

ESTUDOS DA CONCENTRAÇÃO E DA MOBILIDADE DOS ELEMENTOS METÁLICOS NAS CINZAS DA USINA TERMOELÉTRICA DE CANDIOTA

J.C.D. Sanchez¹, E.C. Teixeira², I.D. Fernandes¹, M.H.D. Pestana², R.P. Machado³

1. Fundação de Ciência e Tecnologia, Porto Alegre, RS
2. Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Porto Alegre, RS
3. Bolsista de Aperfeiçoamento do CNPq

Recebido em: 08/93. Aprovado para publicação em: 01/94

ABSTRACT

This work consists in the study of metallic elements in different ash fractions from the Candiota coal-fired power plant and in the mobility evaluation of the elements contained in these residues. Metals concentrations were determined in bottom ash and fly ash (electrostatic precipitator and chimney) and leaching tests were applied in such fractions. Results showed greater concentrations of Ni, Cr, Zn, Co, Cu and Pb in the finer fractions (fly ash). In the other hand, the dependency of Mn and Fe concentrations on particle size has not been evidenced. The medium pH value and the predominance of metallic elements on the particles surface suggested a certain influence in the mobility of these elements in ash extracts. Except for Cr and Ni, the other elements presented a higher mobility percentage in acid extracts from the chimney ashes, for a 24 hours leaching time.

RESUMO

Este trabalho consiste em estudar os elementos metálicos nas diferentes frações de cinzas da Usina Termoelétrica de Candiota e avaliar a mobilidade dos elementos contidos nestes resíduos. Foram determinadas as concentrações de elementos metálicos nas cinzas de fundo e nas cinzas volantes (precipitador eletrostático e chaminé) e foram aplicados testes de lixiviação nestas frações. Os resultados mostraram maior concentração do Ni, Cr, Zn, Co, Cu e Pb nas frações mais finas (cinzas volantes). Por outro lado, não ficou evidenciado a dependência das concentrações dos elementos Mn e Fe com o tamanho da partícula. O pH do meio e a predominância dos elementos metálicos na superfície da partícula evidenciaram certa influência na mobilidade desses metais em extratos de cinzas. Exceto o Cr e o Ni, os demais elementos apresentaram um percentual mais elevado de mobilidade em extratos ácidos de cinzas volantes da chaminé, para um tempo de 24 horas de lixiviação.

INTRODUÇÃO

Estudos desenvolvidos sobre impacto ambiental de termoelétricas a carvão em vários países (Coles et al., 1979; Smith, 1987; Sanchez, 1987; Pires, 1990; Teixeira et al., 1992a) mostraram que os poluentes emitidos por estas podem acarretar uma contaminação dos meios atmosféricos, aquáticos e terrestres, se não forem tomadas as precauções necessárias.

Os elementos metálicos (Ni, Cr, Cd, Co, Pb, Nd, etc.) presentes no carvão não se distribuem igualmente nos sub-produtos da combustão do carvão (cinzas volantes e cinzas de fundo). Geralmente, estes elementos concentram-se, preferencialmente, na superfície das partículas mais finas devido ao mecanismo de volatilização-condensação (Natusch et al., 1974; Davison et al., 1974) e a alta energia superficial destas partículas (Adam, 1986). Vários trabalhos (Coles et al., 1979; Smith, 1987; Teixeira et al., 1992a) sobre a concentração de elementos metálicos estão baseados no mecanismo de volatilização-condensação, os quais propõem classificações dos elementos de acordo com sua distribuição nas cinzas. Os elementos metálicos podem ser classifi-

cados no mesmo grupo ou em grupos distintos pelos diferentes autores. Isto ocorre, provavelmente, pelas diferentes associações geoquímicas destes elementos nos carvões estudados, bem como pela diferença das condições de combustão. Segundo alguns autores (Smith, 1987; Pires, 1990; Davison et al., 1974; Pires & Teixeira, 1992; Palmer & Filby, 1984; Teixeira et al., 1992b), os elementos associados às frações orgânica e sulfeto volatilizam durante a combustão do carvão, enquanto que, para os elementos associados aos minerais não sulfetos, este mecanismo provavelmente não ocorre.

A concentração preferencial dos elementos metálicos nas partículas mais finas torna-se agravante à medida que a eficiência de coleta dos equipamentos de controle diminui para estas partículas. As de tamanho respiráveis (<10 um) permanecem longo tempo na atmosfera, podem ser transportadas a centenas de quilômetros da fonte emissora e capturadas pelos alvéolos pulmonares.

Por outro lado, as cinzas, quando expostas a meio aquoso, podem solubilizar os

metais nelas contidos e alcançar concentrações elevadas, comprometendo a vida aquática e os recursos hídricos, tornando-os impróprios para diversos usos.

Natusch et al. (1975) estabeleceram uma relação entre a solubilidade do elemento e seu enriquecimento na superfície da partícula. Seus resultados mostraram que os elementos que predominavam na superfície da partícula (Co, Cd, Pb, Ni, Cu, etc.) apresentavam maior solubilidade em meio aquoso.

Theis & Wirth (1977) sugerem que a liberação dos metais das cinzas volantes em meio aquoso provém de um fenômeno de desorção. Outrossim, estes autores e outros (Dreesen et al., 1977) têm mostrado que esta mobilidade depende da natureza das cinzas. Certos tipos de cinzas volantes produzem pH ácidos em contato com a água, enquanto que outros resultam em um pH alcalino. Alguns pesquisadores (Theis & Wirth, 1977; Dreesen et al., 1977; Chu et al., 1978; Roy et al., 1981; Teixeira et al., 1992c) têm mostrado que o número de elementos metálicos solubilizados e sua concentração tende a aumentar com o decréscimo do pH. Chu et al. (1978) e Roy et al. (1981) postulam que o pH das cinzas depende da composição química desta, mais precisamente da razão entre Fe e Ca ou da razão entre SO_4^{2-} e Ca na superfície da partícula de cinzas.

No Rio Grande do Sul, alguns estudos sobre as emissões da Usina Termoelétrica de Candiota foram realizados. Dentre estes, pode-se citar as estimativas de emissões de material particulado na Usina de Candiota (Fiedler & Solari, 1988). Entretanto, novos trabalhos deverão ser realizados, tendo em vista que o equipamento de controle de material particulado (precipitador eletrostático) apresenta, hoje, uma maior eficiência (99,2%), se comparado com o valor médio anterior (92,5%).

Trabalhos (Fiedler et al., 1990; Martins & Zanella, 1990; Moraes Flores, 1990) realizados sobre a qualidade das águas na região de Candiota evidenciaram uma influência das atividades de mineração e dos resíduos da combustão sobre o sistema hídrico.

Embora existam alguns estudos referentes à poluição atmosférica e aquática na região de Candiota, os resultados obtidos ainda não são suficientes para avaliar o grau de contaminação da região.

Com a finalidade de subsidiar o Órgão

Ambiental do Rio Grande do Sul (FEPAM) e a Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE) na realização do diagnóstico ambiental da área de mineração e de queima de carvão na região de Candiota, efetuou-se um estudo dos elementos metálicos associados ao material particulado e da mobilidade potencial desses elementos no meio aquático, a partir de amostras de cinzas.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem

A Usina Termoelétrica de Candiota (UTPM) situa-se no Rio Grande do Sul, na região de Candiota, Município de Bagé a 50 km da fronteira com o Uruguai. Esta usina é constituída pela fase A (126 MW) e pela fase B (320 MW), onde são queimados cerca de 4.143 t/dia de carvão.

As cinzas estudadas provém desta usina, a saber: cinzas de fundo, cinzas volantes (precipitador eletrostático) e cinzas volantes emitidas pela chaminé. Esta última foi coletada pela chaminé isocineticamente, através de um amostrador similar ao ANDERSEN/RAC (PRAMEQ-PROJEL), pertencente à Companhia Estadual de Energia Elétrica. Todas as amostras coletadas pela CEEE foram trazidas ao laboratório da Fundação de Ciência e Tecnologia, onde foi feito o quarteamento e a preparação das amostras para análises físico-químicas.

Metodologia

A composição química das cinzas, elementos maiores, foi determinada por Fluorescência de Raios X. As amostras foram fundidas a 1.100°C com tetraborato de lítio, na seguinte proporção: 0,65 g de cinzas: 6,5 g de fundente: 0,20 g de óxido de lantânio.

Para os testes de pH, foram empregados os métodos descritos nos Boletins Técnicos nº 05 (Tedesco et al., 1985) e nº 07 (Vettori, 1969), nos quais são utilizadas as proporções de 1 g de cinzas: 1 ml de água e 1 g de cinzas: 2,5 ml de água, respectivamente. Além das concentrações de sólidos recomendadas por estes métodos, o pH foi medido empregando-se outras diluições a saber: 1 g de cinzas: 16 ml de água (Norma ABNT 10.005); 1 g de cinzas: 32 ml de água e 1 g de cinzas: 50 ml de água. Foi estudado, ainda, o pH das cinzas, em

função do tempo, nas concentrações referidas de sólidos, trocando-se a água a cada 24 horas, para melhor simular as condições de campo.

Para os testes de lixiviação foram empregados a norma da ABNT NBR 10.005, cujo método consiste em extrair o produto com água deionizada na proporção de 1 g: 16 ml, aproximadamente a pH 5, corrigindo, quando necessário, com ácido acético (0,1 N). Nas amostras estudadas, só foi corrigido o pH do extrato das cinzas de fundo, pois os extratos das cinzas volantes apresentavam-se ácidos, não sendo, segundo a norma, necessário corrigir este parâmetro.

As soluções obtidas do lixiviado foram separadas por filtração com membrana de éster celulose 0,45 μm . Para a determinação das concentrações totais de elementos metálicos, as amostras de cinzas foram calcinadas a 450°C até a eliminação total da matéria carbonosa, sendo posteriormente atacadas com HClO_4/HF . A determinação dos elementos metálicos (Ni, Cr, Cu, Pb, Co, Mn, Zn, Fe), nas frações obtidas no lixiviado e nos ataques totais das amostras de cinzas estudadas, foi realizada por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama, no Laboratório de Geoquímica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Concentração de elementos metálicos nas frações de cinzas

A concentração dos elementos metálicos (Ni, Cr, Fe, Mn, Zn, Cu, Co e Pb), nas frações de cinzas estudadas, é mostrada na Figura 1. Observa-se um enriquecimento dos elementos traço nas cinzas volantes que são emitidas pela chaminé. O Ni e o Cr apresentaram uma distribuição similar de concentração para as três cinzas estudadas. Apesar do caráter litofílico do Cr, a sua dependência de concentração com o tamanho de partícula pode ser atribuída à associação deste elemento com a matéria orgânica (Raask, 1985). Por outro lado, a mobilidade do Ni na combustão do carvão pode ser explicada pelo seu caráter calcófilo. A presença de sulfetos de Ni, na forma de milerita em carvões, foi reportada por Raask (1985). O enriquecimento do Ni e do Cr nas partículas mais finas das cinzas tem sido evidenciado por diversos autores, que

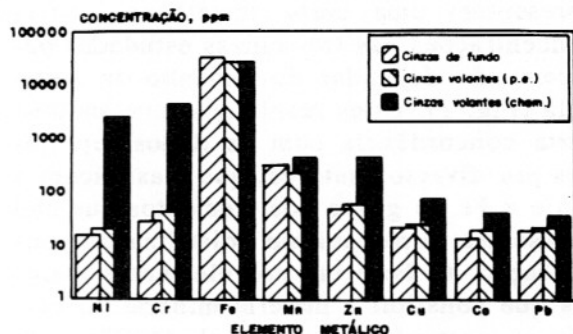


Figura 1 - Concentração dos elementos metálicos nas frações de cinzas da Usina Termoeletrica de Candiota. p.e.: precipitador eletrostático; cham.: chaminé.

os classificam no grupo dos elementos que são volatilizados e condensados na superfície das partículas (Smith, 1987; Teixeira et al., 1992a).

Os elementos Pb, Cu, Zn e Co apresentam semelhante evolução de comportamento de concentração em relação ao tamanho de partículas. Estes resultados confirmam dados de literatura (Raask, 1985) que indicam a presença destes elementos associados a sulfetos, sendo classificados como elementos calcófilos. As ocorrências de galena, de calcopirita e de esfarelita têm sido identificadas em vários carvões (Coles et al., 1979; Raask, 1985). O enriquecimento moderado do Cu e do Zn nas partículas mais finas (cinzas volantes-chaminé) pode ser explicado pela sua condensação preferencial na superfície de determinadas partículas, provavelmente, de maior densidade (Furuya et al., 1987). Entretanto, o enriquecimento moderado do Pb nas partículas mais finas deve-se, provavelmente, a uma associação parcial deste elemento à fração inorgânica não volátil (aluminossilicato, etc.) no carvão. Este enriquecimento parece não estar de acordo com a maioria dos autores (Coles et al., 1979; Smith, 1987), pois estes classificam o Pb no grupo dos elementos mais voláteis. Entretanto, Teixeira et al. (1992a) classificaram o Pb no grupo de elementos de comportamento intermediário, baixa volatilidade. Quanto ao Co, reporta-se sua presença na fração mineral sulfetos e não sulfetos (Coles et al., 1979), o que pode explicar, em parte, sua baixa mobilidade na combustão do carvão de Candiota.

Os comportamentos do Mn e do Fe

apresentam uma certa semelhança, cujas concentrações nas três cinzas estudadas parecem não depender do tamanho da partícula (Fig. 1). Estes resultados revelam uma certa concordância com os dados reportados por diversos autores, que classificam o Mn e o Fe no grupo dos elementos que não apresentam o mecanismo volatilização-condensação. O Fe é um dos elementos maiores que constitui a matéria mineral do carvão, e, segundo Furuya et al. (1987), este elemento e o Mn dependem da densidade e não do tamanho da partícula. O Mn e o Fe encontram-se freqüentemente associados aos minerais carbonatos (Raask, 1985; Furuya et al., 1987), que são termicamente decompostos na combustão do carvão. A presença de Mn em minerais carbonatos foi, também, evidenciada em carvões sul brasileiros por Sanchez et al. (1985).

Lixiviação das cinzas

Os resultados de pH nas diferentes frações de cinzas da combustão de carvão encontram-se na Tabela 1. Observa-se um pH ácido para as cinzas volantes (do precipitador eletrostático e da chaminé), o que pode ser explicado pelo contato destas com óxidos ácidos nos gases de combustão. Por outro lado, esperava-se que o pH das cinzas pesadas fosse mais elevado, já que diversos estudos referentes às cinzas provenientes da combustão evidenciaram um caráter altamente alcalino (Sanchez, 1987; Fiedler & Solari, 1988; Teixeira et al., 1992c). A alcalinidade das cinzas pesadas e a acidez das cinzas volantes podem ser

Tabela 1 – pH das cinzas da Usina Termoeletrica de Candiota.

Resíduos da UT Candiota	pH
Cinzas volantes (chaminé)	3,9
Cinzas volantes (precipitador eletrostático)	4,9-4,0
Cinzas pesadas	7,8-7,6

melhor evidenciadas pela composição química das cinzas (Tabela 2). A percentagem mais elevada de CaO nas cinzas de fundo pode explicar a alcalinidade deste resíduo em meio aquoso, sendo este óxido, geralmente, o principal responsável pelo pH básico das cinzas (Theis & Wirth, 1977; Talbot et al., 1978; Roy & Griffin, 1984). Além disso, a hidrólise de outros óxidos e de certos minerais tem sido reportada por diversos autores (Talbot et al., 1978; Roy & Griffin, 1984; Sanchez, 1987) como contribuintes do pH elevado em extrato de cinzas.

Os resultados obtidos na variação do pH em função do tempo, com troca de água a cada 24 horas, para diferentes concentrações de sólidos são apresentados na Figura 2. Observa-se que o pH das cinzas pesadas e volantes, empregando-se os métodos descritos nos Boletins Técnicos nº 05 (Tedesco et al., 1985) e nº 07 (Vettori, 1969), praticamente, não apresentou variação, durante 20 dias. Isto deve-se, provavelmente, a uma saturação de íons em solução, pro-

Tabela 2 – Composição química das cinzas da Usina Termoeletrica de Candiota.

Elementos maiores %	Cinzas volantes (precipitador eletrostático)	Cinzas pesadas
SiO ₂	66,78	66,94
Al ₂ O ₃	17,12	16,63
Fe ₂ O ₃	5,50	5,70
CaO	0,47	1,12
MgO	0,51	0,72
Na ₂ O	0,31	0,30
K ₂ O	1,93	1,87

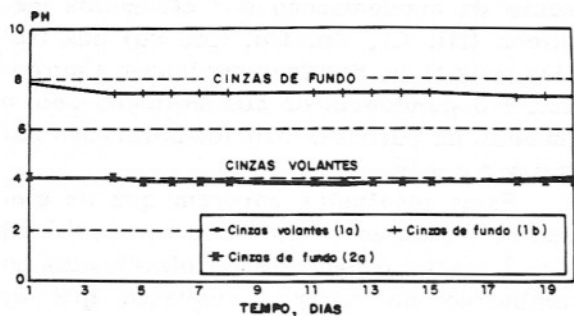


Figura 2 - Curvas de pH em função do tempo para diferentes concentrações de cinzas. 1a e 1b: 1 g de cinzas: 2,5 ml de água; 2a: 1 g de cinzas: 1 ml de água; cinzas volantes: precipitador eletrostático.

vocada pela alta concentração de sólidos recomendada por estes métodos (1 g de cinzas: 2,5 ml de água e 1 g de cinzas: 1 ml de água). Por outro lado, os resultados obtidos de pH, empregando-se outras concentrações de sólidos como 1 g de cinzas: 16 ml de água (norma ABNT 10.005); 1 g de cinzas: 32 ml de água; 1 g de cinzas: 50 ml de água, apresentaram variações de pH ao longo do tempo (Fig. 3). Estas variações nas condições do experimento, com troca de água a cada 24 horas, foi de 4,9 a 6,5 para as cinzas volantes (precipitador eletrostático), e de 7,8 a 6,0 para as cinzas de fundo em 24 dias. Entretanto, não houve, praticamente, variação de pH entre as diferentes concentrações de sólidos (1 g de cinzas: 16 ml de água; 1 g de cinzas: 32 ml de água; 1 g de cinzas: 50 ml de água) empregadas nos testes de medição de pH. O aumento do pH para as cinzas volantes (precipitador eletrostático) e a diminuição deste parâmetro para as cinzas pesadas foram os mesmos para as três concentrações estudadas. O decréscimo e o acréscimo do pH com o tempo em extratos de cinzas alcalinos e ácidos, respectivamente, têm sido reportados por vários autores (Roy & Griffin, 1984; Sanchez et al., 1985).

A partir dos resultados de pH, sugere-se que a concentração de sólidos 1 g de cinzas: 16 ml de água seja a mais recomendada para a medição deste parâmetro em cinzas, sendo esta a proporção empregada pela norma ABNT 10.005.

A presença dos elementos metálicos na superfície das partículas e o pH do meio têm sido sugeridos por diversos autores

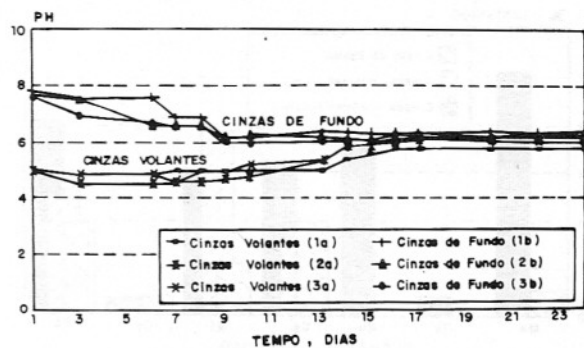


Figura 3 - Curvas de pH em função do tempo para diferentes concentrações de cinzas. 1a e 1b: 1 g de cinzas: 16 ml de água; 2a e 2b: 1 g de cinzas: 32 ml de água; 3a e 3b: 1 g de cinzas: 50 ml de água; cinzas volantes: precipitador eletrostático.

como fatores que influenciam na mobilidade dos elementos metálicos em extratos de cinzas. Estes serão evidenciados na discussão dos resultados de lixiviação de elementos metálicos das cinzas, mostrados a seguir.

Os percentuais de elementos metálicos lixiviados das cinzas são mostrados na Figura 4. Verifica-se que estes elementos apresentam de moderada a baixa mobilidade em extratos ácidos de cinzas (0,6 a <12%). Os elementos Cu, Co e Pb apresentaram maior mobilidade em extratos ácidos de cinzas volantes da chaminé e, isto pode ser explicado, em parte, pelo pH mais ácido destas cinzas (pH = 3,9). A mobilidade do Cu, Co e Pb em extratos ácidos de cinzas tem sido reportada por outros autores. Dreesen et al. (1977) mostraram que o percentual de lixiviação do Cu em meio fortemente ácido não ultrapassava 10%. Além do Cu, este percentual de lixiviação foi também verificado para o Co, por Teixeira et al. (1992c), e para o Pb, por Eary et al. (1990), em extratos ácidos de cinzas.

Por outro lado, esperava-se maior mobilidade do Ni em extratos ácidos de cinzas, tendo em vista o enriquecimento deste elemento nas cinzas volantes da chaminé. Isto pode ser explicado pelo tempo de lixiviação (24 horas) não ser suficiente para a solubilização do Ni. Certos elementos alcançam maior concentração nos extratos de cinzas após 24 horas de lixiviação (Roy et al., 1983).

Entre os elementos estudados, o Cr foi

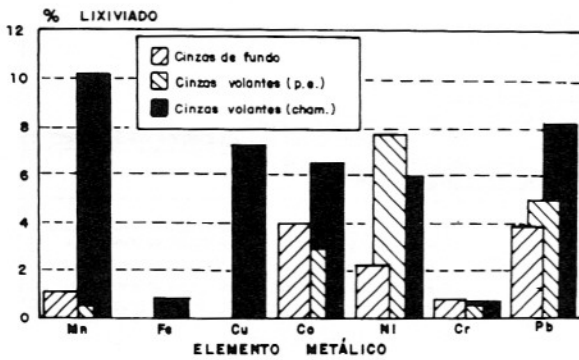


Figura 4 - Percentual dos elementos metálicos lixiviados das cinzas da Usina Termoeletrica de Candiota. p.e.: precipitador eletrostático; cham.: chaminé.

um dos que apresentou menor mobilidade (<1%) em extratos ácidos de cinzas. A mobilidade do Cr em extratos ácidos e básicos tem sido evidenciada por diversos autores. Dreesen et al. (1977) e Teixeira et al. (1992c) mostraram baixa mobilidade (ao redor de 3%) e moderada mobilidade (10-30%), respectivamente, em extratos ácidos de cinzas. Entretanto, maior mobilidade do Cr em extrato básico de cinzas foi reportada, também, por Teixeira et al. (1992c).

O Mn foi o elemento de maior mobilidade (em torno de 10%) enquanto que o Fe, como o Cr, mostrou um percentual de lixiviação menor que 1% em extratos ácidos de cinzas volantes.

Além do pH exercer influência na mobilidade dos elementos metálicos estudados (Cu, Co, Pb, Ni, Cr) em extratos de cinzas, esta pode ser, também, explicada pela possível presença desses elementos na superfície da partícula na forma de óxidos e sais solúveis (Eary et al., 1990). A presença destes elementos na superfície da partícula deve-se, provavelmente, ao mecanismo volatilização-condensação na combustão do carvão. Entretanto, este mecanismo parece não ocorrer para o Mn e Fe. A mobilidade do Mn em extratos de cinzas volantes pode ser explicada pela sua presença na forma de óxidos, formados, provavelmente, após a decomposição dos minerais carbonatos (Furuya et al., 1987; Eary et al., 1990).

CONCLUSÕES

O estudo das cinzas da Usina Termoeletrica de Candiota mostrou um au-

mento da concentração dos elementos metálicos (Ni, Cr, Zn, Cu, Co, Pb) nas frações mais finas de cinzas volantes. Outrosim, a dependência de concentração com o tamanho de partícula não foi observada para o Mn e o Fe.

Estes resultados sugerem que os elementos associados aos minerais sulfetos e/ou à fração orgânica são volatilizados na combustão do carvão, enquanto que os elementos não voláteis parecem estar associados à fração não sulfeto (aluminossilicatos, etc.).

Os testes de pH de cinzas, que simulam as condições destas no solo, não apresentaram resultados com variações significativas do pH, num período de 24 dias.

Além do pH exercer influência na mobilidade dos elementos metálicos, o fato de Pb, Cu, Co, Ni e Cr estarem enriquecidos nas superfícies das partículas, também contribui para a solubilização destes metais nos extratos de cinzas.

A mobilidade dos elementos metálicos estudados, em extratos ácidos de cinzas, através de testes de lixiviação durante 24 horas, atingiu um máximo de aproximadamente 10% em relação à concentração total destes elementos nas cinzas. O Mn foi o mais móvel, seguido do Pb, Ni, Cu, Co, Fe, Cr, em extratos ácidos de cinzas volantes.

Devido ao enriquecimento dos elementos metálicos na superfície das partículas mais finas (<10 µm) e a toxicidade de certos elementos, recomenda-se que as usinas termoeletricas adotem equipamentos eficientes de coleta de material particulado.

Além da mobilidade dos elementos metálicos depender da composição e do pH das cinzas, o tempo de contato do resíduo com o extrator parece exercer, também, influência na lixiviação destes metais.

Estudos da mobilidade dos elementos metálicos em função do tempo de lixiviação deverão ser realizados para melhor avaliar o potencial de contaminação que uma cinza específica pode acarretar na água e no solo, quando da sua disposição no ambiente.

AGRADECIMENTOS

À Companhia Estadual de Energia Elétrica (CEEE), pelo apoio à realização do trabalho e pelo fornecimento das amostras de cinzas. Agradecimentos especiais ao Centro de Pesquisas em Geoquímica da UFRGS, pelas análises de metais realizadas, no laboratório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAM, N.K. (1986) The physics and chemistry of surfaces. N.Y., Dover.
- CHU, T.Y.J.; RUANE, R.J.; KRENKEL, P.A. (1978) Characterization and reuse of ash ponds effluents in coal-fired power plants. *J. Water Pollution Control Federation*, **50**: 2494-2504.
- COLES, D.H.; RAGAINI, R.C.; ONDOV, J.M.; FISCHER, G.L.; SILBERMAN, D.; PRENTICE, B.A. (1979) Chemical studies of stack fly ash from a coal fired power plants. *Environ. Sci. Technol.*, **13**(4): 455-459.
- DAVISON, R.S.; NATUSCH, D.F.S.; WALLACE, J.R.; EVANS, C.A. (1974) Trace elements in fly ash; dependence of concentration on particle size. *Environ. Sci. Technol.*, **8**(13): 1107-1113.
- DREESEN, D.R.; GLADNEY, E.S.; OWENS, J.W.; PERKINS, B.L.; WIENKE, C.L.; WANGEN, L.E. (1977) Comparison of levels of trace elements extracted from fly ash and levels found in effluent water from coal fire plants. *Environ. Sci. Technol.*, **11**(10): 1017-1019.
- EARY, L.E.; RAI, D.; MATTIGOT, S.V.; AINSWORTH, C.C. (1990) Geochemical factors controlling the mobilization of inorganic constituents from fossil fuel combustion residues: II. Review of the minor elements. *J. Environment Quality*, **19**: 202-214.
- FIEDLER, H.D. & SOLARI, J.A. (1988) Caracterização do impacto ambiental da Mina de Candiota sobre as águas superficiais da região. In: 13º Encontro de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, São Paulo, Proceedings, 483-498.
- FIEDLER, H.D.; MARTINS, A.F.; SOLARI, J. (1990) Meio ambiente e complexos carboelétricos: o caso de Candiota. *Ciência Hoje*, **12**(68): 40-45.
- FURUYA, K.; MIYAJIMA, Y.; CHIBA, T.; KIKUCHI, T. (1987) Elemental characterization of particle size-density separated coal fly ash by spectrophotometry, inductively coupled plasma emission spectrometry and scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray analysis. *Environ. Sci. Technol.*, **21**(9): 898-903.
- MARTINS, A.F. & ZANELLA, R. (1990) Estudo analítico-ambiental na região carboenergética de Candiota, Bagé (RS). *Ciência e Cultura*, **42**(3/4): 264-270.
- MORAES FLORES, E.M. (1990) Utilização de amostras ambientais das regiões de Candiota e de Charqueadas (RS) como bioindicadores de poluição. Dissertação de Mestrado, PPQ/UFSM.
- NATUSCH, D.F.S.; WALLACE, J.R.; EVANS, C.A. (1974) Toxic trace elements preferential concentration in respirable particles. *Science*, **183**: 202-204.
- NATUSCH, D.F.S.; BAUER, C.F.; MATUSIEWICZ, H.; EVANS, C.A.; BAKER, J.; LOU, A.; LINTON, R.W.; HOPKE, P.K. (1975) Characterization of trace elements in fly ash. In: International Conference on Heavy Metals in the Environments, Toronto, Proceedings, **2**(2): 553-575.
- PALMER, C.A. & FILBY, R.H. (1984) Distribution of trace elements in coal from the Powhatan No. 6 mine, Ohio. *Fuel*, **63**: 318-328.
- PIRES, M. (1990) Caracterização e modelamento das emissões atmosféricas da Usina Termoeletrica Jacuf I. Dissertação de Mestrado, PPGEMM/UFRGS.
- PIRES, M. & TEIXEIRA, E.C. (1992) Geochemical distribution of trace elements in Leão coal, Brazil. *Fuel*, **71**: 1093-1096.
- RAASK, E. (1985) The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **5**: 1-29.
- ROY, R.W.; THIERY, R.G.; SCHULLER, R.M.; SULOWAY, J.J. (1981) Coal fly ash. A review of the literature and proposed classification systems with emphasis on environmental impacts. Illinois State Geological Survey (Environ. Geology Notes, 96), 69p.
- ROY, W.R. & GRIFFIN, R.A. (1984) Illinois basin coal fly ashes. Equilibria relationship and qualitative modelling of ash-water reactions. *Environ. Sci. Technol.* **18**(10): 739-742.
- ROY, W.R.; DICKERSON, D.R.; SCHULLER, R.S.; GRIFFIN, R.A. (1983) Chemical and toxicological properties of coal fly ash. Illinois State Geological Survey (Environ. Geology Notes 105), 70p.
- SANCHEZ, J.C.D. (1987) Emissão de elementos-traço provenientes da combustão de carvão em caldeira de grande porte. Dissertação de Mestrado, PPGEMM/UFRGS.
- SANCHEZ, J.C.D.; PINTAÚDE, D.A.; FLORES, A. (1985) Contribuição ao estudo da matéria mineral nos carvões da jazida carbonífera de Charqueadas, RS. *Acta Geológica Leopoldensia*, **21**, Ano IX, 103-120.
- SMITH, I.M. (1987) Trace elements from coal combustion emissions IEA CR/01, London. IEA Coal Research, 87p.
- TALBOT, R.W.; ANDERSEN, M.A.; ANDREN, A.W. (1978) Qualitative model of heterogeneous equilibria in a fly ash ponds. *Environ. Sci. Technol.*, **12**(9): 1056-1062.
- TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHNEN, H. (1985) Análises de solos, plantas e outros materiais. Boletim Técnico nº 5, Faculdade de Agronomia/UFRGS, Porto Ale-

- gre.
- TEIXEIRA, C.E.; SAMAMA, J.; BRUN, A. (1992a) Study of the concentration of trace elements in fly-ash resulting from coal combustion. *Environ. Technol.*, **13**(10): 995-1000.
- TEIXEIRA, E.C.; PESTANA, M.H.D.; FERNANDES, I.; SANCHEZ, J. (1992b) Geochemical speciation study using different sequential extraction schemes applied to a Brazilian coal. In: 2nd International Congress Energy, Environment and Technological Innovation, Roma, Proceedings, **2**: 139-144.
- TEIXEIRA, E.C.; SAMAMA, J.; BRUN, A. (1992c) Study of different leaching methods of metallic elements from coal fly ash. *Environ. Technol.*, **13**(12): 1187-1192.
- THEIS, T.L. & WIRTH, L. (1977) Sortive behavior of trace metals on fly ash in aqueous systems. *Environ. Sci. Technol.* **11**(12): 1096-1100.
- VETTORI, L. (1969) Métodos de análises de solos. Boletim Técnico nº 7, Ministério da Agricultura, RJ, 24p.