando-se que a eficiência do precipitador eletrostático, por ocasião das amostragens, era de 99,7% aproximadamente.

A tabela 4 mostra que aproximadamente 88% de F e 85% de Cl são lançados à atmosfera sob a forma gasosa, possivelmente HF e HCl, segundo pesquisas realizadas por Torrey (1978) e Brown e Guest (1973).

Cerca de 94% de enxofre volatiliza sob a forma de dióxido de enxofre, enquanto o restante permanece nas cinzas sob a forma de sulfatos.

Pela tabela 4, observa-se que o zinco apresentou uma volatilização de aproximadamente 20%.

Mercúrio é um elemento altamente volátil. Segundo diversos pesquisadores, mais do que 90% é carregado à atmosfera sob a forma gasosa.

No presente trabalho, a percentagem de mercúrio volatilizado não



pode ser calculada, pois o teor deste, nos carvões, situou-se abaixo do limite de detecção do método, ou seja, 0,05ppm.

**TABELA 4 - Cl, F, S, e Zn CARREADOS À ATMOSFERA SOB FORMA GASOSA, PROVENIENTES DA COMBUSTÃO DE CARVÃO (VALOR MÉDIO APROXIMADO)**

Elemento	Carvão g/h	Elemento Volatilizado g/h	Elemento Volatilizado †
S	$18,9 \cdot 10^4$	$17,8 \cdot 10^4$	94
Zn	1000	200	20
F	4400	3900	88
Cl	$15,7 \cdot 10^3$	$13,3 \cdot 10^3$	85

Para uma melhor avaliação sobre a volatilização dos elementos-traços, necessário faz-se a determinação destes no fluxo gasoso.

O País carece de uma legislação nacional para controle da poluição atmosférica, decorrente da queima de carvão fossil.

No presente trabalho, os valores médios das emissões de elementos-traços e material particulado foram comparados com padrões de emissão de algumas legislações estrangeiras, dada a inexistência de legislação nacional sobre o assunto.

A concentração (Cs) do material particulado, no fluxo gasoso, foi calculada pela razão entre a massa (g) do material particulado, coletado através de amostragem isocinética na chaminé, e o volume de gás coletado nas condições normais de temperatura e pressão (Nm<sup>3</sup>). O cálculo da emissão de material particulado (E) foi realizado segundo equação abaixo.

$$E, \text{ g/h} = C_s \times Q_{sd}$$

onde Qsd é a vazão do gás seco, na chaminé, nas CNTP (Nm<sup>3</sup>/h).

O valor médio obtido para a concentração (Cs) do material particulado foi de 0,277 g/Nm<sup>3</sup> e a emissão (E) de 41.395 g/h.

Os padrões de emissão de material particulado são: Inglaterra 115mg/Nm<sup>3</sup> (plantas novas); Estados Unidos 113mg/Nm<sup>3</sup> (plantas velhas) e 40mg/Nm<sup>3</sup> (plantas novas); Alemanha Ocidental 125mg/Nm<sup>3</sup> (plantas velhas) e 50mg/Nm<sup>3</sup> (plantas novas); França 0,15mg/Kcal ou aproximadamente 111mg/Nm<sup>3</sup>; Japão 50mg/Nm<sup>3</sup> (para vazões > 20x10<sup>4</sup> Nm<sup>3</sup>/h), 150 mg/Nm<sup>3</sup> (para vazões < 4x10<sup>4</sup> Nm<sup>3</sup>/h) e 100 mg/Nm<sup>3</sup> (para vazões no intervalo de 20x10<sup>4</sup> a 4x10<sup>4</sup> Nm<sup>3</sup>/h). A legislação japonesa estabelece um valor de 400 mg/Nm<sup>3</sup> para plantas que utilizam carvão de baixa qualidade. Outrosim, estabelece algumas variações, geralmente duplicando os valores citados quando se trata de um caso geral. Os casos especiais (citados acima) possuem uma legislação mais rigorosa. Segundo a legislação japonesa, o enquadramento destes dois casos é função do local de instalação, concentração industrial e populacional, interesse nacional, condições atmosféricas, incentivo industrial e econômico.

A comparação da emissão de material particulado obtida no presente trabalho, ou seja, 277 mg/Nm<sup>3</sup>, com o padrão de emissão japonês para carvão de baixa qualidade (400mg/Nm<sup>3</sup>), evidencia um baixo valor de emissão. Os valores estabelecidos pelas legislações inglesa, francesa, alemã e norte-americana situaram-se aquém do valor médio obtido no presente estudo, mas convém observar que se referem a carvões com baixo teor de cinzas e características diferentes dos carvões sul-rio-grandenses.

Uma pesquisa realizada para obtenção de padrões de emissão para elementos-traços, a nível nacional e mundial, revelou a insuficiência de legislações sobre o assunto.

A tabela 5 apresenta os padrões de emissão de elementos-traços, segundo legislação da França e Alemanha Ocidental, comparados aos valores obtidos no presente estudo.

**TABELA 5 - PADRÕES DE EMISSÃO DE ELEMENTOS-TRAÇOS COMPARADOS AOS VALORES OBTIDOS NO PRESENTE TRABALHO.**

Elemento	Legislação Alemã*	Legislação Francesa**	Valores obtidos no presente estudo
	mg/m <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>	mg/Nm <sup>3</sup>
Hg	0,2	0,3	<0,01.10 <sup>-3</sup>
As	1,0	1	0,009
Pb	5	5	0,056
Cu	5	5	0,022
Cd	0,2	0,3	0,115x10 <sup>-3</sup>
Ni	1,0	5	0,018
Co	0,5***	5	0,007
Cr	0,5***	5	0,033
Zn	-	5	0,12
Sn	-	5	0,009

- Referências: \* - Hibbs (1985)  
 \*\* - Comunicação da Agence Pour la Qualité de L'Air, Paris, França  
 \*\*\* - Portaria Federal da Alemanha Ocidental - Grossfeuerungsanlagen Verordnung - 1986.

Os valores médios obtidos no presente trabalho e citados na tabela 5 referem-se à concentração dos elementos-traços associados ao material particulado.

Uma observação à tabela 5 evidencia uma baixa emissão para todos os elementos analisados; nenhum valor superou aos valores estabelecidos pelas citadas legislações.

Desconhecem-se padrões de emissão de fluor e cloro provenientes da combustão de carvão fossil. As legislações sobre fluor referem-se à indústria de fertilizantes e às de cloro para qualquer processo industrial.

A tabela 6 mostra alguns padrões de emissão de cloro e fluor comparados aos valores obtidos no presente trabalho.

Os valores médios de fluor e cloro no material particulado, respectivamente 0,27 mg/Nm<sup>3</sup> e 0,11 mg/Nm<sup>3</sup> ficaram muito aquém dos valores propostos na tabela 6.

Pela tabela 4, 88% de fluor e 85% de cloro são carregados à atmosfera durante a combustão do carvão. Para uma avaliação da emissão total dos elementos-traços voláteis, necessário faz-se considerar as emissões do elemento no material particulado mais a emissão deste no fluxo gasoso. Uma estimativa aproximada deste último, para os elementos F, Cl e Zn foi realizada. Para tal, considerou-se os valores citados na tabela 4 e o valor médio de vazão dos gases na chaminé (Q<sub>sd</sub>=145,5.10<sup>3</sup> Nm<sup>3</sup>/h).

Os valores encontrados foram:

	F	Cl	Zn
concentração no fluxo gasoso, mg/Nm <sup>3</sup>	26,8	91,3	1,3
concentração no material particulado mg/Nm <sup>3</sup>	0,27	0,11	0,12
concentração total do elemento, mg/Nm <sup>3</sup>	27	91,4	1,4

**TABELA 6 - PADRÕES DE EMISSÃO DE FLUOR E CLORO EM ALGUNS PAÍSES COMPARADOS AOS VALORES MÉDIOS OBTIDOS NO PRESENTE ESTUDO (mg/Nm<sup>3</sup>)**

Elemento	Japão	Austrália	Alemanha Ocidental	Grã-Bre-tanha	França	Valores do presente estudo
F	15	-	20	-	-	27*
Cl	30	200-228,8	30	228,8	100	91,4**

Ref.: Martin e Stern (1974)

\* Emissão total à atmosfera. A emissão de fluor no material particulado foi de 0,27 mg/Nm<sup>3</sup>

\*\* Emissão total à atmosfera. A emissão de cloro no material particulado foi de 0,11 mg/Nm<sup>3</sup>

Se compararmos a concentração total (mg/Nm<sup>3</sup>) de F e Cl com os valores citados na tabela 6, concluímos que as emissões totais de fluor e cloro à atmosfera estão superiores às legislações japonesas e alemã. A emissão total de cloro, no presente estudo, apresentou um valor inferior às legislações inglesa, australiana e francesa (tabela 6).

A emissão total de zinco à atmosfera (1,4 mg/Nm<sup>3</sup>) ficou muito aquém do valor estabelecido pela legislação francesa (tabela 5).

O mercúrio não foi detectado nas cinzas volantes da chaminé, isto é, a concentração deste ficou abaixo do limite de detecção do método (0,05ppm). O fato confirma a opinião de muitos pesquisadores de que mais do que 90% deste elemento encontra-se no estado gasoso. A emissão do mercúrio, no material particulado, é inferior a 0,010 mg/Nm<sup>3</sup>. Para a avaliação da emissão total deste elemento, necessário faz-se a determinação do mercúrio gasoso.

### CONCLUSÕES

1 - A emissão de material particulado à atmosfera, decorrente da combustão do carvão de Leão e Recreio, em caldeira com capacidade nominal de 160t/h de vapor e um consumo médio de 22t/h de carvão (valores fornecidos pela Empresa), operando com precipitador eletrostático com eficiência de aproximadamente 99,7%, foi de 41.395 g/h ou 277 mg/Nm<sup>3</sup>;

2 - As emissões dos elementos-traços, associados ao material particulado, foram inferiores aos padrões de emissão consultados no presente trabalho. Todos os valores registrados foram inferiores a 1 mg/Nm<sup>3</sup>;

3 - A emissão de fluor e cloro, no material particulado, correspondeu a aproximadamente 15% da emissão total à atmosfera. A emissão total dos mesmos superou a maioria das legislações estrangeiras consultadas;

4 - A emissão de mercúrio, no material particulado, foi inferior a 0,01 mg/Nm<sup>3</sup>. Para uma avaliação da emissão total deste elemento faz-se necessária a determinação do mercúrio gasoso;

5 - Em ordem decrescente, os elementos que apresentaram maior fator de enriquecimento foram: F, Zn, S, Ga, Pb, Mo, Sn, As, Cd, Cu, Ni, Co, Cr, Be, Cl e V. O fator de enriquecimento expressa a afinidade dos elementos pelas partículas de menor diâmetro.

6 - O manganês foi o único elemento-traço que apresentou um enriquecimento nas cinzas de fundo;

7 - Boro e zircônio apresentaram leve predominância nas cinzas volantes do precipitador.

#### BIBLIOGRAFIA

- ALBERNETHY, R.F. e GIBSON, F.H. - 1967 - Method for Determination of Fluorine in Coal, Washington, U.S. Bur. Mines. 12pp. (Report of Investigations 7054).
- ALPERN, B., NAHUYS, J. e MARTINEZ, L. - 1984 - Mineral Matter in Ashy and non-washable Coals - Its Influence on Chemical Properties. Comun. Serv. Geol. Portugal, 70, (2) : 299-317.
- ALPERN, B. e NAHUYS, J. - 1985 - Carvão da Bacia de Morungava: Estudo de Seis Sondagens, Porto Alegre, CIENTEC, 150pp.
- ANDRADE, A. 1985 - Caracterização das Cinzas Volantes do Carvão de Candiota, Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 152pp. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração: Metalurgia Extrativa.
- AZAMBUJA, D.S. - 1978 - Estudo da Associação de Elementos-Traços com a Fração Orgânica e Inorgânica do Carvão do Leão, Porto Alegre, PPGEMM/UFRGS, 117pp. Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.
- BLOCK, C. e DAMS, R. - 1976 - Study of Fly Ash Emission During Combustion of Coal. Environ. Sci. Technol. 10 (10) : 1011-7.
- BROWN, J. e GUEST, A. - 1973 - Continuing Analysis of Trace Elements in Coal, s.l., The Hydro-electric Power Commission of Ontario, 17pp. (Research Division Report nº 73-221-H).
- CIENTEC - 1980 - Carvões Mineraiis do Brasil: Características de Carvões Brutos do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Centro de Informações sobre o Carvão, 50pp.
- COLES, D.G., RAGAINI, R.C., ONDOV, J.M., FISCHER, G.L., SILBERMAN, D. e PRENTICE, B.A. - 1979 - Chemical Studies of Stack Fly Ash from a Coal - Fired Power Plant. Environ.Sci.Technol., Washington, D.C., 13 (4) : 455-9.
- EPA. Department of Environmental Quality. Division of Air Quality - 1979 - Wyoming Air Quality Standards and Regulations, Cheyenne. Appendix II : II - A-1 a II - A - 25.
- GLASS, N.R., ed. - 1978 - Environmental Effects of Increased Coal Utilizations: Ecological Effects of Gaseous Emissions from Coal Combustion, Washington, D.C., EPA, 49 pp. (EPA - 600/7 - 78-108).
- HIBBS, M. - 1985 - West Germany Girds up for Tougher Air-pollution Laws. Chem. Eng., New York, 92 (20) : 12E - 12K.
- KAAKINEN, J.W., JORDAN, R.M., LAWASANI, M.H. e WEST, R.E. - 1975 - Trace Element Behavior in Coal - Fired Power Plant. Environ. Sci. Technol., 9 (9) : 862-9.
- LYON, W.S. - 1977 - Trace Element Measurements at the Coal - Fired Steam Plant, Cleveland, CRC Press, 136pp.

- MARTIN, W. e STERN, A.C. - 1974 - The World's Air Quality Management Standards, Washington, D.C., EPA, v.1. (EPA 650-9-75-001 - A).
- MARTINEZ ORTEGON, L.J. - 1982 - Comportement de la matière minérale des charbons lors de leur traitement mécanique et thermique, Orleans, Université D'Orleans, 226pp. Tese apresentada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia na especialidade: "Matières Premières Minérales et Energetiques".
- NAHUYS, J. e PASQUALI M.A. - 1985 - Caracterização de Carvão, in Anais: I Encontro de Pesquisadores em Carvão no Rio Grande do Sul, Porto Alegre 1985, pp.30-49.
- ONDOV, J.M., RAGAINI, R.C. e BIERMANN, A.H. - 1979 - Emissions and Particle - Size Distributions of Minor and Trace Elements at Two Western Coal-Fired Power Plants Equiped with Cold-Side Electrostatic Precipitators. Environ. Sci. Technol., 13 (8) : 946-53.
- SÁNCHEZ, J.C.D., GOMES, A.J.P. e PINTAÚDE, D.A. - 1982 - Alguns Elementos-Traço nos carvões de Candiota, RS, Áreas de Hulha Negra e Seival, in Anais: XXXII Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, 1982, v3, pp. 1170-82.
- SÁNCHEZ, J.C.D. e PINTAÚDE, D.A. - 1983 - Arsênio, Selênio e Mercúrio em Carvões Sul-Rio-Grandenses. Carvão, Inf. Pesqui., 6 (16) : 67-72.
- SÁNCHEZ, J.C.D., PINTAÚDE, D.A. e FLORES, J.A.A. - 1985 - Contribuição ao Estudo da Matéria Mineral nos Carvões da Jazida Carbonífera de Charqueadas, RS. Acta Geol. Leopoldensia, São Leopoldo, 9 (21) : 103-20.
- SCHLESINGER, M.D. e SCHULTZ, H. - 1972 - An Evaluation of Methods for Detecting Mercury in Some U.S. Coals, s.l., U.S. Bur.Mines, 11pp. (Report of Investigations 7609).
- SMITH, R.D., CAMPBELL, J.A. e NIELSON, K.K. - 1979 - Concentration Dependence upon Particle Size of Volatilized Elements in Fly Ash. Environ. Sci. Technol., Washington, D.C., 13(5) : 553-8
- SWEET, D.V., CROUSE, W.E., CRABLE, J.V., CARLBERG, J.R. e LAINHART, W.S. - 1974 - The Relationship of Total Dust, Free Silica and Trace Metal Concentrations to the Occupational Respiratory Disease of Bituminous Coal Miners. Am. Ind. Hyg. Assoc., 35 (8) : 479-88.
- THOMAS, J. e GLUSKOTER, H.J. - 1974 - Determination of Fluoride in Coal with the Fluoride Ion-Selective Electrode. Anal. Chem., 46 (9) : 1321-3.
- TORREY, S., ed. - 1978 - Trace Contaminants from Coal, Park Ridge, Noyes, 294pp. (Pollution Technology Review nº 50).
- URDININÉIA, J.S.A. e PINTAÚDE, D.A. - 1972 - Elementos Menores nos carvões das Jazidas das Gácias Carboníferas de Leão - Butiã e Candiota, RS. Miner. Metal, Rio de Janeiro, 55 (331) : 10-5.

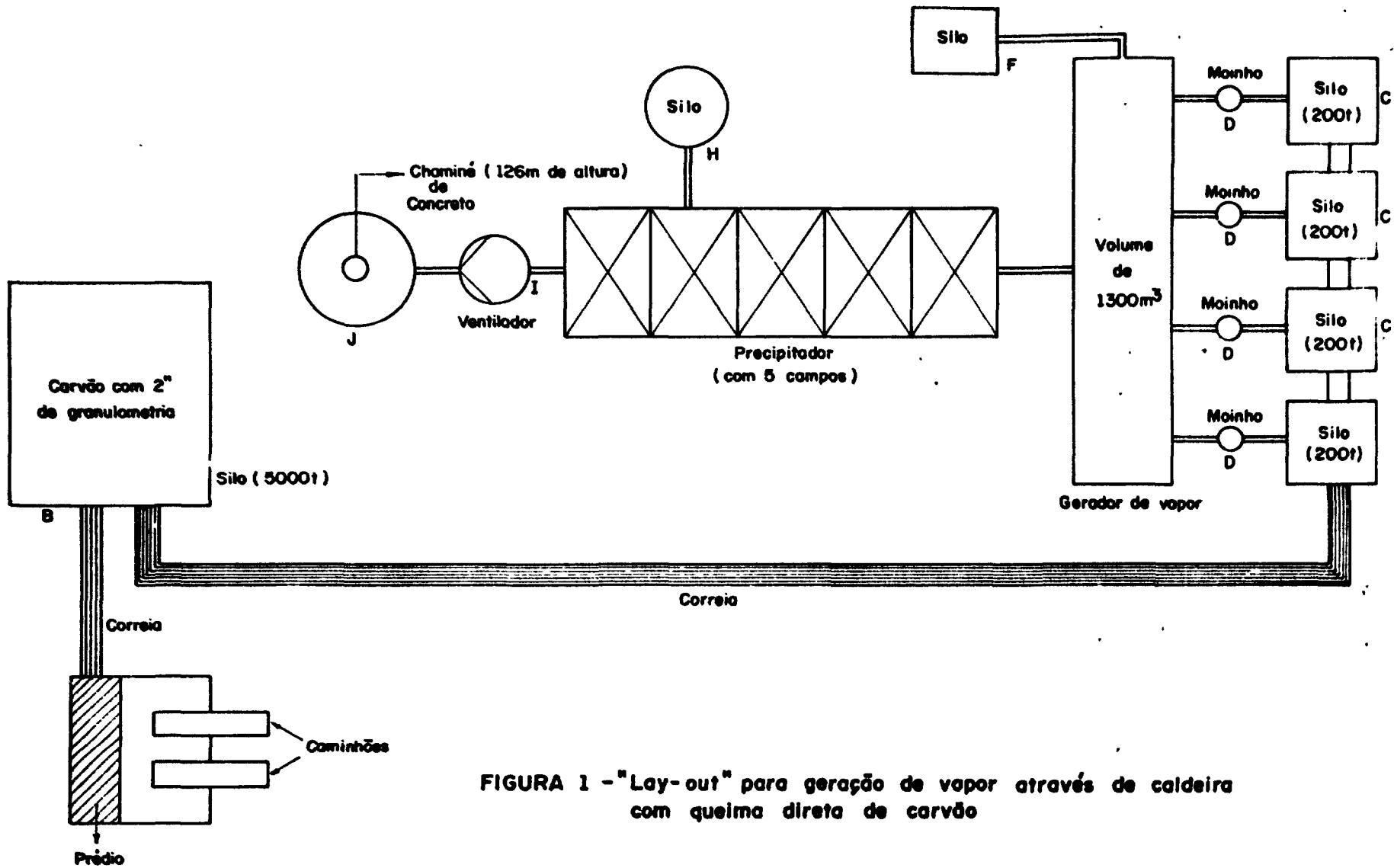


FIGURA 1 - "Lay-out" para geração de vapor através de caldeira com queima direta de carvão

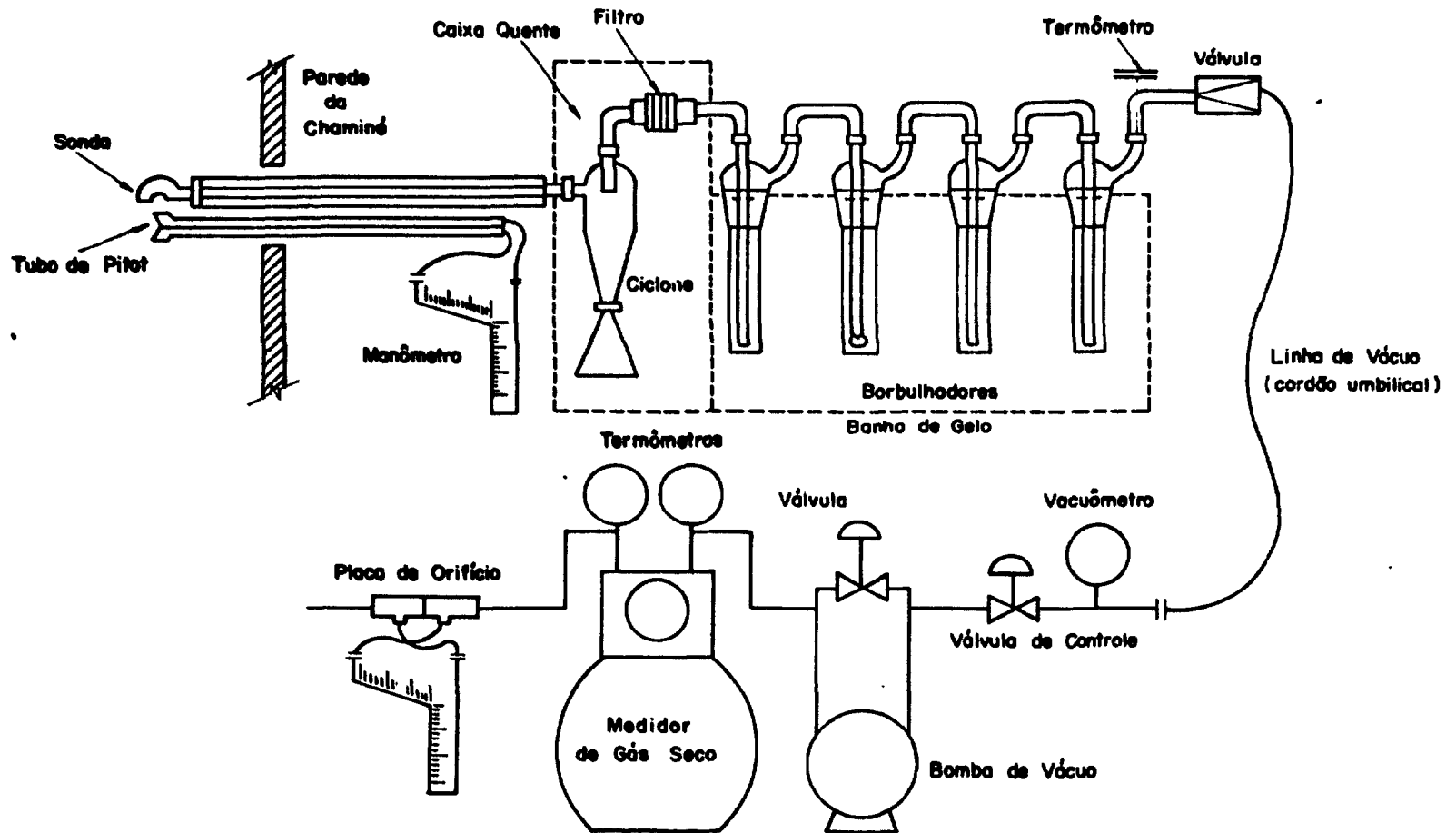


FIGURA 2 - EQUIPAMENTO DE AMOSTRAGEM