

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Desenvolvimento de Métodos Analíticos para a
Caracterização dos Carvões Brasileiros e suas Cinzas

Mestranda: Fernanda dos Santos Depoi
Químico Industrial

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para
a obtenção do título de Mestre em Química.

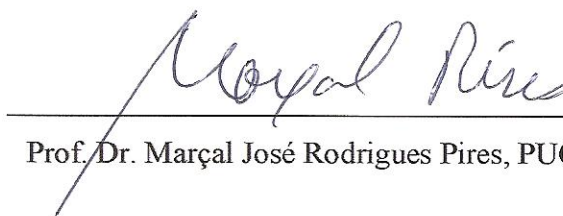
Porto Alegre, 31 de Julho de 2007.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Março de 2006) e (Julho de 2007), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon e Co-orientação do Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

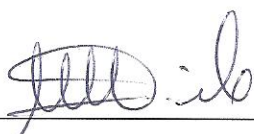
Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Celso Camilo Moro, UFRGS



Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires, PUC



Prof^a. Dr^a. Márcia Messias da Silva, UFRGS



Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon, UFRGS

Orientadora



Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth, UFRGS

Co-orientador



Fernanda dos Santos Depoi

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA DOS SANTOS DEPOI

Dissertação apresentada como requisito parcial
para a obtenção do título de Mestre em Química.

Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon

Orientadora

Prof. Dr. Wolfgang Dieter Kalkreuth

Co-orientador

Porto Alegre, Julho de 2007.

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério, é esta emoção a fundamental que está na raiz de toda a ciência e de toda a arte.”

Albert Einstein

Dedico este trabalho a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a sua realização, e em especial a minha mãe Elsa pelo seu exemplo de perseverança, carinho, atenção e apoio.

AGRADECIMENTOS

À Profª. Dirce Pozebon pela orientação, compreensão, amizade e grande empenho para que todos os nossos planos fossem concretizados.

Ao Prof. Wolfgang Kalkreuth pela co-orientação e possibilidade da participação no projeto “Cinzas Volantes” juntamente com o apoio financeiro.

Ao meu marido Fabiano pelo carinho, respeito, amizade e compreensão nos momentos da minha ausência.

Aos meus pais Elsa e Adão e meu irmão Juliano, pelo esforço realizado para que um dia eu conquistasse meus sonhos e chegasse até aqui.

À minha sogra Sueli pelas palavras de incentivo.

Às minhas amigas Kelen Silveira e Manuela Leal, pela confiança em mim depositada e em especial a amiga que conquistei nesta jornada Fabrina Bentlin pelo seu apoio e incentivo nos momentos difíceis.

Aos colegas de laboratório, em especial Eduardo Goldani, Suzana Ferrarini, Kátia Gabriel, Vera Lúcia Atz e Talita Bürguer, pelos diversos auxílios prestados e principalmente, pelo ótimo ambiente de trabalho.

Aos Professores componentes da Comissão Examinadora pelas sugestões para o aprimoramento do trabalho.

Aos alunos e funcionários do Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS pelo preparo inicial das amostras.

Aos professores do Laboratório de Espectrometria Atômica do Departamento de Química da UFSM pelo empréstimo de equipamentos e reagentes.

Ao Núcleo de Apoio Estatístico (NAE), pela confecção dos dendrogramas e esclarecimentos de dúvidas.

A Deus pela oportunidade de evoluir mental e moralmente.

SUMÁRIO	Pg.
LISTA DE FIGURAS -----	ix
LISTA DE TABELAS -----	x
LISTA DE ABREVIATURAS -----	xii
RESUMO -----	xiii
ABSTRACT -----	xv
1. INTRODUÇÃO -----	1
1.1 A IMPORTÂNCIA DO CARVÃO -----	1
1.2 COMPOSIÇÃO BÁSICA DO CARVÃO -----	3
1.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO E SUAS CINZAS -----	4
1.4 APLICAÇÕES DAS CINZAS DE CARVÃO -----	7
1.5 ANÁLISE QUÍMICA DO CARVÃO E SUAS CINZAS -----	8
1.5.1 Técnicas de Medição -----	8
1.5.2 Métodos de Preparo de Amostra -----	10
1.6 TRATAMENTO DOS DADOS OBTIDOS -----	14
2. OBJETIVOS -----	16
3. PARTE EXPERIMENTAL -----	17
3.1 INSTRUMENTAÇÃO -----	17
3.2 REAGENTES, GASES, MATERIAIS E SOLUÇÕES -----	19
3.3 LIMPEZA DO MATERIAL -----	21
3.4 AMOSTRAS -----	22
3.5 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS -----	22
3.5.1 Decomposição das amostras -----	23
3.5.2 Extração do mercúrio -----	24
3.5.3 Preparação da pastilha vítrea -----	24
3.5.4 Extração com água dos elementos nas amostras de cinzas (testes de lixiviação) -----	25
3.5.5 Análise imediata -----	25
3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA -----	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	28
4.1 VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS -----	28

4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS	30
4.2.1 Concentração Total dos Elementos	30
4.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	39
4.3.1 Análise de Correlação Linear	44
4.4 ENRIQUECIMENTO DOS ELEMENTOS NA CINZA DE CARVÃO	45
4.5 EXTRAÇÃO COM ÁGUA	49
5. CONCLUSÕES	55
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
7. ANEXOS	61

LISTA DE FIGURAS	Pg.
Figura 1. Localização geográfica das jazidas de carvão na Região Sul do Brasil. Adaptada de <i>Carvão: o combustível de ontem</i> . ⁸	2
Figura 2. Arranjo do sistema usado para a determinação de Hg.....	19
Figura 3. Dendrograma das concentrações dos elementos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico para amostras de carvão	41
Figura 4. Dendrograma das concentrações dos elementos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico para amostras de cinza pesada	42
Figura 5. Dendrograma das concentrações dos elementos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico para amostras de cinza leve	43
Figura 6. Enriquecimento dos elementos majoritários (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si e Ti) nas cinzas leve e pesada.....	46
Figura 7. Enriquecimento dos elementos traço e minoritários (Ag, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, U, V, Y, Zn e Zr) nas cinzas leve e pesada.....	48
Figura 8. Comparação entre as médias das concentrações obtidas para as amostras de cinza leve, mediante os diferentes procedimentos.....	50
Figura 9. Comparação entre as médias das concentrações obtidas para as amostras de cinza pesada, mediante os diferentes procedimentos.....	52

LISTA DE TABELAS	Pg.
Tabela I. Distribuição das Reservas Brasileiras de Carvão, no ano de 2005 em milhões de toneladas.....	3
Tabela II. Intervalo de concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$ de elementos presentes no carvão em geral, Brasil, USA e Austrália. <i>Adaptada de Pires e Querol</i> ¹⁶	6
Tabela III. Aplicações de diferentes técnicas de medição e métodos de preparo da amostra para a determinação de elementos majoritários, traço e minoritários em carvão e cinza de carvão.....	13
Tabela IV. Condições de operação do espectrômetro de ICP-MS.....	17
Tabela V. Condições de operação do espectrômetro de XRF.....	18
Tabela VI. Condições de operação do espectrômetro de ICP OES.....	18
Tabela VII. Soluções estoque e de calibração para a determinação dos elementos por ICP-MS, ICP OES e CV AAS.....	20
Tabela VIII. Amostras de carvão, cinza leve e cinza pesada e suas respectivas procedências.....	22
Tabela IX. Concentrações dos elementos determinadas mediante os diferentes métodos de decomposição das amostras de cinza.....	29
Tabela X. Valores mínimos (mín), máximos (máx), médios (méd) e desvios padrão (s) das concentrações dos elementos minoritários e traço determinados nas amostras de cinza leve.....	32
Tabela XI. Valores mínimos (mín), máximos (máx), médios (méd) e desvios padrão (s) das concentrações dos elementos minoritários e traço determinados nas amostras de cinza pesada.....	33
Tabela XII. Valores mínimos (mín), máximos (máx), médios (méd) e desvios padrão (s) das concentrações dos elementos minoritários e traço determinados nas amostras de carvão.....	35

Tabela XIII. Valores mínimos, máximos, médios e desvios padrão (s) das concentrações dos óxidos dos elementos determinados em amostras de cinza leve, cinza pesada e carvão.....	37
Tabela XIV. Análise imediata das amostras de carvão.....	39
Tabela XV. Correlação linear (r) entre as concentrações dos óxidos dos elementos e os teores de cinza nos carvões provenientes das diferentes unidades.....	45
Tabela XVI. Valores médios e desvios padrão do pH e da condutividade do extrato aquoso das cinzas leve e pesada.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – *American Society For Testing Materials*

CV AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com geração de Vapor Frio, do inglês, *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry*

F AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FIA – Análise por injeção em fluxo, do inglês, *Flow Injection Analysis*

GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite, do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

HG AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidreto, do inglês, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*

ICP-MS – Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP OES – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

LD – Limite de Detecção

m/v – massa por volume

NAA – Análise por Ativação Neutrônica, do inglês, *Neutron Activation Analysis*

NIST – *National Institute of Standard and Technology*

PTFE – politetrafluoroetileno, *Teflon*[®]

rpm – rotações por minuto

SCFE – Extração com Fluido Super - Crítico, do inglês, *Supercritical Fluid Extraction*

SPSS – *Statistical Package of the Social Sciences*

TFM – tetrafluormetoxi

v/v – volume por volume

XRF – Espectrometria de Fluorescência de Raio-X, do inglês, *X-ray Fluorescence Spectrometry*

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos analíticos para a determinação de elementos traço (Ag, As, Au, B, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hg, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, U, V, e Y) e minoritários (Ba, Mn, Zn e Zr) em carvão e cinza de carvão (leve e pesada). Foram analisadas 117 amostras provenientes de minas e usinas termoelétricas - de Figueira, PR; Capivari de Baixo, SC e Candiota, Charqueadas e São Jerônimo, RS - e determinados 42 elementos. Os elementos traço e minoritários, exceto o Hg, foram determinados por ICP-MS (espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado) e os majoritários (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti) por XRF (espectrometria de fluorescência de raios X). O Hg foi determinado por CV AAS (espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio) e o S, também considerado elemento majoritário, por ICP OES (espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado), uma vez que o limite de detecção da XRF é alto para este elemento (em torno de 2 %, m/m).

Diferentes metodologias de decomposição das amostras foram avaliadas para a determinação de elementos traço e minoritários, sendo adotada a que está descrita a seguir. A 0,200 g de amostra contidos em frasco de PTFE foram adicionados 7 mL de HNO₃, 3 mL de HF e 2 mL de H₂O₂. Após 1 h de repouso, o frasco foi fechado com tampa rosca de PTFE e colocado em bloco metálico, que foi aquecido a 200 °C durante 6 horas. A solução obtida da amostra foi deixada esfriar e depois diluída a 50 mL com água. Para as determinações por ICP-MS as soluções das amostras foram ainda diluídas vinte vezes com HNO₃ 10 % (v/v). Nas determinações por ICP OES a solução da amostra foi diluída somente se a concentração do analito era muito alta. Nas determinações realizadas por XRF as amostras foram preparadas na forma de pastilha vítrea, sendo 1,000 g de amostra misturado com 7 g de fundente (Li₂B₄O₇). A mistura foi aquecida em forno mufla por 15 min a 1200 °C e o fundido obtido esfriado e moldado em disco de Pt, para a obtenção da pastilha vítrea.

Para a determinação do Hg, este foi previamente extraído com HNO₃, adicionando-se 4,5 mL do ácido a 0,500 g de amostra e a mistura deixada em repouso durante 24 horas. Após esse período, o volume da suspensão foi elevado a 14 mL (mediante adição de água), a suspensão centrifugada e o Hg determinado no sobrenadante. Foram realizadas ainda extrações com água, de elementos presentes em algumas amostras de cinza, sendo adicionados em frasco de

polipropileno graduado, 40 mL de água e 0,200 g de amostra. A mistura contida no frasco foi agitada mecanicamente por 24 h, após o volume elevado a 50 mL com água e a suspensão centrifugada. Posteriormente, o extrato aquoso foi separado e então adicionados 2 mL de HNO₃. As determinações dos elementos traço e minoritários feitas por ICP-MS, e/ou ICP OES, ou CV AAS. Para a determinação da condutividade e do pH foi realizada nova lixiviação das amostras, sendo pesados 0,800 g de cinza e adicionados 40 mL de água. A solução foi agitada mecanicamente durante 24 horas, com posterior centrifugação, sendo o pH e a condutividade determinados imediatamente no extrato.

Os resultados obtidos mediante decomposição ácida da amostra ou por XRF foram comparados através da análise de “cluster” hierárquico (mediante a utilização do programa *Statistical Package of the Social Sciences* – versão 8), obtendo-se dendrogramas, que através de agrupamento, mostram as similaridades ou diferenças entre os carvões analisados, bem como das cinzas leve e pesada, em relação às concentrações dos elementos. Segundo as concentrações dos elementos traço e minoritários, o carvão e a cinza leve do Paraná (Figueira) não são similares aos de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Quanto aos elementos majoritários, o carvão e as cinzas de Charqueadas e São Jerônimo são similares, enquanto que as de Candiota, Figueira e Capivari de Baixo não apresentam similaridades com nenhuma das unidades avaliadas.

Nos extratos aquosos das amostras provenientes de Figueira (PR) foram encontradas concentrações mais altas de As, Mo, Cd, Tl, Sr, Zn e Ge, em comparação com demais unidades. Além disso, constatou-se que As, B, Li, Mo e Se são extraídos de 5 a 60% com água. Observou-se também que os extratos aquosos das cinzas leve e pesada de Figueira têm condutividade mais elevada que os demais. No extrato da cinza leve de todas as unidades a condutividade é maior do que na cinza pesada. O pH dos extratos de ambas as cinzas é alcalino (a maioria em torno de 9), com exceção da cinza pesada de Candiota, cujo extrato aquoso é ácido.

ABSTRACT

In this work methodologies were developed for the determination of trace (Ag, As, Au, B, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Hg, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, U, V, and Y) and minor elements (Ba, Mn, Zn and Zr) in coal and coal ash. Samples (117) from power plants and mines - Figueira, PR; Capivari de Baixo, SC and Candiota, Charqueadas and São Jerônimo, RS - were analyzed, while 42 elements were determined. Trace and minor elements, except Hg, were determined by ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) and major elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti) by XRF (X-ray fluorescence spectrometry). Mercury was determined by CV AAS (cold vapor atomic absorption spectrometry) and S, also considered a major element, by ICP OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry). Sulfur was not determined by XRF owing to the high detection limit of XRF (about 2% m/m for S).

Different methodologies of sample decomposition for trace and minor elements determination were evaluated, while the following one was chosen: to 0.200 g of sample in PTFE vessel 7 mL of HNO₃, 3 mL of HF and 2 mL of H₂O₂ were added. The mixture was left for 1 h and then the flask was closed with a screw-PTFE-cap and placed on a metal block, which was heated during 6 hours at 200 °C. Subsequently, the sample solution was left to cool and the volume completed to 50 mL with water. For determinations using ICP-MS the sample solution was 20-fold diluted with HNO₃ 10% (v/v); for determinations using ICP OES the sample solution was only diluted if the analyte concentration was too high. The samples were fused with Li₂B₄O₇ for determinations by XRF. In this case, 1.000 g of sample were mixed with 7.00 g of Li₂B₄O₇ and the mixture heated in furnace for 15 minutes at 1200 °C. Then, the molten was cooled, poured in a Pt dish and moulded as disk.

For Hg determination, 4.5 mL of HNO₃ were added to 0.500 g of sample and the mixture left in contact during 24 hours. After this period, the volume of the mixture was completed to 14 mL with water and centrifuged. Then, Hg was measured in the supernatant. Samples of coal ash were also leaching with water. In this procedure, 40 mL of water were added to 0.200 g of sample in a graduated polypropylene vessel, which was mechanically shaken for 24 hours, after the volume completed to 50 mL with water and centrifuged. Then, the aqueous extracts were separated and 2 mL of HNO₃ were added. Trace and minor elements were determined in the aqueous extracts, by ICP-MS, and/or ICP OES or CV AAS. For the determination of the

conductivity and pH new leaching of the samples was carried, this case 40mL of water were added to 0.800 g of ash. The solution was mechanically shaken for 24 hours, and centrifuged. Conductivity and pH were also measured in the aqueous extracts.

The results obtained using sample digestion or XRF were statically compared through the cluster hierarchical analysis (the Statistical Package for the Social Sciences - SPSS, version 8, was employed). Dendrograms were obtained, which show the similarities or differences among the coal, fly and bottom ash analyzed, according to the elements concentration. Regarding to trace and minor elements, the coal and the fly ash from Figueira (PR) are not similar to those of Santa Catarina and Rio Grande do Sul. With respect to major elements, the coals and coal ashes from Charqueadas and São Jerônimo are similar, while those from Candiota, Figueira and Capivari de Baixo are not similar to any of the analyzed groups.

Higher concentrations of As, Mo, Cd, Tl, Sr, Zn, and Ge were found in the aqueous extracts of fly and bottom ashes from Figueira (PR), besides As, B, Li, Mo and Se were 5 to 60% leached. For all samples, the conductivity of the aqueous extracts from fly ash was higher than that of the bottom ash aqueous extracts. Additionally, the conductivity of the aqueous extracts of ashes from Figueira was higher than the others. All aqueous extracts are alkaline (pH about 9 for most of them), with the exception of bottom ashes from Candiota, whose aqueous extracts are acid.

1. INTRODUÇÃO

1.1 A IMPORTÂNCIA DO CARVÃO

O carvão é um combustível fóssil que teve origem a partir da acumulação de restos de plantas sob a lâmina d'água, que impediu sua oxidação. Com o passar do tempo, esses depósitos foram sendo soterrados por matéria mineral (por exemplo, areia e argila). Este soterramento gradativo provocou aumento da pressão e temperatura sobre a matéria orgânica, expulsando o oxigênio e o hidrogênio (processo de carbonificação), concentrando o carbono, que é o principal constituinte do carvão. ¹

Na Bacia Sedimentar do Paraná (Brasil) o carvão teve sua origem há cerca de 240 milhões de anos e, de um modo geral, tem qualidade inferior, pois o regime de deposição trouxe, simultaneamente, matéria vegetal e mineral, o que deu origem a um alto teor de cinzas, reduzindo assim seu poder calorífico. ² A pureza do carvão em relação a constituintes indesejáveis depende muito de como a massa original foi composta, misturada, transformada, transportada e depositada. ³

O começo das pesquisas científicas com o carvão deu-se, provavelmente, com o início da sua utilização para fins industriais, ou seja, no período da revolução industrial, no fim do século XVIII. O período auge da pesquisa do carvão ocorreu entre 1913 e 1963, sendo direcionada para dois aspectos: a petrologia e a química do carvão. ^{4,5}

Em meados do séc. XX a indústria do carvão entrou em crise, devido à oferta de fontes de energia mais baratas como o petróleo e o gás natural, e assim sendo, as pesquisas do carvão foram quase que abandonadas. ⁵ Atualmente, devido à grande preocupação com a preservação do meio ambiente, as pesquisas em relação ao impacto ambiental causado pela mineração e utilização do carvão mineral estão em constante crescimento. ⁶

O carvão é ainda amplamente utilizado para a geração de energia. Para tanto, cerca de 80% do carvão extraído no mundo é queimado em centrais térmicas de carvão pulverizado (termoelétricas), gerando como subproduto uma enorme quantidade de cinzas. Mais de 90 % das reservas de carvão estão concentradas na Ásia e Oceania, Europa e América do Norte, enquanto que a América do Sul detém apenas 2,2% do total de reservas. ⁷

As termoelétricas brasileiras em atividade, que utilizam carvão como combustível, estão situadas geograficamente junto às principais jazidas de carvão, que ficam na Bacia Sedimentar do Paraná, ou seja, nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, ² como pode ser observado na Figura 1.



Figura 1. Localização geográfica das jazidas de carvão na Região Sul do Brasil. Adaptada de *Carvão: o combustível de ontem.* ⁸

Na Tabela I são mostradas as reservas nacionais de carvão no ano de 2005, em milhões de toneladas. ⁷ Nessa tabela podemos observar que as maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul. Ainda que em nosso país maior parte da energia elétrica seja gerada em hidrelétricas, o carvão representou 1,6% da oferta nacional de energia elétrica no ano de 2005. ⁷

Tabela I. Distribuição das Reservas brasileiras de carvão no ano de 2005, em milhões de toneladas.

Estado	Medida	Indicada	Inferida	Total	%
Maranhão	1,1	1,7	-	2,8	-
Paraná	4,6	-	-	4,6	-
São Paulo	3,0	1,8	1,4	6,2	-
Santa Catarina	1.424,8	601,5	217,2	2.243,5	9,4
Rio Grande do Sul	5.280,8	10.100,3	6.317,1	21.698,2	90,6
Total	6.714,3	10.705,3	6.535,7	23.955,3	100

Fonte: Plano Nacional de Energia 2030 ⁷

1.2 COMPOSIÇÃO BÁSICA DO CARVÃO

A composição química do carvão varia, dependendo de como este se formou. No entanto, pode-se afirmar que os principais elementos químicos presentes são: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Os diferentes processos metamórficos sofridos pelos materiais orgânicos provocaram um aumento do teor de carbono, o qual foi acompanhado do decréscimo de hidrogênio e oxigênio. ⁹

De um modo geral, o carvão da Região Sul do Brasil contém menor teor de enxofre e maior conteúdo da matéria inorgânica, do norte para o sul da região. Assim sendo, no carvão do estado do Paraná o teor médio de enxofre é 10%, enquanto que o teor de matéria inorgânica é cerca de 36%. No carvão do estado de Santa Catarina o teor de matéria inorgânica é 40 % e o de enxofre 3%, já no carvão do Rio Grande do Sul, o teor médio de enxofre é 0,5% e o de matéria inorgânica é 52%. ¹⁰ Todos esses teores implicam diretamente na qualidade do carvão, no seu poder de queima e na quantidade de resíduos gerados. ^{9,10}

A combustão do carvão (já pulverizado) é realizada a altas temperaturas, entre 1.200 e 1.300 °C, num ambiente gasoso oxidante, sendo que o tempo médio de permanência das partículas na chama oxidante é de 2 segundos, condição suficiente para a fusão total ou parcial da matéria mineral. Quando o carvão é queimado na termoelétrica, cerca de 80% do material não queimado e as cinzas do processo de queima são recuperados nas tubulações de exaustão de gás.

Esse material é conhecido como cinza leve ou volante. ¹¹ Os 20% restantes são cinza seca pesada, a qual é retirada da fornalha pela sua base, caindo dentro de tanques contendo água de resfriamento. Depois de passar por um sistema de redução do tamanho das partículas, ainda dentro da usina, a cinza pesada é enviada hidraulicamente para tanques de decantação, onde, depois de sedimentada, está pronta para ser removida e apta para o uso. ^{11,12}

A cinza leve pode ser coletada em ciclones ou em equipamentos conhecidos como precipitadores eletrostáticos, ³ que são dispositivos utilizados para remover a matéria particulada da fumaça, poeira, alcatrão, gases de combustão ou de outras correntes gasosas. As partículas do fluxo gasoso recebem uma descarga elétrica, sendo mecanicamente coletadas num eletrodo e após, são depositadas em tanques. ¹²

Basicamente, as cinzas de carvão são constituídas de Si, Al e Fe (este último em menor concentração que os dois primeiros) e menores quantidades de Mg, Ca, Ti, P, S, Na e K. O Si e o Al são oriundos de argilominerais (caulinita, montmorilonita e illita), de óxidos (quartzo) e de silicatos (cloritas), enquanto que o Fe é derivado, principalmente, de sulfatos e sulfetos (pirita). O Ca e o Mg são provenientes de carbonatos e sulfatos. ¹³ Parâmetros como tendência à volatilização e possíveis interações entre os elementos irão influenciar na distribuição dos elementos químicos nas cinzas geradas durante a combustão. ¹⁴

1.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO E SUAS CINZAS

O carvão pode ser caracterizado através de quatro aspectos: ¹⁰

1. Físico - moabilidade, granulometria, porosidade e densidade.
2. Mineralógico - quantidade e tipo de matéria inorgânica (minerais).
3. Petrográfico - quantidade e tipo de matéria orgânica (macerais).
4. Químico - concentração dos elementos químicos presentes (traço, minoritários e majoritários) e solubilidade dos respectivos compostos químicos.

As cinzas volantes obtidas na queima do carvão são qualitativamente similares àquelas de materiais naturais tais como solos e xistos. ¹⁵ As características da cinza leve dependem das propriedades físicas e químicas do carvão, do tamanho das partículas do mesmo, do processo de queima e do tipo de coletor da cinza. ^{12,15} Os elementos majoritários como Si, Al, Fe e Ca constituem, aproximadamente, 90% da cinza leve. Outros elementos tais como Mg, K, Na, Ti e S

estão presentes em menor concentração, porém são também denominados majoritários. A concentração de elementos traço (por exemplo, Be, Cd, Hg, Se e Tl) na cinza é extremamente variável e depende da composição do carvão que a deu origem, das condições e eficiência da sua combustão e dos dispositivos do controle de emissão.¹⁴ Geralmente, a concentração de elementos traço representa menos de 1% do total do teor dos elementos presentes.¹⁵

A composição química da cinza pesada varia de acordo com o tipo de carvão. Ela é composta, basicamente, por sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), que correspondem à cerca de 50% e 30%, respectivamente, do conteúdo de compostos inorgânicos. As propriedades físico-químicas da cinza pesada variam de acordo com a composição do carvão, com o sistema de extração, com o grau de moagem adotado no seu beneficiamento, com a combustão (em sistema com grelhas móveis ou mediante a utilização de carvão pulverizado) e com o transporte da cinza após a queima do carvão.¹²

De acordo com Pires *et al.*¹⁶, os elementos presentes na cinza leve e pesada podem ser divididos em três grupos: a) voláteis (As, B, Bi, Cd, Ga, Ge, Mo, Pb, S, Sb, Sn, Tl e Zn), em maior quantidade na cinza leve; b) de baixa volatilidade (Ca, Fe, Mn, P, Ti e Zr), enriquecidos na cinza pesada e c) elementos não voláteis (Al, Ba, Be, Co, Cr, Hf, Li, Mg, Na, Nb, Ni, Sr, V, W, Y e elementos da série dos lantanídeos e actinídeos), cujas concentrações são similares nos dois tipos de cinza. Eles também constataram que a divisão acima se aplica ao carvão de Candiota.

A caracterização físico-química do carvão é de primordial importância para seu aproveitamento econômico. Nesse sentido, várias análises podem ser realizadas com o objetivo de indicar a utilização adequada do carvão em questão. Dentre estas análises tem-se a análise imediata, mediante a qual são determinados a umidade,¹⁷ o percentual de cinzas,¹⁸ os materiais voláteis¹⁹ e carbono fixo²⁰. Com os resultados obtidos através desta análise pode-se estimar a relação entre material combustível e não combustível, obter bases para a comercialização do carvão, avaliar o beneficiamento e o comportamento do mesmo durante a queima na fornalha.²

Muitos dos elementos traço (Se, Cd, Pb, U, etc.) presentes no carvão e cinzas têm alta toxicidade e, por conseguinte, o interesse em pesquisar esses elementos tem aumentado nos últimos anos. Na Tabela II são mostrados os intervalos de concentração de alguns elementos presentes no carvão, em âmbito mundial.¹⁶ Os intervalos de concentração para grande parte dos elementos presentes no carvão brasileiro são concordantes com aqueles de outros países. No entanto, são encontrados valores mais elevados de Cd nos carvões do Brasil.

Tabela II. Intervalo de concentração, em $\mu\text{g g}^{-1}$, de elementos presentes no carvão em geral, Brasil, USA e Austrália. *Adaptada de Pires e Querol.* ¹⁶

Elemento	Geral	Brasil	USA	Austrália
As	0,5 - 80	1,3 - 12	0,1 - 420	< 0,1 - 36
B	5 - 400	36 - 230	-	1 - 14
Ba	20 - 1000	30	-	-
Be	0,1 - 15	5 - 73	0,05 - 32	< 0,5 - 12
Cd	0,1 - 3	9	0,03 - 3,7	-
Co	0,5 - 30	6 - 43	0,06 - 70	< 5 - 321
Cr	0,5 - 60	9 - 74	0,54 - 70	< 5 - 117
Cu	0,5 - 50	9 - 71	0,16 - 120	< 1 - 741
Ga	1 - 20	23 - 28	-	-
Hg	0,02 - 1	0,05 - 0,8	0,01 - 8,0	-
Li	1 - 80	-	-	-
Mn	5 - 300	31 - 240	1,4 - 3500	< 2 - 667
Mo	0,1 - 10	2,6 - 10	0,13 - 41	< 0,1 - 6
Nb	1 - 20	-	-	-
Ni	0,5 - 50	15 - 64	0,32 - 69	-
Pb	2 - 80	2 - 95	0,7 - 76	< 1 - 595
Rb	2 - 50	-	-	-
Sb	0,05 - 10	-	0,04 - 43	-
Se	0,2 - 10	1,5	0,10 - 16	-
Sn	1 - 10	-	-	-
Sr	15 - 500	-	-	-
Tl	< 0,2 - 1	-	-	-
U	0,5 - 10	-	0,06 - 76	< 1 - 58
V	2 - 100	23 - 86	0,14 - 370	2 - 279
Y	2 - 50	-	-	-
Zn	5 - 300	30 - 217	0,88 - 910	< 2 - 273
Zr	5 - 200	110 - 127	-	-

1.4 APLICAÇÕES DAS CINZAS DE CARVÃO

Um dos principais problemas ambientais causados pela queima de carvão em usinas termoelétricas é a alta produção de cinzas, no processo de geração de energia elétrica. A necessidade de retirar a baixo custo as cinzas geradas na usina fez com que fossem adotadas práticas de disposição em áreas impróprias e sem as medidas de proteção necessárias.²¹ A lixiviação das cinzas gera a possibilidade de que elementos tóxicos possam ter acesso ao lençol freático, contaminando atuais e potenciais fontes de abastecimento de água.²² Além disso, os elementos também podem entrar na cadeia alimentar através das plantas. Salienta-se que o teor de compostos solúveis na cinza varia amplamente desde traço (ng g^{-1}) a %.

Binotto *et al.*²² realizaram amplo estudo na região do Baixo Jacuí/RS (Charqueadas e São Jerônimo), avaliando o impacto ambiental no lençol freático, causado pela deposição das cinzas geradas no processo de queima do carvão. Os autores constataram que a maioria dos locais avaliados estava sofrendo diferentes graus de contaminação por alguns metais (Cd, Cr, Ni, e Fe), devido à deposição das cinzas diretamente no solo. Para evitar esta contaminação, uma medida preventiva sugerida no trabalho seria a impermeabilização do solo antes da deposição das cinzas.

O principal esforço para a redução dos impactos ambientais decorrentes da disposição das cinzas de carvão no meio ambiente vem sendo direcionado no sentido de avaliar as potencialidades das cinzas, para utilização em diferentes processos industriais.^{21,23} Assim sendo, conhecer a concentração dos elementos presentes nestas cinzas é cada vez mais importante.

Entre os principais usuários da cinza de carvão tem-se o setor da construção:¹¹ aplicações em concreto, fabricação de cimento e argamassas, em processos de estabilização sob pressão, aterros estruturais, bases estabilizadas, solos modificados e estabilizados para rodovias, pistas e edificações. Destacam-se também as indústrias voltadas à fabricação de artefatos para a construção civil, tais como blocos, tijolos, placas, lajotas, painéis, etc.¹²

Quanto à estabilização de resíduos, a maior parte das aplicações é voltada para a remoção de resíduos inorgânicos,²¹ como é o caso das zeólitas. Elas são polímeros inorgânicos formados por alumino-silicatos cristalinos,²⁴ tendo elementos dos grupos I e II da Tabela Periódica como contra íons. As zeólitas podem ser encontradas em depósitos naturais, geralmente associadas à ativação alcalina de rochas vulcânicas, ou podem também ser sintetizadas a partir de uma ampla variedade de materiais.²⁵ Para converter a cinza de carvão em material zeolítico é necessário um

tratamento hidrotérmico da cinza em meio alcalino.²⁶ As zeólitas assim obtidas podem ser utilizadas como trocadores catiônicos no tratamento de água de rios e como adsorvente de metais pesados em solo contaminado, processo conhecido como remediação do solo.²⁶

Como exemplo de pesquisa feita nesta área cita-se o trabalho de Penilla e colaboradores,²⁷ que realizaram ensaios com zeólitas sintetizadas a partir de cinza leve de carvão. Essas zeólitas foram utilizadas para imobilização de Cs, Cd, Pb e Cr em resíduos radioativos, as quais se mostraram altamente seletivas, sendo obtida excelente imobilização dos elementos avaliados.

No Brasil também estão sendo desenvolvidas pesquisas para o aproveitamento das cinzas produzidas na queima do carvão para a produção de zeólitas. No trabalho desenvolvido por Fungaro *et al.*²⁶ as zeólitas são sintetizadas a partir de cinza leve produzida na Termoelétrica de Figueira/PR, as quais são posteriormente aplicadas na estabilização de solos próximos a Termoelétrica em questão, que estão contaminados por Zn. Os autores constataram que estas zeólitas apresentaram alta capacidade de reduzir a mobilidade e biodisponibilidade do Zn no solo.

1.5 ANÁLISE QUÍMICA DO CARVÃO E SUAS CINZAS

1.5.1 Técnicas de medição

O carvão e suas cinzas são materiais pesquisados no Brasil há muitos anos, em especial na Região Sul do país. Porém, grande parte dos estudos^{9,10,28,29} foi realizada em relação aos compostos orgânicos presentes no carvão, sendo utilizada a cromatografia como técnica de análise. Como exemplo, cita-se o trabalho de Rocha e colaboradores,³⁰ que realizaram estudo com amostras de cinza leve provenientes do carvão da mina de Butiá/RS. Nesse trabalho foi empregado o método de extração com fluido supercrítico (SCFE) para extração de compostos orgânicos da cinza leve, que posteriormente foram determinados por cromatografia a líquido.

Com o desenvolvimento de técnicas de medição mais sensíveis, a caracterização do carvão e suas cinzas quanto ao teor de elementos traço tornou-se mais fácil. Mas, até o momento uma pequena parcela de estudos exploratórios foram realizados com respeito aos elementos traço presentes no carvão e cinzas de carvão da Região Sul do Brasil.^{16,31,32}

Pires³² realizou estudo estimando as emissões atmosféricas que a Usina Jacuí I (situada em Eldorado do Sul/RS) emitiria quando entrasse em funcionamento. Para tanto, foi analisada

uma amostra de carvão como modelo, sendo realizada a análise imediata e a determinação dos teores de S, N e de diversos elementos traço (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, V e Zn). Nesse trabalho foi constatado que a Usina em questão emitiria uma grande quantidade de cinzas volantes e óxidos de enxofre e nitrogênio, sendo recomendado pelo autor o uso de equipamentos de maior eficiência para coleta das cinzas e materiais voláteis.

Conforme citado anteriormente, no carvão existem vários elementos químicos considerados tóxicos, presentes em baixas quantidades (em nível de $\mu\text{g g}^{-1}$ e ng g^{-1}),¹⁶ os quais podem ser divididos em parcialmente voláteis - que durante a combustão do carvão ficam condensados na cinza leve - e permanentes (ou fixos) - que podem ser encontrados em concentrações mais altas na cinza pesada.^{33,34}

Para a determinação de elementos traço e minoritários em carvão e cinza de carvão, diversas técnicas de medição podem ser utilizadas, como, por exemplo, a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES),^{16,35} a espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS),^{36,37} a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)^{38,39} e a análise por ativação neutrônica (NAA).³⁴

Com relação aos elementos majoritários, a fluorescência de raios-X (XRF),^{34,40} a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)^{34,41} e ICP OES são adequadas, principalmente por causa da boa velocidade de análise e apropriados limites de detecção. Para a determinação do mercúrio, a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV AAS)^{42,43} é amplamente utilizada, devido à boa sensibilidade, ausência de interferências espectrais, custos operacionais relativamente baixos, simplicidade e rapidez de análise.

Em linhas gerais, pode-se afirmar que quando se faz necessária a determinação de um grande número de elementos traço e minoritários no carvão e nas suas cinzas, as técnicas de escolha são ICP OES e ICP-MS, uma vez que são multielementares e conferem boa precisão, exatidão e rapidez de análise.³⁴ A técnica de ICP-MS é bastante seletiva em relação a interferências espectrais, se comparado com ICP OES. No entanto a técnica de ICP-MS é mais susceptível às interferências físicas e o conteúdo de sólidos totais dissolvidos na solução da amostra deve ser no máximo 0,2%.³⁶ Embora as interferências físicas não sejam tão severas em ICP OES, esta tem a desvantagem da menor sensibilidade (os limites de detecção são da ordem de mg g^{-1} e $\mu\text{g g}^{-1}$).

1.5.2 Métodos de preparação da amostra

Como o carvão e suas cinzas são constituídos de matrizes complexas é necessário o desenvolvimento de métodos de preparo da amostra para posterior quantificação dos elementos presentes. Para tanto, é feita usualmente a decomposição da amostra, onde são adicionados ácidos minerais e peróxido de hidrogênio. São utilizadas misturas porque as diferentes propriedades dos reagentes podem ser combinadas, aumentando assim a eficiência da decomposição.⁴⁴

Alguns trabalhos⁴⁵⁻⁴⁷ citam que para a extração completa de alguns elementos traço (Pb, Mn, V, Zn, entre outros) nas amostras de cinza de carvão se faz necessária à adição de HF, uma vez que esta matriz contém elevada concentração de silicatos e estes serem facilmente solubilizados pelo HF.

Diferentes métodos de preparação da amostra podem ser utilizados para a determinação dos elementos presentes no carvão e suas cinzas, dependendo da amostra e da finalidade da análise. Sotelo *et al.*⁴⁸ desenvolveram metodologia analítica para determinação de Cr, Ni e V por GF AAS em diversos materiais, incluindo cinza leve de carvão certificada. O método consistiu no uso de 1 mL de HF ou 1 mL de HNO₃, que foram adicionados a 2 - 50 mg de amostra e a suspensão homogeneizada por agitação manual ou através de ultra-som. Os resultados obtidos mediante uso de HF foram concordantes com os certificados, enquanto que os obtidos mediante o uso de HNO₃ foram inferiores aos valores certificados, recuperações em torno de 70% para todos os elementos.

O trabalho reportado por Kalkreuth *et al.*³¹ descreve a determinação de diversos elementos, por ICP OES e ICP-MS, em cinza de carvão brasileiro, que foi decomposta pelo método “*sinter*”. Este método consiste em misturar 0,1 g de amostra e 0,5 g de Na₂O₂ (num cadinho de grafite) e depois queimar a mistura por 35 min a 445 °C. Às cinzas obtidas são adicionados 20 mL de H₂O e 20 mL de HNO₃ 20% (v/v) para posterior determinação dos elementos majoritários. Para a determinação de elementos traço é feita digestão ácida da cinza obtida, com uma mistura composta de HCl, HNO₃, HF, HClO₄ e H₂O₂.

Das e colaboradores⁴⁹ investigaram a decomposição de cinza leve em forno de microondas, sendo utilizado o seguinte procedimento: a 20 mg de amostra contidos em frasco de PTFE foi adicionada mistura composta por água régia, HF 48 % (m/m) e H₂O₂ 33% (m/m) e a mistura final aquecida em forno de microondas. A solução obtida foi tratada com H₃BO₃ para a

eliminação de HF e depois o volume elevado a 50 mL com água. Foi adicionado Y como padrão interno e determinados 58 elementos por ICP-MS. Mediante análise de amostras certificadas, os autores concluíram que o procedimento de decomposição foi eficiente e que o mesmo poderia ser utilizado em análises de rotina.

Iwashita *et al.*⁴⁵ desenvolveram duas metodologias de decomposição de carvão e cinza leve, utilizando microondas. A decomposição foi realizada de duas maneiras, a primeira sem a adição de HF, e a segunda com a utilização de HF. Os elementos (Tabela III) foram determinados por ICP OES, GF AAS e espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS). Os autores concluíram que para a determinação dos elementos investigados nas amostras de carvão a adição de HF não é necessária, pois foram obtidas recuperações entre 90 e 100%. No entanto, para as amostras de cinza leve, alguns elementos (Co, Cr, Mn e Pb) não foram extraídos efetivamente para a solução sem a adição de HF.

Marrero e colaboradores⁴⁶ avaliaram diferentes procedimentos de decomposição da amostra, para a determinação de metais e metalóides em cinza leve. Foram desenvolvidos três procedimentos de decomposição: a) sistema de decomposição em copo aberto com mistura ácida composta de HF, HNO₃ e HClO₄; b) decomposição assistida por microondas com mistura extratora composta de HF e HNO₃ e c) decomposição assistida por microondas, utilizando HF e água régia. Foram determinados 28 elementos por ICP OES e NAA. Os autores concluíram que o melhor procedimento foi o que utilizou HF e água régia, e que, embora a NAA possua alta sensibilidade e seletividade, é uma técnica que produz um resíduo radioativo. Deste modo, a ICP OES seria mais adequada para a determinação dos elementos pesquisados na cinza leve.

Na literatura^{48,50-51} são também encontrados trabalhos descrevendo a análise de carvão e suas cinzas sob a forma de suspensão, mas sempre para um pequeno grupo de elementos. Contudo, resultados mais exatos e precisos são obtidos quando a amostra é totalmente decomposta para a determinação do analito, se comparado à determinação do mesmo na amostra sob a forma de suspensão.³⁴

Conforme citado anteriormente, para a determinação dos elementos majoritários, uma das técnicas de escolha é a XRF. A escolha desta técnica se deve à relativa facilidade de preparação da amostra (pastilha prensada ou moldada após fusão) e caráter multielementar. Dewison e Sotiriou⁵² desenvolveram uma metodologia para a determinação de 14 elementos em carvão, por XRF. A amostra foi analisada sob a forma de pastilha prensada, sendo 9 g de carvão misturados

com 1g de cera e a mistura prensada sob pressão de 100 kPa em prensa hidráulica, para formar a pastilha. A calibração do aparelho foi feita a partir de padrões sintéticos sólidos, preparados a partir de mistura de grafite e celulose (representando a parte orgânica do carvão) e cinza de rocha (representando os constituintes inorgânicos do carvão) que foi também prensada. O método foi validado mediante análise de amostras certificadas de carvão, sendo obtida boa exatidão.

Geralmente, a análise direta do carvão (sem combustão prévia) permite uma determinação mais rápida do elemento de interesse e, além disso, é menos provável que ocorra perda de elementos voláteis como Se, As, Hg e outros. Entretanto, ao se utilizar a cinza do carvão, que deve ser pulverizada finamente e bem homogeneizada, tem-se a vantagem de poder concentrar o analito por um fator de 5 a 10, facilitando assim sua detecção. Outra vantagem é a maior facilidade de dissolução ou decomposição dos compostos inorgânicos presentes na cinza do carvão.³⁴ Contudo, a análise da cinza, ou do carvão, vai depender da finalidade dos resultados dessa análise, bem como do elemento de interesse.

As impurezas presentes nas cinzas implicam diretamente no seu potencial de utilização. Neste contexto, Querol e colaboradores⁵³ desenvolveram pesquisa com amostras de cinza leve, as quais foram lixiviadas com água. Foram utilizados dois sistemas de lixiviação: sistema fechado com aquecimento e sistema aberto à temperatura ambiente. Posteriormente, os elementos traço e majoritários na solução foram determinados por ICP-MS e ICP OES. Os autores constataram que quando são utilizados 1 g de cinza leve e 50 mL de água, elevados níveis de extração de Ca, S, Mg, B, Mo, Se, Ni, Pb e Zn são obtidos no sistema fechado. Para o sistema aberto, quando utilizados 1 g de cinza leve e 565 mL de água, As, Cr e V são mais eficientemente extraídos do que no sistema fechado, com 50 mL de água. No entanto, há um alto consumo de água, limitando assim a aplicação do procedimento em escala industrial.

Na Tabela III são resumidas algumas aplicações de diversas técnicas e métodos de preparo de amostra para a determinação de elementos majoritários, traço e minoritários em carvão e cinza de carvão. Pode-se observar que o método de preparo da amostra mais empregado é a decomposição em sistema fechado assistida por microondas, sendo utilizadas diversas técnicas espectroscópicas para a determinação dos elementos pesquisados.

Tabela III. Aplicações de diferentes técnicas de medição e métodos de preparo da amostra para a determinação de elementos majoritários, traço e minoritários em carvão e cinza de carvão.

Amostra	Elemento	Preparo Amostra	Técnica	Ref .
Carvão	Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ti, P, Si, S, Li, Be, B, Se, Cl, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, Au, Tl, Bi, Th e U	Decomposição pelo método “sinter”	ICP-MS e ICP OES	31
Carvão	Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Cd, Ba e Pb	Decomposição em sistema fechado assistida por microondas	ICP OES e ICP-MS	37
Carvão	Cd, Co, Cr, Co, Mn, Ni, Pb e Zn	Decomposição em sistema fechado assistida por microondas	GF AAS	39
Cinza leve	Cu, Ni, Co, Mn, Pb, Zn, Cr, Sr, Ba, Rb, Y, Gn, Th, Nb, Ca, Si, Al, Fe, Mg, K, Na, P e Mn	Decomposição em copo aberto pastilha fundida	F AAS e XRF	41
Carvão e cinza leve	Al, Ca, Mg, Ti, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn	Decomposição em copo fechado assistida por microondas	ICP OES, GF AAS e HG AAS	45
Cinza leve	As, Ba, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Gd, Hf, La, Lu, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, V, Yb e Zn	Decomposição em copo aberto, ou em sistema fechado assistida por microondas	ICP OES e NAA	46
Carvão e cinza leve	Be, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Cd, S, Sb, Ba e Pb	Decomposição em copo aberto, ou em sistema fechado assistida por microondas	ICP-MS	47
Cinza leve	Cr, Ni e V	Suspensão	GF AAS	48
Cinza leve	As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Gh, Ho, La, Li, Lu, Mn, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Sc, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr	Decomposição em sistema fechado assistida por microondas	ICP-MS e NAA	49
Cinza leve	Cu, Pb, Mn e Zn	Decomposição em copo aberto e suspensão pastilha fundida	ICP OES e XRF	51

1.6 TRATAMENTO DOS DADOS OBTIDOS

A aplicação de métodos quimiométricos tem se difundido nas mais diversas áreas da Química. Com o desenvolvimento de novos instrumentos capazes de fornecer uma ampla gama de resultados, ⁵⁴ surgiu a necessidade da aplicação de ferramentas estatísticas que possibilitem uma melhor visualização, organização e interpretação dos resultados obtidos. ⁵⁵

A estatística multivariada abre um amplo leque de opções de trabalho, pois ela consiste em um conjunto de métodos estatísticos utilizados em situações nas quais diversas variáveis são medidas simultaneamente, em cada amostra. ⁵⁵

Dentre as várias ferramentas estatísticas conhecidas, o agrupamento hierárquico, utilizado no presente trabalho, é uma técnica de análise estatística multivariada, sendo as amostras interligadas por associações, gerando um dendrograma. ⁵⁶ As amostras semelhantes são agrupadas entre si, de acordo com as variáveis em questão, que no caso, são as concentrações dos elementos. Os dendrogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras, principalmente quando se tem um grande número delas.

Neto *et al.* ⁵⁶ utilizaram dois métodos de análise multivariada, a análise de agrupamento hierárquico e de componentes principais, aplicados para avaliar a composição de alimentos, dispondo de 20 amostras e 7 variáveis. Neste estudo foi demonstrado que estas ferramentas podem ser facilmente aplicadas e que os resultados obtidos são de fácil interpretação.

Quando o objetivo é avaliar as relações que ocorrem entre duas ou mais variáveis quantitativas, pode-se utilizar a Correlação Linear. ⁵⁷ Para avaliar a correlação linear é muito utilizado o coeficiente de correlação linear (r). Esse tem importantes propriedades, em ser adimensional, variar entre -1 e $+1$ e não ser afetado pelas unidades adotadas para expressar os resultados. Tem-se $-1 \leq r \leq +1$ e, conseqüentemente, um dado valor de r pode ser facilmente interpretado, enquanto que o sinal da correlação indica a tendência da variação conjunta das duas variáveis consideradas. Quando r é -1 a correlação é linear e negativa; quando r é $+1$ a correlação é linear e positiva e quando o r tende a zero não existe correlação. ⁵⁷

O coeficiente de correlação linear é calculado através da seguinte expressão:

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] [n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (1)$$

Onde:

(x, y) = par ordenado de variáveis e

n = número de pares de variáveis;

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é implementar e desenvolver metodologias de análise de carvão, cinza leve e pesada de carvão para a determinação de elementos traço e minoritários por ICP-MS e ICP OES. O objetivo principal de desenvolver essas metodologias é caracterizar os carvões e as cinzas de carvão da Região Sul do Brasil. Existem diversos elementos cujas concentrações nunca foram determinadas no carvão e suas cinzas, evidenciando a importância do presente trabalho. Também tem a finalidade de investigar o grau de lixiviação de elementos tóxicos quando as cinzas de carvão são utilizadas ou depositadas no solo. Para melhor comparar e caracterizar o carvão e as suas cinzas, os elementos majoritários também são determinados.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Os elementos traço e minoritários (Ag, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Mo, Mn, Nb, Ni, Pb, Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, U, V, Y, Zn e Zr) foram determinados por ICP-MS, mediante a utilização de um espectrômetro da PerkinElmer/SCIEX (ELAN® DRC II), sendo os principais parâmetros instrumentais listados na Tabela IV.

Tabela IV. Condições de operação do espectrômetro de ICP-MS.

Potência do Plasma	1300 W
Vazão do gás do Plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,2 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	1,16 L min ⁻¹
Câmara de nebulização	Ciclônica
Nebulizador	GemCone®
Cone de amostragem e “skimer”	Pt
Resolução	0,7 u a 10 % da altura do pico
Modo de Leitura	“Peak Hopping”
Replicatas	3

Os elementos majoritários (Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P) foram determinados por XRF, mediante a utilização de um equipamento da Rigaku (RIX 2000), equipado com tubo de ródio e diferentes cristais analisadores. Os principais parâmetros instrumentais são listados na Tabela V. Salienta-se que os elementos P e S, cujas concentrações são relativamente baixas nas amostras analisadas, foram também denominados de majoritários ao longo do texto, uma vez que estes são usualmente chamados de majoritários. Entretanto, devido a XRF ter relativamente alto limite de detecção para S, esse elemento foi então determinado por ICP OES.

Tabela V. Condições operação do espectrômetro de XRF.

Tensão	60 kV
Corrente	40 mA
Cristais analisadores	LiF 1, LiF 3, Pet, Ge e RX35 ^a
Diâmetro da pastilha	30 mm
Vazão da mistura P10 ^b	30 mL min ⁻¹

^a Cristais sintéticos confeccionados pelo próprio fabricante do instrumento, ^b mistura composta por 90 % de Ar e 10 % de CH₄.

Para a determinação de S e comprovação de resultados obtidos para outros elementos por ICP-MS, foi utilizado o espectrômetro de ICP OES Optima™ 2000 DV da PerkinElmer Os principais parâmetros instrumentais utilizados são os listados na Tabela VI .

Tabela VI. Condições de operação do espectrômetro de ICP OES.

Potência do Plasma	1500 W
Vazão do gás do Plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,6 - 0,8 L min ⁻¹
Purga do nitrogênio	Normal (2,5 mL min ⁻¹)
Câmara de nebulização	Scott Rytan [®]
Nebulizador	GemCone [®]
Tubo Injetor	Alumina (2 mm de diâmetro interno)
Processamento do sinal	7 pontos
Vista de Observação	Radial ou Axial
Resolução	Alta
Tempo de Integração	Automático, 2,5 a 5 s
Vazão da amostra	2,0 mL min ⁻¹
Replicatas	2
Correção de Fundo	2 pontos

Para a determinação de Hg foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica da Varian, modelo SpectrAA- 600, com corretor de fundo baseado em lâmpada de deutério, e lâmpada de cátodo oco de Hg como fonte de radiação. O comprimento de onda de 253,7 nm foi monitorado, sendo a abertura da fenda do monocromador fixada em 0,8 nm. As medições foram feitas em absorvância integrada. Para a geração do vapor de Hg foi utilizado um sistema FIA (análise por injeção em fluxo), constituído por um separador gás-líquido em forma de U, uma bomba peristáltica de 8 canais e um injetor (tipo comutador) manual. As partes do sistema são conectadas entre si através de tubos de Tygon e PTFE. O arranjo do sistema utilizado é mostrado na Fig.2.

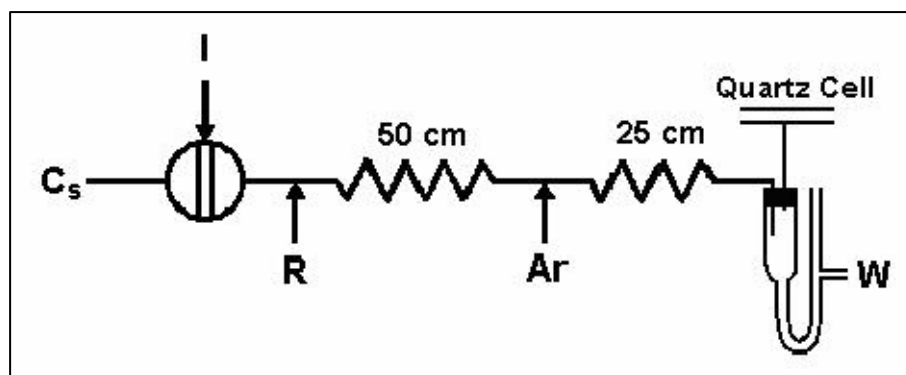


Figura 2. Arranjo do sistema usado para a determinação de Hg. Cs: carregador da amostra HCl ($3,5 \text{ mL min}^{-1}$); R: NaBH_4 ($1,5 \text{ mL min}^{-1}$); I: ponto de injeção da amostra ($800 \mu\text{L}$); Ar: gás carregador (50 mL min^{-1}) e W: descarte.

3.2 REAGENTES, GASES, MATERIAIS E SOLUÇÕES

Como gás carregador do vapor de mercúrio foi utilizado argônio comercial da White Martins - Praxair, sendo este também utilizado para a geração e manutenção do plasma, como gás de nebulização e auxiliar nos equipamentos de ICP-MS e ICP OES. Como gás de purga do sistema óptico do equipamento de ICP OES foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,998 %, da White Martins - Praxair. A mistura gasosa industrial P-10 (composta por 90 % de Ar e 10 % de CH_4) da White Martins - Praxair foi utilizada como gás de purga no instrumento de XRF.

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água desionizada ultrapura (Milli Q[®]) com resistividade de 18.2 MΩ cm, para a preparação das soluções e amostras. Os ácidos fluorídrico (HF) 48% (m/m), nítrico (HNO₃) 65% (m/m) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (m/m) da Merck foram usados para a decomposição das amostras. Para preparar as amostras e as soluções de calibração, o HNO₃ foi purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição, em um destilador de quartzo (Hans Küner). Como fundente foi utilizado Li₂B₄O₇ p.a., da Merck. Como redutor do Hg foi utilizado NaBH₄ a 0,025% m/v, cuja solução foi preparada no dia do uso, pela dissolução do NaBH₄ em uma solução de NaOH 0,03% (m/v). Como carregador da amostra no sistema FIA foi utilizado HCl 1 mol L⁻¹.

Para calibração do medidor de pH foram utilizadas soluções tampão com pH igual a 4,00 ± 0,05 e 7,00 ± 0,05 (da Synth), e para a calibração do condutímetro foi utilizada solução de KCl 0,01 M.

Para a preparação das soluções de calibração de Hg foi utilizada solução estoque de mercúrio (Titrisol[®], Merck), contendo 1000 mg L⁻¹ de Hg. Para S, foi utilizada solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de S (SPEX). Para os demais elementos foram utilizadas soluções estoque multielementares (ICP VI da Merck, CLMS-4 e CLMS-3 da SPEX). As concentrações das soluções estoque e as das soluções de calibração estão indicadas na Tabela VII, bem como o meio em que as soluções de calibração foram preparadas. Em todas as determinações foi utilizada calibração externa.

Tabela VII. Soluções estoque e de calibração para a determinação dos elementos por ICP-MS, ICP OES e CV AAS.

Concentração dos Elementos nas Soluções Estoque, mg L ⁻¹	Elementos	Concentração das soluções de Calibração, µg L ⁻¹	Meio das soluções de Calibração
SPEX CLMS-3: 10 mg L ⁻¹	Au, Pt, Sb e Sn	2,5 -25	HNO ₃ 5% ou 10 %, (v/v)
SPEX CLMS-4: 10 mg L ⁻¹	B, Mo, Nb, Zr e Y	2,5 -25	HNO ₃ 5% ou 10 %, (v/v)
Merck ICP VI: 10 ou 100 mg L ⁻¹	Ag, As, Cd, Co, Cr, Ce, Cu, Ba, Be, Li, Ga, Ge, Mn, Ni, Rb, Sr, Se, U, V, Tl, Pb e Zn	2,5 -25	HNO ₃ 5% ou 10 %, (v/v)
Titrisol [®] : 1000 mg L ⁻¹	Hg	0,5 - 4,0	HNO ₃ 5% ou 30 % (v/v)
SPEX: 1000 mg L ⁻¹	S	500 - 2000	HNO ₃ 10 % (v/v)

Para a calibração do espectrômetro de XRF foram utilizados 8 padrões sólidos de rocha: PCC1, DTS-1, BHVO-2 provenientes do *U. S. Geological Survey* (USA), ANG do *Geostandards Vandouevre Cedese* (França), JGB-1, JB-1, JA-2A do *Geological Survey of Japan* e BR do *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques* (França), que foram preparados da mesma forma que as amostras.

As amostras foram decompostas em sistema fornecido pela TECNAL, modelo Te-015/1, constituído por bloco metálico, controlador de temperatura e frasco de PTFE, com capacidade máxima para 50 mL e com tampa rosca.

Um forno de microondas da Anton Parr, modelo Multiwave, equipado com rotor e 6 frascos constituídos de tetrafluormetoxi (TFM), com capacidade para 25 mL, foi também utilizado para decompor as amostras por ocasião do desenvolvimento das metodologias. Uma centrífuga modelo BE-4004 (BIOENG, Brasil) foi usada para centrifugar os extratos aquosos. Para a homogeneização das suspensões foi utilizado um agitador tipo banho-maria, fornecido pela Fanem (modelo 145). Para a determinação do pH nos extratos aquosos foi utilizado um medidor de pH TPH-2 (Testa Tecnologia Eletrônica) e para a medição da condutividade um condutímetro da Digimed (modelo DM – 31) foi utilizado.

3.3 LIMPEZA DO MATERIAL

Para se evitar erros resultantes de contaminação, os frascos usados para conter as amostras foram descontaminados mediante contato com solução de HNO₃ 10% (v/v) durante 48 horas e após isto, lavados com água destilada e desionizada. Os frascos de PTFE utilizados para a decomposição das amostras foram descontaminados pela adição de mistura contendo 7 mL de HNO₃ destilado e 2 mL de HF e aquecimento a 160 °C durante 4 horas. A vidraria usada foi descontaminada pelo contato com solução de HNO₃ 10% (v/v) durante 24 h. Posteriormente, foi lavada com água destilada e em seguida enxaguada com água desionizada.

3.4 AMOSTRAS

As amostras de carvão, cinza leve e pesada de carvão foram coletadas em 5 Usinas Termoelétricas e respectivas minas localizadas nos três estados da região Sul do Brasil. Na Tabela VIII estão indicados a procedência e o número de amostras de cinza leve e pesada e de carvão. Essas amostras foram coletadas e fornecidas pelo Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências da UFRGS.

Tabela VIII. Amostras de carvão, cinza leve e cinza pesada e suas respectivas procedências.

AMOSTRA	FIGUEIRA PR	CAPIVARI DE BAIXO SC	CHARQUEADAS RS	CANDIOTA RS	SÃO JERÔNIMO RS
Carvão	4	10	2	5	1
Cinza Leve	4	61	7	8	1
Cinza Pesada	2	5	3	3	1

3.5 COLETA E PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

As amostras de cinza leve foram coletadas diretamente nos silos e filtros de cada termoelétrica e trazidas para o laboratório, onde foram homogeneizadas e quarteadas. As amostras de cinza pesada foram coletadas na base da fornalha de cada caldeira e também trazidas para o laboratório, sofrendo o processo de secagem em estufa durante 16 h a 40 °C. Após isso, foram peneiradas (em peneira com abertura de malha de 0,45 mm), homogeneizadas e quarteadas. Os carvões foram coletados na mina e no depósito de cada termoelétrica e trazidos ao laboratório, onde foram secos em estufa durante 16 h a 40 °C. Posteriormente, as amostras foram trituradas, peneiradas (em peneira com abertura de malha de 0,45 mm), homogeneizadas e quarteadas. Depois de homogeneizado, o carvão foi queimado em mufla durante 4 horas a 750 °C (com aquecimento gradual), seguindo o procedimento descrito na ASTM D3174.¹⁸ Os elementos químicos majoritários, minoritários e traço foram determinados na cinza do carvão assim obtida. Para a determinação de elementos altamente voláteis (Hg, S e Se) as amostras de carvão foram decompostas, ou extraídas sem prévia queima do mesmo.

3.5.1 Decomposição das amostras

Inicialmente foram realizados testes para verificar a possibilidade de ser utilizado o carvão bruto, ou seja, sem a queima prévia do mesmo. No entanto, não foram obtidos resultados satisfatórios para diversos elementos (Cr, V, Nb, Zr, entre outros). Optou-se, então, por queimar o carvão, antes da sua decomposição com ácido, segundo a metodologia descrita no item 3.5.5. Entretanto, ao se queimar o carvão, elementos altamente voláteis como Hg, S e Se são perdidos. Portanto, esses três elementos foram determinados mediante decomposição ou extração do carvão bruto, enquanto que os demais elementos foram determinados no carvão queimado e depois decomposto com ácido.

As três metodologias de decomposição do carvão e das cinzas do carvão a seguir descritas foram testadas, utilizando-se copo fechado (com aquecimento convencional ou em forno de microondas).

Metodologia A: 0,200 g de carvão ou cinza de carvão foram pesados e transferidos para o frasco do forno de microondas. Em seguida, foram adicionados 5 mL de HNO_3 , 3 mL de HF e 1 mL de H_2O_2 e a mistura deixada em repouso durante 1 hora. Subseqüentemente, os frascos foram fechados e a mistura aquecida a 240 °C em forno de microondas; por 12 minutos a 400 W, 20 minutos a 900 W e em seguida resfriados por 30 minutos. A solução obtida foi transferida para frasco de polipropileno graduado, cujo volume foi elevado a 50 mL com água.

Metodologia B: As amostras foram decompostas mediante o seguinte procedimento: 0,200 g de carvão ou de cinza de carvão foram pesados e transferidos para frascos de PTFE com tampa rosca. Em seguida foram adicionados 7 mL de HNO_3 , 3 mL de HF e 2 mL de H_2O_2 e a mistura deixada em repouso durante 1 hora, mantendo-se o frasco semi-tampado. Após, o frasco foi fechado e colocado em bloco metálico adequado, que foi posteriormente aquecido durante 6 horas a 200 °C. Após a decomposição da amostra e o resfriamento dos frascos, a solução obtida foi transferida para frasco de polipropileno graduado, cujo volume foi completado com água até 50 mL. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra, com acompanhamento de uma triplicata de provas em branco. As soluções assim obtidas foram posteriormente diluídas 20 vezes com HNO_3 10% (v/v) nas determinações por ICP-MS, ou analisadas diretamente por ICP OES. Nas determinações por ICP OES a solução da amostra foi somente diluída quando a concentração do analito era muito alta.

Metodologia C: 0,200g de amostra foram pesados e transferidos para frasco de PTFE com tampa rosca. Em seguida foram adicionados 7 mL de HNO₃, 6mL de HF e 3 mL de HCl, e a mistura deixada em repouso durante 1 noite, mantendo-se o frasco semi-tampado. Em seguida, o frasco foi fechado e aquecido durante 9 horas a 160 °C. Após a decomposição da amostra e o resfriamento dos frascos, a solução obtida foi transferida para frasco de polipropileno graduado, cujo volume foi completado com água até 50 mL.

Em vista dos bons resultados obtidos e também pelas condições experimentais propiciadas, a metodologia B foi adotada. A metodologia B, embora adequada para elementos traço e minoritários, não se mostrou efetiva para a grande maioria dos elementos majoritários, sendo as recuperações de Si, Al, Na, Ti, K, Ca, Mg e Fe inferiores a 80%. Assim sendo, os elementos majoritários foram determinados por XRF, inclusive o P, que não foi detectado por ICP OES e não determinado por ICP-MS devido a interferências espectrais.³⁶ Somente o S foi determinado por ICP OES, com bons níveis de recuperação.

3.5.2 Extração do mercúrio

Para a determinação do Hg, este foi extraído com HNO₃, através do procedimento a seguir descrito: 0,500 g de carvão ou cinza de carvão foram pesados em frasco de polipropileno com capacidade para 15 mL, ao qual foram adicionados 4,5 mL de HNO₃ 65% (v/v) e a mistura deixada em repouso por 24 horas. Em seguida, o volume da mistura foi completado a 14 mL com água e a suspensão centrifugada a 2700 rpm por 2 minutos. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra, com acompanhamento de uma triplicata de provas em branco. O Hg foi determinado no sobrenadante, por CV AAS. Esse procedimento foi adaptado a partir da metodologia descrita por Collasiol *et al.*⁵⁸

3.5.3 Preparação da pastilha vítrea

A amostra pulverizada foi queimada a 1000 °C por cerca de 1 hora, até peso constante. Depois foi preparada a pastilha fundida, pela mistura de 1,000 g de amostra com 7 g do fundente (Li₂B₄O₇) em frasco de vidro, sendo a mistura homogeneizada em agitador mecânico por 5 minutos. Posteriormente, a mistura foi transferida para cadinho de platina contendo 6 gotas de

NH₄I 15 % (m/v), este utilizado como “desmoldante”. Em seguida foram adicionadas 5 gotas de H₂O₂ 30 % (v/v) e o cadinho levado para um forno mufla, onde permaneceu durante 15 minutos a 1200 °C. Após, o fundido obtido esfriado e moldado em disco de Pt a pastilha obtida foi mantida em dessecador até análise por XRF.

3.5.4 Extração com água dos elementos nas amostras de cinza (testes de lixiviação)

Para a simulação dos processos que ocorrem naturalmente no meio ambiente, algumas amostras de cinza foram lixiviadas com água, através do seguinte procedimento: 0,200g de amostra foram pesados em frasco de polipropileno, ao qual foram adicionados 40 mL de água. Esses foram agitados mecanicamente por 24 horas a 150 rpm. Após isso, o volume foi elevado a 50 mL com água e a suspensão centrifugada a 3000 rpm por 3 minutos. O extrato foi quantitativamente separado e adicionados 2 mL de HNO₃. O procedimento foi realizado em triplicata para cada amostra, com acompanhamento de uma triplicata de provas em branco. Os elementos traço e minoritários no extrato foram determinados por ICP OES e ICP-MS, enquanto que o Hg foi determinado por CV AAS. Para a determinação da condutividade e do pH foi realizada nova lixiviação das amostras, sendo pesados 0,800 g de cinza em frasco de polipropileno e adicionados 40 mL de água. O frasco foi agitado mecanicamente durante 24 horas e a suspensão final centrifugada a 3000 rpm por 3 minutos. O pH e a condutividade foram imediatamente determinados no extrato. Esse procedimento foi adaptado a partir da metodologia descrita por Pires e Querol.¹⁶

3.5.5 Análise imediata

A análise imediata das amostras de carvão foi realizada segundo os procedimentos descritos na *American Society For Testing Materials* (ASTM); D 3173 para determinação do teor de umidade,¹⁷ D 3174 para determinação do teor de cinzas¹⁸ e D 3175 para determinação de materiais voláteis.¹⁹ A percentagem de carbono fixo foi calculada da seguinte forma:²⁰

$$\text{Carbono fixo, \%} = 100 - (\text{umidade, \%} + \text{cinza, \%} + \text{materiais voláteis, \%})$$

Para a determinação do teor de cinzas no carvão foi utilizado o seguinte procedimento: 1,000 g de amostra foram pesados em cadinho, esse foi levado a um forno mufla e aquecido gradualmente de 450 °C até 500 °C durante 1 h. Após isso, a temperatura foi elevada de 500 a 700 °C, no decorrer de 1 h. Posteriormente, a temperatura foi elevada de 700 a 750°C, sendo mantida assim nas 2 horas subseqüentes. A quantidade de cinzas presente no carvão foi calculada da seguinte maneira:

Cinza, % = $[(A-B)/C] \times 100$, onde

A = massa do cadinho mais o resíduo de cinza, g

B = massa do cadinho vazio, g

C = massa de amostra utilizada, g

O teor de umidade foi calculado mediante a fórmula abaixo.

Teor de umidade, % = $[(A-B)/A] \times 100$, onde

A = massa de amostra pesada, g

B = massa de amostra pesada após aquecimento, g

O teor de materiais voláteis foi calculado como mostrado abaixo

1) Inicialmente foi calculada a perda em massa:

Perda em massa, % = $[(A-B)/A] \times 100$, onde

A = massa de amostra pesada, g

B = massa de amostra pesada após aquecimento, g

2) A partir da perda em massa foi, então, calculado o teor de matéria volátil:

Matéria Volátil, % = C - D, onde

C = Perda em massa, %

D = Teor de umidade, %

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi realizado tratamento estatístico dos resultados obtidos, mediante análise de cluster hierárquico, produzindo-se dendrogramas das concentrações dos elementos, o que permitiu agrupar as amostras por similaridade, facilitando assim a interpretação dos resultados obtidos. Para tanto foi utilizado o programa *Statistical Package of the Social Sciences*, versão 8.

Foi verificada a existência de correlação linear entre os elementos majoritários e o teor de cinza determinado nos carvões das unidades pesquisadas. Para o cálculo do coeficiente de correlação linear foi utilizada a expressão (1) descrita na página 14.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 VALIDAÇÃO DAS METODOLOGIAS

Foram desenvolvidas três metodologias para a decomposição das amostras (descritas no item 3.5.1), sendo os resultados obtidos semelhantes em todos os casos. Entretanto, devido à possibilidade de danificar os frascos do forno de microondas por causa do elevado número de amostras a serem decompostas e o pequeno número de frascos disponíveis, foi adotada a metodologia B (decomposição em bloco de aquecimento convencional). A metodologia C, embora tenha se mostrado bastante efetiva para a maioria dos elementos foi abandonada, tendo-se em vista a interferência do Cl nas determinações por ICP-MS⁴⁷ (formação de espécies moleculares com a mesma massa dos isótopos ⁷⁵As, ⁵⁵Mn, ⁵¹V, ⁵²Cr).³⁶ Além de comparar os resultados obtidos mediante as metodologias acima, a metodologia B e a extração de Hg foram validadas mediante análise de amostras de cinza leve, uma certificada (NIST 1633a, do *National Institute of Standard and Technology*) e outra não certificada, esta proveniente de Capivari de Baixo.

Na Tabela IX são mostrados os resultados obtidos. Observa-se que os valores encontrados mediante ambos os métodos de decomposição empregados (A e B) são concordantes com os valores certificados para grande parte dos elementos. As exceções são Mn, Mo, Rb, Sr e U cujas concentrações determinadas são ligeiramente inferiores aos valores certificados. Para Ba, foram obtidos melhores resultados quando empregada a decomposição em bloco de aquecimento convencional. Em relação à amostra de cinza não certificada analisada, foram obtidas concentrações semelhantes mediante ambos os métodos utilizados.

Tabela IX. Concentrações dos elementos determinadas mediante os diferentes métodos de decomposição das amostras de cinza. Todas as determinações foram feitas por ICP-MS, com exceção do Hg, que foi determinado por CV AAS. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Elemento	Nist ^a 1633a	Nist ^b 1633a	Valor Certificado	Amostra real ^a	Amostra real ^b
Ag	1,41 ± 0,15	1,44 ± 0,10	-	2,93 ± 0,13	3,08 ± 0,11
As	126 ± 8	122 ± 26	145 ± 15	4,65 ± 0,80	3,18 ± 0,39
Au	0,13 ± 0,03	0,37 ± 0,16	-	0,43 ± 0,16	0,08 ± 0,01
B	42,7 ± 0,1	44,4 ± 5,3	-	67,8 ± 9,4	52,4 ± 3,1
Ba	7,23 ± 1,05	638 ± 42	1500 ^c	201 ± 6	256 ± 13
Be	12,7 ± 2,2	13,2 ± 0,3	12 ^c	8,63 ± 0,31	7,84 ± 0,18
Cd	0,80 ± 0,01	0,98 ± 0,10	1,00 ± 0,15	0,80 ± 0,18	0,67 ± 0,12
Ce	94 ± 35	224 ± 20	180 ^c	89,1 ± 9,4	119 ± 29
Co	41 ± 1	43 ± 3	46 ^c	17,9 ± 0,6	19,0 ± 1,0
Cr	176 ± 4	166 ± 15	196 ± 6	104 ± 9	119 ± 17
Cu	101 ± 4	112 ± 7	118 ± 3	49,9 ± 0,7	48,1 ± 5,3
Ga	51,9 ± 4,3	43,3 ± 4,1	58 ^c	14,6 ± 3,7	17,5 ± 3,7
Ge	12,9 ± 0,6	18,6 ± 1,7	-	1,8 ± 1,0	4,9 ± 0,3
Li	160 ± 4	166 ± 26	-	86,6 ± 5,5	99,4 ± 17,1
Mn	113 ± 4	141 ± 14	179 ± 8	157 ± 25	206 ± 27
Mo	15 ± 1	21 ± 3	29 ^c	1,78 ± 0,04	1,80 ± 0,20
Nb	14,9 ± 0,9	21,9 ± 1,2	-	24,7 ± 0,6	26,9 ± 1,6
Ni	106 ± 3	122 ± 5	127 ± 4	47,0 ± 3,1	48,2 ± 2,0
Pb	64,1 ± 2,5	66,2 ± 7,1	72,4 ± 0,4	26,7 ± 1,5	23,1 ± 1,7
Pt	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	-	0,17 ± 0,09	0,14 ± 0,02
Rb	44 ± 15	68 ± 2	131 ± 2	54,2 ± 9	81,7 ± 4,2
Sb	4,5 ± 0,3	5,1 ± 0,9	6,8 ± 0,4	1,59 ± 0,64	1,06 ± 0,05
Se	10,3 ± 0,9	9,5 ± 0,5	10,3 ± 0,6	< 0,29 [*]	< 0,29 [*]
Sn	5,67 ± 0,14	69,7 ± 6,5	-	58,8 ± 2,8	65,8 ± 8,1
Sr	440 ± 10	1019 ± 71	830 ± 30	75,6 ± 7,8	71,2 ± 15,0
Tl	5,3 ± 0,4	5,0 ± 0,5	5,7 ± 0,2	1,70 ± 0,14	1,66 ± 0,11
U	7,3 ± 1,2	7,5 ± 1,0	10,2 ± 0,1	7,54 ± 0,88	10,6 ± 1,7
V	176 ± 1	283 ± 15	297 ± 6	193 ± 10	167 ± 16
Zn	221 ± 13	267 ± 14	220 ± 10	150 ± 11	141 ± 3
Zr	633 ± 118	519 ± 24	-	163 ± 8	182 ± 6
Y	68,1 ± 15,1	126 ± 10	-	31,0 ± 2,5	44,1 ± 12,2
Hg		0,15 ± 0,01 ^d	0,16 ± 0,01		< 0,007 [*]

a: decomposição aplicando o método A descrito no item 3.5.1; b: decomposição aplicando o método B descrito no item 3.5.1; c: valores informados no certificado; d: extração do mercúrio de acordo com o método descrito no item 3.5.2; * Os valores informados são os limites de detecção dos métodos. NIST: amostra certificada de cinza leve; Amostra real: cinza leve oriunda de Capivari de Baixo/SC.

4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

4.2.1 Concentração Total dos Elementos

Para caracterização do carvão e suas cinzas foram determinados 42 elementos. Nas Tabelas X, XI e XII são mostrados os valores médios das concentrações dos elementos minoritários e traço, relativos ao conjunto das amostras coletadas em cada termoeletrica. As concentrações dos elementos em cada amostra são mostradas nos Anexos A, B e C.

Na Tabela X, onde são mostrados os resultados da análise das cinzas leve, pode-se notar que as concentrações da maioria dos elementos são semelhantes nas amostras provenientes das unidades de Charqueadas e Candiota, com exceção de Au, B, Be, Ga, Li, Se e Sn, os quais são encontrados em concentrações mais elevadas na cinza leve de Charqueadas. Já as concentrações de Ba, Mn e Rb são mais altas na cinza leve de Candiota. Entretanto, a unidade que mais se diferencia é a de Figueira, principalmente em relação a U, As, Pb, Zn e Mo, cujas concentrações são cerca de 100 vezes superiores às encontradas nas amostras das outras unidades. Outros elementos como Ag, Ba, Cd, Ce, Co, Sb, Se, Tl, Zr e Hg também são encontrados em concentrações mais elevadas na unidade de Figueira.

Foi realizada nova análise das amostras de Figueira, fazendo-se a determinação dos elementos por ICP OES. No entanto, valores semelhantes foram encontrados. Após revisão bibliográfica a respeito do assunto, encontraram-se relatos⁵⁹ referentes a depósitos naturais de U, que existem nas redondezas da mina de carvão em questão, indicando que a formação geológica do local é diferente. Nos Estados Unidos, no estado de Dakota,⁶⁰ também existem jazidas de carvão contendo U em concentrações semelhantes às encontradas em Figueira. O Hg também é encontrado em concentrações mais altas nas amostras de Figueira.

As amostras de Capivari de Baixo diferenciam-se das demais com relação aos elementos Ag, As, Cd, Mo, U e Pb, uma vez que, as concentrações médias são maiores do que as encontradas nas amostras de Charqueadas e Candiota, porém menores do que as encontradas nas amostras de Figueira. Por outro lado, as concentrações de Be, Co e Sr são menores nas amostras Capivari de Baixo do que nas outras unidades.

No caso do Hg, foram encontradas baixas concentrações, ou não detectadas nas amostras analisadas. Além disso, percebe-se também que as concentrações de Au e Pt são muito baixas em todas as unidades (em torno de $0,09 \mu\text{g g}^{-1}$).

Em relação às amostras de cinza pesada, cujos resultados são mostrados na Tabela XI, observamos a mesma tendência anteriormente discutida no que diz respeito à cinza leve. De maneira geral, isto já era esperado, uma vez que tanto a cinza leve como a cinza pesada são provenientes do mesmo carvão. Entretanto, são notáveis as concentrações mais baixas dos elementos mais voláteis como As, Cd, Se e Hg, e concentrações mais elevadas de Mn, na cinza pesada, o que é decorrente do próprio processo de obtenção das cinzas.³⁴

Tabela X. Valores mínimos (mín), máximos (máx), médios (méd) e desvios padrão (s ou σ) das concentrações dos elementos minoritários e traço determinados nas amostras de cinza leve. Charqueadas, n = 7; Candiota, n = 8; Capivari de Baixo, n = 61 e Figueira, n = 4. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Unidade	Conc.	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo
Charqueadas	Mín	1,82	19,6	0,11	85,9	113	4,33	0,51	48,4	8,00	66,5	18,0	20,9	17,0	67,4	46,6	3,56
	Máx	2,56	75,3	0,16	435	513	10,6	1,00	159	16,8	96,5	37,4	57,4	69,3	415	109	7,38
	Méd	2,24	35,6	0,14	190	296	6,58	0,77	107	12,6	82,1	29,1	35,9	33,8	96,7	66,1	4,95
	s	0,25	20,9	0,02	118	161	2,43	0,18	41,4	3,11	10,8	6,61	12,6	18,5	27,3	25,3	1,44
Candiota	Mín	1,36	6,03	0,07	69,4	157	2,76	0,39	65,4	10,9	27,5	18,7	13,0	2,36	30,0	216	3,20
	Máx	1,83	17,1	0,15	335	751	3,79	0,79	124	17,0	47,2	22,9	28,7	5,03	44,6	394	5,63
	Méd	1,67	11,9	0,09	180	372	3,27	0,55	106	13,9	41,8	20,7	20,1	3,78	36,3	294	3,93
	s	0,16	4,16	0,02	92,0	194	0,35	0,14	23,7	2,90	9,80	1,62	5,31	1,15	5,50	58,4	0,93
Capivari de Baixo	Mín	1,34	9,34	0,04	26,7	68,8	0,27	0,32	43,8	1,53	30,8	9,65	6,61	3,79	17,0	73,5	1,68
	Máx	10,4	135	0,16	270	762	6,53	3,14	198	19,8	182	61,6	59,4	47,1	117	275	14,9
	Méd	4,58	44,9	0,09	98,3	430	2,83	1,29	111	9,00	84,1	28,1	24,9	17,6	59,3	141	5,86
	σ	1,98	28,5	0,03	54,1	171	1,50	0,59	31,7	4,37	36,6	11,6	10,7	9,57	25,4	42,4	2,93
Figueira	Mín	9,06	1263	0,07	72,7	537	3,85	10,7	116	13,1	104	39,2	19,2	46,9	80,8	274	181
	Máx	10,9	2475	0,08	161	816	8,96	21,4	372	22,3	115	59,8	35,9	92,4	125	334	563
	Méd	10,1	1820	0,08	123	660	6,67	16,4	224	18,1	111	52,6	27,4	68,7	107	305	385
	s	0,82	581	0,01	36,8	129	2,12	4,80	107	4,45	4,99	9,31	7,95	22,7	20,2	27,4	159
Unidade	Conc.	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
Charqueadas	Mín	29,5	21,1	32,8	0,05	29,7	<0,11*	1,57	3,14	52,4	1,51	4,98	141	84,8	39,1	25,4	0,05
	Máx	43,8	52,9	75,6	0,15	101	4,33	8,71	7,88	155	2,94	11,6	199	203	313	83,7	0,35
	Méd	36,5	37,1	57,3	0,10	59,8	-	3,57	5,74	107	2,25	8,45	171	134	214	55,9	0,11
	s	5,25	10,2	15,8	0,03	26,5	-	2,40	1,99	36,0	0,46	2,45	20,8	45,0	91,5	22,2	0,11
Candiota	Mín	17,7	13,3	17,1	0,04	63,2	0,30	<0,29*	2,17	62,2	0,99	3,52	69,0	44,7	179	34,0	<0,007*
	Máx	23,1	64,3	37,3	0,08	133	2,07	2,12	3,97	99,7	2,45	7,21	97,0	109	218	65,2	0,02
	Méd	21,3	27,1	26,2	0,07	107	1,03	-	2,96	88,4	1,67	5,65	89,1	83,6	196	52,0	-
	s	1,79	16,1	7,63	0,01	24,2	0,52	-	0,60	11,3	0,50	1,36	8,77	22,6	14,9	10,4	-
Capivari de Baixo	Mín	6,53	8,43	16,2	<0,03*	33,1	0,41	0,45	1,72	30,7	0,97	2,89	69,4	65,7	119	18,9	<0,007*
	Máx	43,4	59,8	139	0,22	120	5,51	14,5	7,52	126	7,91	22,7	383	647	953	124	0,96
	Méd	25,1	28,6	52,5	-	77,2	1,30	3,76	4,09	83,7	3,48	11,1	186	213	439	50,6	-
	σ	9,29	13,0	24,5	-	22,2	0,82	3,21	1,27	19,2	1,62	4,52	68,1	111	231	16,7	-
Figueira	Mín	15,7	40,3	2710	0,10	72,6	5,87	6,90	4,50	351	23,0	393	165	1603	787	142	0,35
	Máx	20,4	57,2	4086	0,12	107	8,89	15,7	5,70	586	35,0	916	278	2841	1061	208	3,16
	Méd	17,9	51,7	3477	0,11	92,0	7,38	11,4	4,84	466	29,7	609	231	2224	942	169	1,22
	s	1,96	7,67	623	0,01	16,8	1,33	4,53	0,58	103	5,63	229	51,2	658	128	28,7	1,31

* Os valores informados são os limites de detecção dos métodos. Todas as determinações foram feitas por ICP-MS, com exceção ao Hg, que foi determinado por CV AAS.

Tabela XI. Valores mínimos (mín), máximos (máx), médios (méd) e desvios padrão (s) das concentrações dos elementos minoritários e traço determinados nas amostras de cinza pesada. Charqueadas, n = 3; Candiota, n = 3; Capivari de Baixo, n = 5 e Figueira, n = 2. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Unidade	Conc.	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo
Charqueadas	Mín	1,16	6,05	0,08	17,0	92,6	2,44	0,27	84,2	6,53	47,5	12,8	12,8	5,80	51,3	57,6	2,80
	Máx	2,00	23,3	0,13	144	467	6,43	0,80	159	12,5	66,4	34,4	31,4	17,1	117	108	5,60
	Méd	1,53	11,8	0,10	70,6	245	4,74	0,40	104	9,25	54,9	24,0	21,1	9,82	85,1	86,9	3,83
	s	0,43	10,0	0,02	65,5	197	2,07	0,20	47,8	3,04	10,1	10,8	9,45	6,33	32,9	26,3	1,54
Candiota	Mín	0,90	2,12	0,05	73,0	136	1,61	<0,17*	28,0	10,1	22,3	16,0	8,82	1,15	32,5	270	5,15
	Máx	1,75	5,11	0,07	158	181	2,50	0,87	77,0	18,2	38,1	30,2	13,5	1,84	40,4	296	7,61
	Méd	1,40	4,01	0,06	107	156	2,16	-	48,9	13,4	32,1	21,0	11,8	1,46	36,5	277	6,05
	s	0,45	1,64	0,01	44,3	23,2	0,48	-	25,3	3,05	8,54	8,05	2,57	0,35	3,92	3,60	1,35
Capivari de Baixo	Mín	3,03	3,18	0,07	57,4	208	1,78	0,40	88,2	13,5	48,6	36,1	12,7	2,04	68,7	143	1,91
	Máx	5,60	7,33	0,10	152	548	3,00	0,80	188	16,0	156	41,4	20,6	6,27	94,2	211	5,38
	Méd	4,36	5,17	0,09	97,1	383	2,51	0,59	113	14,9	104	38,2	16,3	3,78	79,0	169	3,53
	s	1,01	2,04	0,01	35,0	124	0,46	0,15	40,9	1,15	40,9	2,47	2,89	1,67	10,7	29,0	1,42
Figueira	Mín	4,12	80,9	0,03	23,2	167	1,49	2,42	42,2	9,55	25,4	21,9	7,36	6,70	16,7	133	107
	Máx	4,93	282	0,03	144	425	3,16	3,03	76,4	19,2	48,2	34,6	12,1	10,8	56,3	270	118
	Méd	4,53	181	0,03	83,6	296	2,33	2,73	59,3	14,4	36,8	28,3	9,73	8,75	36,4	202	113
	s	0,57	142	0,00	85,4	182	1,18	0,43	24,2	6,82	16,1	8,98	3,35	2,90	27,8	96,9	7,78
Unidade	Conc.	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
Charqueadas	Mín	21,1	24,0	13,3	0,05	35,5	0,81	0,34	0,61	53,7	0,84	4,50	98,0	44,1	127	39,2	<0,007*
	Máx	31,6	58,4	49,3	0,35	99,7	1,83	0,43	3,09	176	2,78	10,8	146	143	220	84,0	0,03
	Méd	25,2	36,0	27,8	0,16	62,2	1,26	0,38	2,14	108	1,55	7,41	115	79,2	170	59,6	-
	s	5,57	19,4	19,1	0,16	33,5	0,52	0,04	1,33	62,7	1,06	3,20	26,6	55,4	46,4	22,6	-
Candiota	Mín	9,37	16,3	10,5	<0,03*	44,4	0,30	0,31	2,99	27,2	0,89	2,90	45,0	28,3	94,8	16,9	<0,007*
	Máx	18,3	92,2	19,8	0,05	71,7	3,00	0,61	4,75	70,1	1,05	4,20	82,8	59,5	176	39,9	0,02
	Méd	15,1	43,9	14,7	-	54,1	1,29	0,47	3,98	44,6	0,97	3,50	67,8	42,8	143	26,4	-
	s	4,97	42,0	4,70	-	15,3	1,49	0,15	0,90	22,6	0,08	0,62	20,0	15,7	42,4	12,0	-
Capivari de Baixo	Mín	20,8	37,2	7,55	0,09	45,9	0,31	<0,29*	3,97	74,6	1,02	7,90	142	68,4	285	28,5	<0,007*
	Máx	29,6	85,1	19,4	0,11	107	2,51	1,32	4,79	97,5	1,60	13,8	193	110	504	64,0	0,42
	Méd	25,7	60,4	13,4	0,10	82,4	1,07	-	4,23	83,8	1,33	10,4	173	88,8	395	49,7	-
	s	3,58	20,6	4,80	0,01	25,1	0,95	-	0,32	10,9	0,26	2,32	20,0	16,3	81,0	14,0	-
Figueira	Mín	4,60	28,0	92,7	<0,03*	19,1	1,69	1,11	4,49	82,0	3,83	226	51,2	253	405	59,0	0,03
	Máx	8,52	41,6	172	0,05	41,0	4,61	2,05	6,22	197	7,01	366	107	511	433	61,5	0,04
	Méd	6,56	34,8	132	-	30,1	3,15	1,58	5,36	140	5,42	296	79,1	382	419	60,3	0,04
	s	2,77	9,62	56,1	-	15,5	2,06	0,66	1,22	81,3	2,25	99,0	39,5	182	19,6	1,77	0,01

* Os valores informados são os limites de detecção dos métodos. Todas as determinações foram feitas por ICP-MS, com exceção ao Hg que foi determinado por CV AAS.

Na Tabela XII, onde são informadas as concentrações mínimas, máximas e médias dos elementos minoritários e traço nas amostras de carvão, os valores apresentados são referentes à base carvão, cujas cinzas foram obtidas em laboratório. Como o carvão tem uma matriz complexa e de difícil decomposição, foi realizada a queima do mesmo antes da decomposição com ácido, para a determinação dos elementos traço e minoritários. Porém, observou-se que elementos voláteis como Hg, S e Se são perdidos durante a queima. Assim sendo, esses elementos foram determinados diretamente no carvão, sem a queima prévia do mesmo. O Hg foi extraído diretamente do carvão, mediante o procedimento descrito no item 3.5.2, enquanto que o S e Se foram determinados mediante decomposição com ácido (método B). Os demais elementos foram determinados nas cinzas de carvão obtidas em laboratório e decompostas conforme o método B, descrito no item 3.5.1.

Observa-se na Tabela XII que o Hg não foi detectado na maioria dessas amostras, evidenciando a sua baixa concentração no carvão. As concentrações médias dos elementos traço e minoritários encontradas nos carvões das unidades pesquisadas estão dentro dos intervalos de concentração mostrados na Tabela II, com algumas exceções. No carvão de Figueira, As, Mo, Pb e U são encontrados em concentrações mais altas, e nos carvões de Charqueadas e Capivari de Baixo, as concentrações de Cr e Ge são maiores. Ainda, a concentração de Tl em todos os carvões pesquisados é maior que a concentração citada na literatura.¹⁶

Conforme esperado, os valores de concentração mostrados nas Tabelas X, XI e XII são maiores para a cinza do que para o carvão, uma vez que o carvão é queimado e ocorre a pré-concentração dos elementos na cinza.³⁴

Tabela XII. Valores mínimos (mín), máximos (máx), médios (méd) e desvios padrão (s) das concentrações dos elementos minoritários e traço determinados nas amostras de carvão. Charqueadas, n = 2; Candiota, n = 5; Capivari de Baixo, n = 10 e Figueira, n = 4. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Unidade	Conc.	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo
Charqueadas	Mín	1,29	9,19	0,05	35,9	169	4,16	0,34	62,1	2,21	36,6	11,3	9,99	5,44	29,9	63,3	2,21
	Máx	2,22	10,8	0,05	183	223	4,79	0,42	76,8	7,98	101	16,6	17,0	12,7	66,3	77,2	2,57
	Méd	1,76	10,0	0,05	109	196	4,47	0,38	69,5	5,09	68,9	13,9	13,5	9,10	48,1	70,2	2,39
	s	0,66	1,17	0,00	104	38,5	0,44	0,06	10,4	4,08	45,8	3,80	4,98	5,17	25,8	9,85	0,25
Candiota	Mín	0,74	5,77	0,03	48,6	140	1,35	0,36	53,1	5,86	17,3	11,0	9,37	1,66	15,3	15,3	1,98
	Máx	1,13	12,4	0,05	129	351	1,63	0,44	90,4	9,62	35,2	13,8	18,8	3,44	32,1	32,1	2,96
	Méd	0,89	8,95	0,04	80,5	239	1,60	0,40	64,9	7,29	24,2	12,4	13,2	2,66	21,1	21,1	2,08
	s	0,22	2,72	0,01	29,7	76,9	0,17	0,04	15,6	1,56	6,73	1,19	2,22	0,74	6,44	6,44	0,51
Capivari de Baixo	Mín	1,99	9,63	0,04	38,8	125	1,32	0,45	38,6	4,63	44,4	9,49	7,93	3,99	31,7	62,3	2,04
	Máx	3,24	23,3	0,10	94,8	392	4,73	0,85	65,8	8,24	118	21,9	15,4	10,5	48,1	113	3,63
	Méd	2,55	13,0	0,06	67,1	237	1,90	0,55	54,1	6,33	76,3	16,1	12,0	6,99	36,8	82,7	2,63
	s	0,39	3,94	0,02	18,2	72,1	1,00	0,19	8,33	1,15	29,4	3,16	2,56	1,92	5,06	16,6	0,59
Figueira	Mín	0,53	111	0,01	26,6	9,40	0,20	0,24	5,09	1,77	15,8	4,44	1,30	4,77	2,75	15,5	13,4
	Máx	2,43	347	0,01	55,7	142	2,11	2,57	44,2	6,66	62,0	14,7	6,35	15,4	9,60	88,3	44,2
	Méd	1,26	166	0,01	34,9	68,5	0,76	1,83	18,4	3,82	30,6	11,2	2,72	9,27	10,9	45,9	42,9
	s	0,82	120	0,00	13,9	60,7	0,91	1,10	18,0	2,26	21,3	4,58	2,42	5,05	12,7	32,9	20,4
Unidade	Conc.	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se ^a	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg ^a
Charqueadas	Mín	11,9	8,08	20,6	0,05	38,2	<0,11*	1,20	1,67	52,4	0,97	5,88	77,2	61,6	145	28,9	<0,007*
	Máx	18,1	40,4	26,9	0,05	51,4	0,42	1,30	2,24	70,6	1,36	7,37	86,8	62,2	178	44,8	0,01
	Méd	15,0	24,2	23,7	0,05	44,8	-	1,25	1,95	61,5	1,17	6,62	82,0	61,2	162	36,9	-
	s	4,37	22,8	4,46	0,00	9,27	-	0,07	0,41	12,9	0,28	1,05	6,76	0,41	23,5	11,2	-
Candiota	Mín	9,28	7,75	15,5	0,03	49,9	0,31	0,60	1,52	40,2	0,86	2,41	43,3	48,3	88,4	22,1	<0,007*
	Máx	14,8	23,7	20,0	0,05	111	1,16	1,27	2,60	75,0	1,28	4,53	67,0	69,5	127	37,4	0,01
	Méd	11,9	13,6	17,9	0,04	70,6	0,61	0,93	2,08	55,6	1,04	3,41	51,7	56,7	109	28,6	-
	s	2,18	6,08	1,73	0,01	23,8	0,35	0,25	0,47	14,6	0,17	0,83	9,49	10,1	18,6	6,26	-
Capivari de Baixo	Mín	11,0	13,7	16,6	0,05	34,3	0,35	0,96	1,70	35,5	1,19	4,58	84,0	61,7	203	22,7	<0,007*
	Máx	18,6	53,9	33,6	0,09	51,0	1,90	2,38	3,27	58,9	2,37	7,83	127	124	362	33,3	0,68
	Méd	14,2	31,4	20,8	0,07	44,8	0,77	1,73	2,21	43,9	1,63	6,02	99,3	86,3	274	27,1	-
	s	2,50	17,5	5,06	0,01	5,98	0,51	0,46	0,50	6,57	0,35	0,99	13,9	23,5	54,0	3,47	-
Figueira	Mín	1,10	6,03	19,9	<0,03*	1,61	1,00	1,57	0,13	11,9	0,60	37,3	16,2	36,9	58,8	7,23	<0,007*
	Máx	4,42	54,8	1160	<0,03*	21,2	1,63	2,73	1,19	122	7,13	112	58,4	449	242	37,3	0,01
	Méd	2,51	21,2	475	-	7,98	1,27	2,06	0,70	42,2	3,18	71,6	33,0	204	115	18,5	-
	s	1,46	22,7	530	-	8,94	0,31	0,50	0,46	53,7	2,92	32,1	18,1	174	85,1	13,6	-

* Os valores informados são os limites de detecção dos métodos. a – Valores obtidos a partir da análise direta do carvão bruto. Todas as determinações foram feitas por ICP-MS, com exceção ao Hg que foi determinado por CV AAS.

Na Tabela XIII são mostradas as concentrações mínimas, máximas, médias e os desvios padrão (s) dos óxidos presentes nas cinzas e no carvão. As concentrações dos óxidos são obtidas a partir das concentrações dos elementos majoritários, que foram determinadas por XRF. A concentração de S foi determinada por ICP OES. As concentrações dos óxidos em cada amostra são mostradas nos Anexos D, E e F. Com base nos dados mostrados na Tabela XIII, conclui-se que a concentração de SiO_2 nas cinzas é similar nas amostras coletadas nas diferentes unidades. Com relação ao Al_2O_3 , TiO_2 e Fe_2O_3 , observa-se que estes são encontrados em concentrações semelhantes nas amostras de Charqueadas e Capivari de Baixo. Relacionando-se somente a cinza pesada, não se observa variação da concentração dos elementos majoritários nas amostras das diferentes unidades, ou seja, os valores são semelhantes. Há exceções, como é o caso das amostras da unidade de Charqueadas onde a concentração de CaO é duas vezes superior às demais, enquanto que nas amostras da unidade de Candiota a concentração de SO_3 é maior. Em relação ao carvão, as concentrações de SO_3 estão de acordo com o que é descrito na literatura,¹⁰ sendo o carvão do Paraná o que contém teores médios mais elevados de S, em comparação aos carvões de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Enquanto isso, o carvão do Rio Grande do Sul possui teores médios de SiO_2 mais elevados. Em relação aos outros óxidos, as concentrações dos mesmos são semelhantes no carvão dos três estados. Em relação às amostras da unidade de Figueira, estas não se diferenciaram da mesma forma que o observado em relação aos elementos traço e minoritários.

Tabela XIII. Valores mínimos, máximos, médios e desvios padrão (s) das concentrações dos óxidos dos elementos determinados em amostras de cinza leve, cinza pesada e carvão. As concentrações são expressas em % (m/m).

Unidade	Concentração	SiO ₂	Al ₃ O ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Cinza Leve											
Charqueadas n = 7	Mínima	59,7	22,2	1,13	2,51	0,58	1,31	0,13	1,39	0,05	0,40
	Máxima	63,5	29,9	1,40	3,45	0,66	1,88	0,15	1,51	0,06	1,28
	Média	62,2	28,5	1,27	2,94	0,62	1,58	0,14	1,43	0,05	1,04
	s	1,28	1,00	0,10	0,31	0,03	0,21	0,01	0,04	0,00	0,68
Candiota n = 8	Mínima	64,7	19,5	0,68	4,25	0,75	0,81	0,17	1,61	0,06	0,08
	Máxima	69,8	20,7	0,81	9,00	0,96	1,40	0,73	1,86	0,06	1,10
	Média	67,2	20,1	0,77	6,55	0,84	1,00	0,31	1,79	0,06	0,31
	s	1,55	0,48	0,04	1,71	0,09	0,22	0,19	0,09	0,00	0,33
Capivari de Baixo n = 8	Mínima	48,9	25,8	1,22	3,90	0,55	0,75	0,27	2,30	0,07	0,30
	Máxima	59,8	28,9	1,53	6,24	0,93	1,15	1,19	2,90	0,09	0,88
	Média	57,7	27,6	1,40	5,08	0,75	1,05	0,59	2,72	0,08	0,56
	s	3,63	1,09	0,10	0,68	0,12	0,13	0,36	0,19	0,01	0,20
Figueira n = 4	Mínima	54,7	18,8	1,04	10,4	0,87	1,50	0,91	2,34	0,18	0,99
	Máxima	59,5	23,1	1,28	14,2	1,38	1,75	1,29	2,73	0,26	2,38
	Média	56,5	21,1	1,17	11,9	1,17	1,66	1,04	2,52	0,22	1,56
	s	2,16	2,03	0,11	1,70	0,22	0,11	0,18	0,20	0,03	0,59
Cinza Pesada											
Charqueadas n = 3	Mínima	60,0	25,5	0,99	4,54	0,23	2,46	0,22	1,34	0,05	1,20
	Máxima	61,9	26,3	1,10	5,09	0,62	3,07	0,27	1,41	0,06	3,83
	Média	61,0	25,8	1,03	4,79	0,49	2,78	0,25	1,37	0,05	2,08
	s	0,91	0,43	0,06	0,26	0,22	0,31	0,02	0,04	0,00	1,51
Candiota n = 3	Mínima	52,4	14,0	0,58	4,56	0,94	1,13	0,16	1,28	0,06	1,27
	Máxima	59,8	17,8	0,76	5,93	1,47	1,55	0,30	1,63	0,06	6,28
	Média	56,1	14,6	0,67	5,24	1,21	1,34	0,23	1,45	0,06	3,77
	s	5,25	1,93	0,12	0,97	0,37	0,29	0,10	0,24	0,00	3,54
Capivari de Baixo n = 5	Mínima	58,1	24,4	1,21	6,44	0,63	0,98	0,31	2,43	0,06	0,05
	Máxima	61,3	25,4	1,38	10,6	0,69	1,21	1,21	2,55	0,07	2,85
	Média	60,1	24,9	1,31	8,08	0,70	1,12	1,12	2,47	0,07	1,08
	s	1,20	0,44	0,08	1,79	0,04	0,09	0,09	0,05	0,01	1,12
Figueira n = 2	Mínima	69,1	10,2	0,51	12,6	0,34	1,31	1,23	1,37	0,10	1,01
	Máxima	71,6	11,5	0,62	13,2	0,42	1,37	1,37	1,57	0,10	1,91
	Média	70,4	10,9	0,57	12,9	0,38	1,34	1,30	1,47	0,10	1,46
	s	1,77	0,92	0,08	0,42	0,06	0,04	0,10	0,14	0,00	0,64

Continuação da Tabela XIII

Unidade	Concentração	SiO ₂	Al ₃ O ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ ^a
Carvão											
Charqueadas n = 2	Mínima	34,0	14,6	0,64	1,79	0,35	1,02	0,29	0,79	0,03	2,32
	Máxima	34,2	14,6	0,64	1,96	0,38	1,04	0,43	0,79	0,03	2,83
	Média	34,1	14,6	0,64	1,87	0,36	1,03	0,36	0,79	0,03	2,57
	s	0,09	0,01	0,00	0,21	0,03	0,02	0,04	0,01	0,00	0,35
Candiota n = 5	Mínima	27,9	8,70	0,34	1,82	0,40	0,35	0,07	0,78	0,03	0,80
	Máxima	35,4	10,5	0,39	3,06	0,51	0,81	0,17	1,93	0,03	2,24
	Média	32,5	9,53	0,37	2,58	0,44	0,55	0,13	0,87	0,03	1,39
	s	3,46	0,81	0,02	0,57	0,05	0,23	0,04	0,07	0,00	0,64
Capivari de Baixo n = 10	Mínima	20,6	9,49	0,47	1,41	0,15	0,44	0,10	0,58	0,02	1,03
	Máxima	25,5	11,6	0,65	2,40	0,33	0,58	0,30	1,23	0,04	3,85
	Média	24,1	11,0	0,58	2,12	0,27	0,50	0,18	1,06	0,03	1,79
	s	1,32	0,63	0,06	0,27	0,06	0,04	0,05	0,19	0,01	0,95
Figueira n = 4	Mínima	11,3	4,27	0,26	3,21	0,18	0,30	0,20	0,44	0,04	1,27
	Máxima	21,3	5,72	0,30	4,27	0,27	0,97	0,50	0,74	0,05	9,75
	Média	16,7	4,90	0,27	3,84	0,22	0,56	0,36	0,62	0,04	3,69
	s	4,54	0,64	0,02	0,45	0,04	0,29	0,13	0,14	0,00	4,07

a – Valores obtidos a partir da análise direta do carvão bruto; Todas as determinações foram feitas por XRF, com exceção ao S que foi determinado por ICP OES.

Na Tabela XIV são mostrados os resultados obtidos através da análise imediata das amostras de carvão, onde se nota que os carvões de Figueira contêm menores teores de cinza e, em média, 30% de carbono fixo. Em consequência disso, esse carvão tem maior poder calorífico que os demais. O carvão de Santa Catarina tem um teor de cinza em torno de 40%, 20 a 25% de material volátil e, em média, 35% de carbono fixo. Enquanto isso, os carvões do RS (Candiota, Charqueadas e São Jerônimo) têm um teor de cinza que varia de 35 a 50% e, em média, 30% de materiais voláteis. Assim, durante a combustão desses carvões são gerados maiores quantidades de resíduos (cinzas). De maneira geral, pode-se dizer que o poder calorífico dos carvões aumenta do Rio Grande do Sul para o Paraná. Vale salientar que as diferenças existentes entre os carvões do RS podem ser também devidas à falta de homogeneidade na camada de carvão e ainda entre as camadas, na mina de origem.²

Tabela XIV. Análise imediata das amostras de carvão. Os resultados são expressos em % (m/m).

Local	Amostra	Umidade	Teor de Cinza	Matéria Volátil	Carbono Fixo
Candiota	04-155	8,90	47,5	33,0	10,5
	04-156	6,50	50,1	28,6	14,8
	04-157	4,40	52,1	26,6	16,9
	04-163	6,10	46,4	34,7	12,8
	04-164	4,80	43,4	23,7	28,1
Charqueadas	04-130	8,60	54,3	30,6	6,50
	04-148	7,80	54,1	28,8	9,40
S. Jerônimo	05-225	1,60	38,4	30,8	29,2
	05-001	2,00	44,0	22,6	31,4
Capivari de Baixo	05-002	1,00	35,2	23,1	40,7
	05-005	2,70	40,7	25,1	31,5
	05-006	1,00	42,2	24,0	32,9
	05-009	5,10	41,2	24,2	29,5
	05-010	1,40	41,5	23,1	34,0
	05-013	1,10	42,0	22,4	34,5
	05-014	1,20	41,1	23,0	34,7
	05-018	0,90	42,2	22,5	34,4
	05-019	1,50	41,4	23,2	33,9
	Figueira	05-290	4,90	34,6	40,8
05-291		4,00	32,8	43,3	19,9
05-295		1,00	22,2	41,5	36,3
05-296		0,80	25,3	40,3	33,6

4.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Organizar, interpretar e analisar os dados obtidos, bem como caracterizar as amostras provenientes das minas e usinas termoelétricas pesquisadas, trouxe a necessidade do uso de uma ferramenta estatística. Entre as diversas ferramentas estatísticas, o agrupamento hierárquico, utilizado nesse trabalho, é uma técnica de análise estatística multivariada, onde as amostras são interligadas por associações, sendo gerado um dendrograma.

No dendrograma é representada a história do agrupamento, ele é um gráfico em forma de árvore no qual a escala horizontal indica o nível de similaridade. No eixo vertical são marcados os elementos amostrais, numa ordem conveniente associada à história de agrupamento. A escolha do número final de grupos dependerá da finalidade da interpretação dos resultados.⁵⁵

Para a interpretação dos dendrogramas foi escolhido o nível de similaridade 1, pois nesse nível é observado um maior número de grupos. Desta forma, foi possível visualizar as diferenças entre as unidades amostrais, no caso, as amostras das diferentes termoelétricas.

Nas Figuras 3A, 4C e 5E as variáveis são as concentrações de 31 elementos traço e minoritários (exceto o Hg), enquanto que nas Figuras 3B, 4D e 5F as variáveis são as concentrações de 10 elementos majoritários.

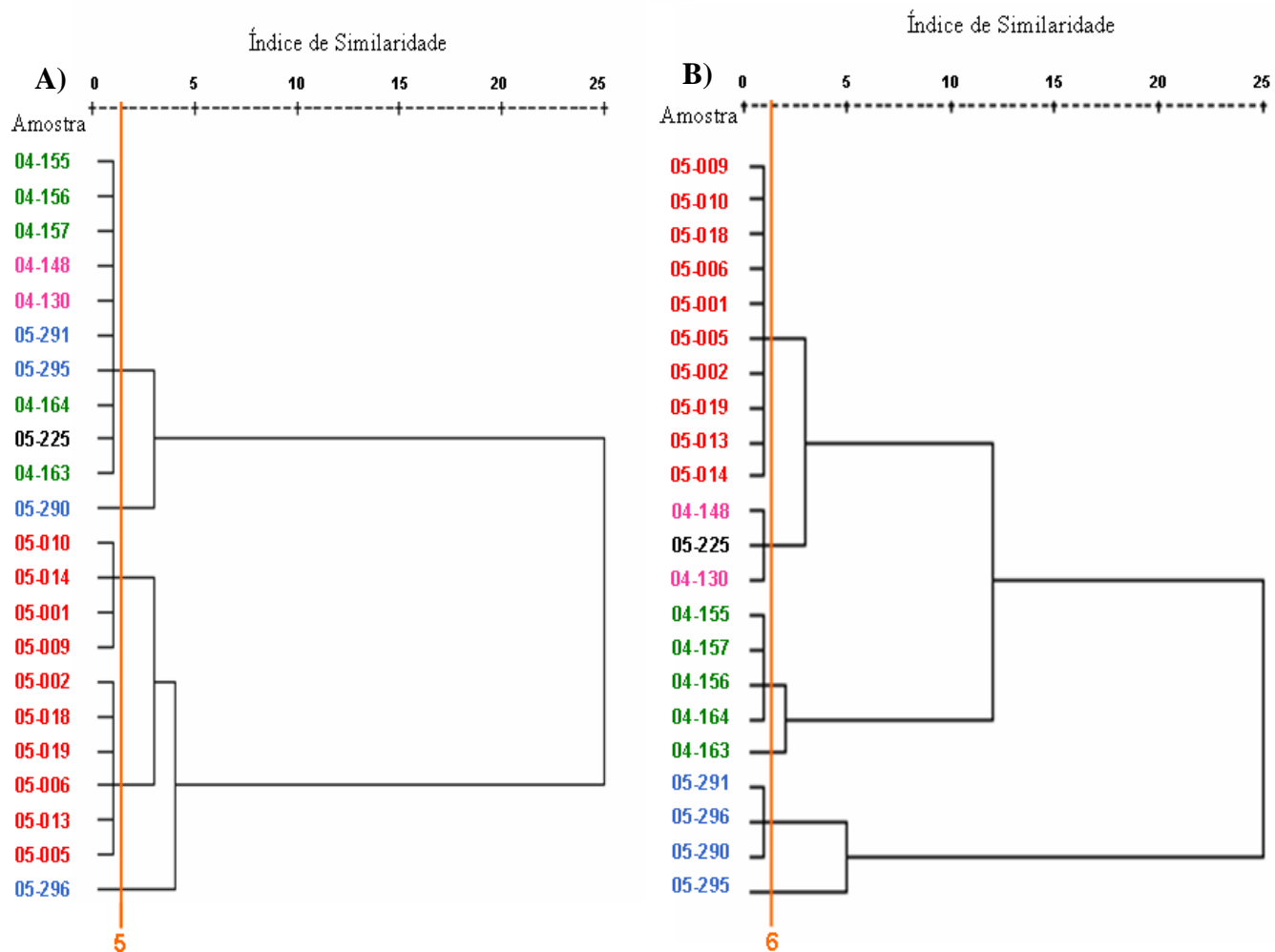


Figura 3. Dendrograma das concentrações dos elementos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico, para amostras de **carvão**. Em (A) são utilizadas 31 variáveis para os elementos traço e minoritários e em (B) 10 variáveis para os elementos majoritários. Na cor **rosa** está representada a usina Termoelétrica de Charqueadas, em **verde** a de Candiota, em preto a de São Jerônimo, em **vermelho** a de Capivari de Baixo e em **azul** a de Figueira.

Os dendrogramas A e B mostrados na Figura 3 evidenciam a similaridade existente entre as amostras de carvão analisadas, indicando que se dividem em 5 e 6 grupos. Pode-se notar na Figura 3 A, para os elementos traço e minoritários, que as amostras de Capivari de Baixo não apresentam similaridade com as das outras unidades. Além disso, as amostras das unidades de Figueira, Candiota, Charqueadas e São Jerônimo não se diferenciam entre si. Percebe-se na Figura 3 B para os elementos majoritários, que as amostras de Charqueadas e São Jerônimo são similares, e que as de Candiota, Capivari de Baixo e Figueira não apresentam similaridade com as demais.

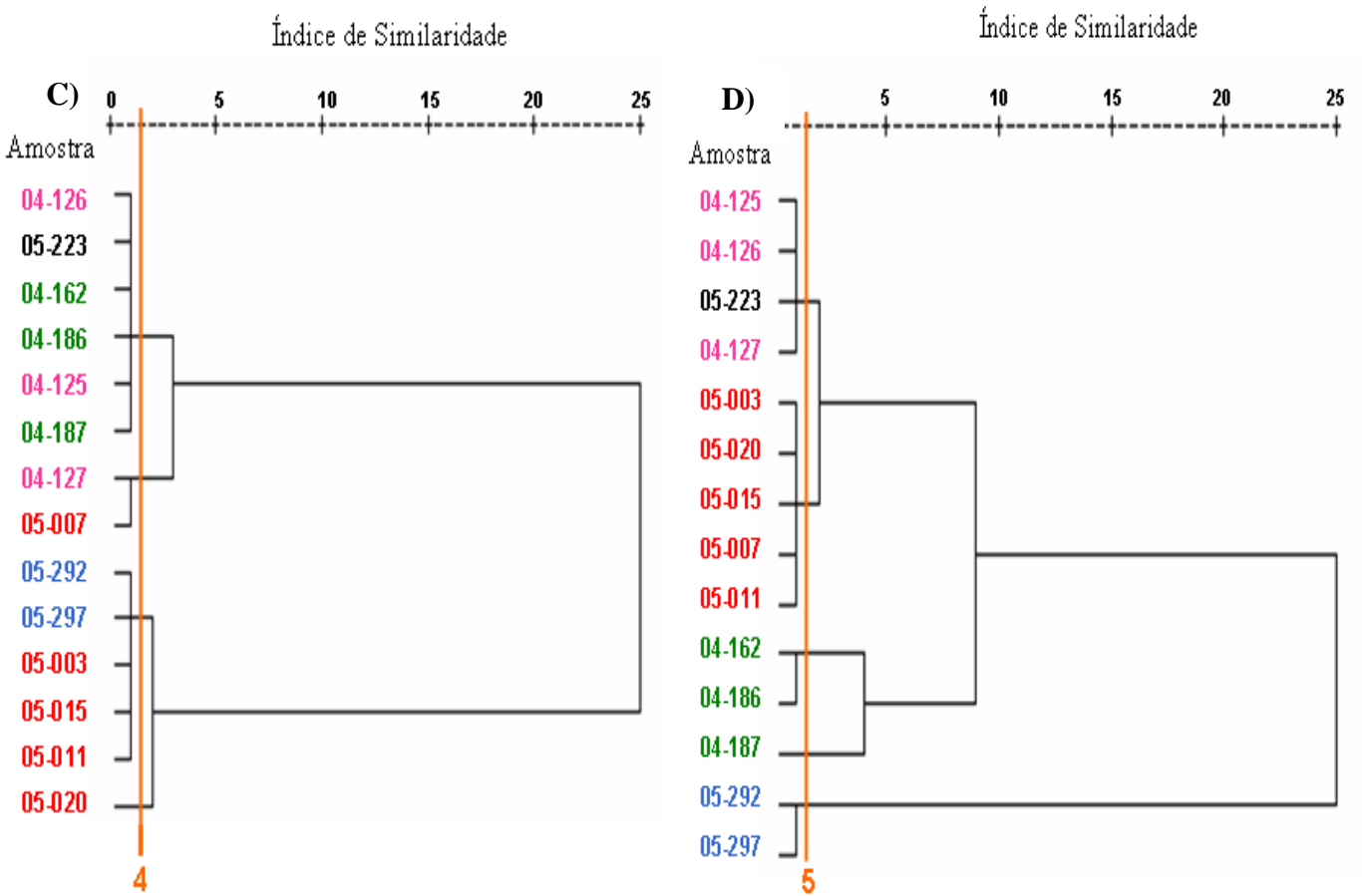


Figura 4. Dendrograma das concentrações dos elementos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico para amostras de **cinza pesada**. Em (C) são utilizadas 31 variáveis para os elementos traço e minoritários e em (D) 10 variáveis para os elementos majoritários. Na cor **rosa** está representada a usina Termoelétrica de Charqueadas, em **verde** a de Candiota, em preto a de São Jerônimo, em **vermelho** a de Capivari de Baixo e em **azul** a de Figueira.

Nas Figuras 4 C e D, que mostram os dendrogramas das concentrações dos elementos traço e majoritários, nas amostras de cinza pesada, percebe-se novamente (na Fig. 4 D) que as amostras de Candiota, Capivari de Baixo e Figueira mostram-se isoladas em grupos diferentes. Em relação aos elementos traço e minoritários (Fig. 4 C), as amostras de Capivari de Baixo são similares às de Figueira, com exceção de uma amostra de Capivari de Baixo, que foi unida em um outro grupo. Observa-se ainda que não há diferenciação quanto aos elementos traço e minoritários nas amostras de cinza pesada provenientes de Charqueadas, Candiota e São Jerônimo.

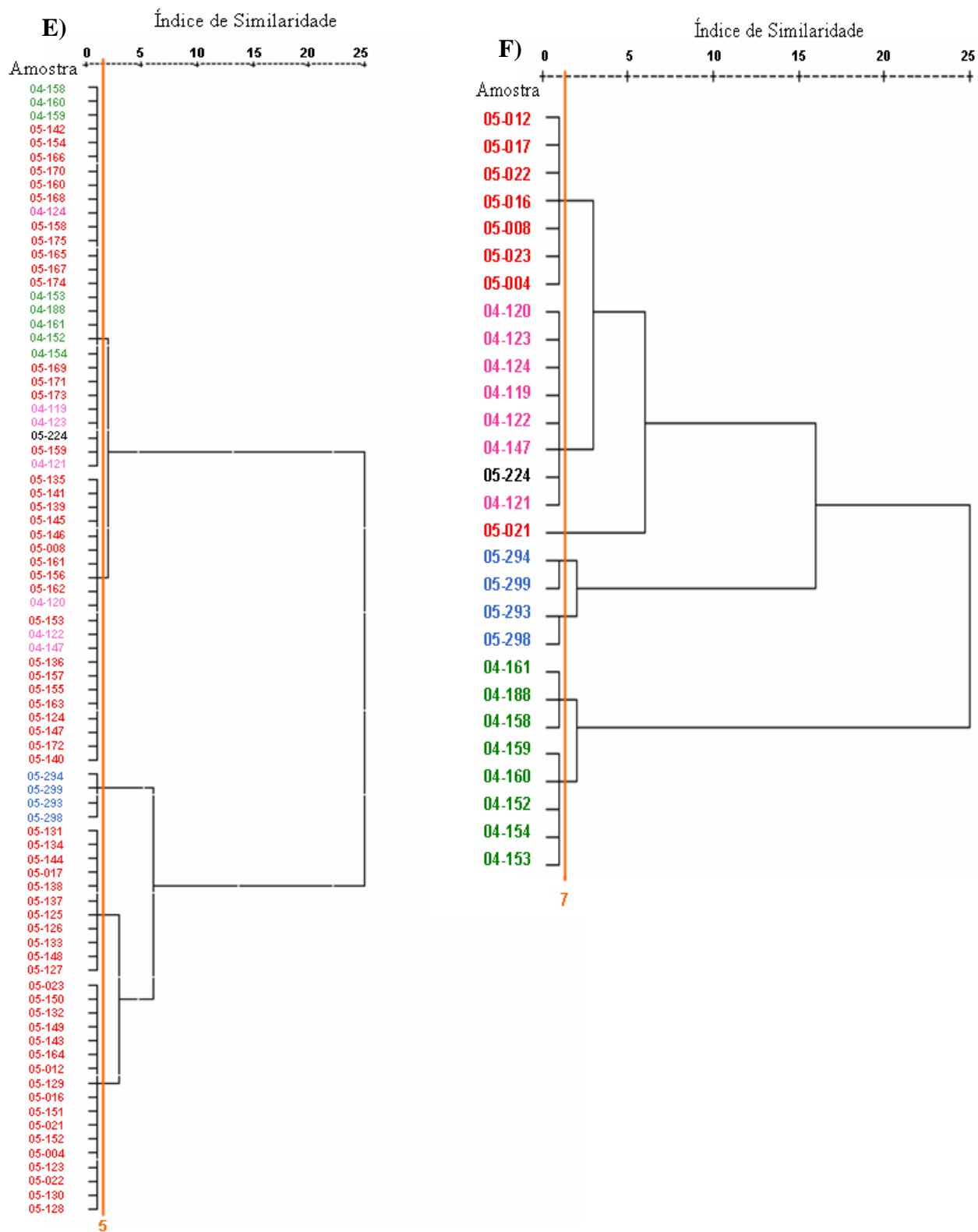


Figura 5. Dendrograma das concentrações dos elementos, obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico para amostras de **cinza leve**. Em **(E)** são utilizadas 31 variáveis para os elementos traço e minoritários e em **(F)** 10 variáveis para os elementos majoritários. Na cor **rosa** está representada a usina Termoelétrica de Charqueadas, em **verde** a de Candiota, em preto a de São Jerônimo, em **vermelho** a de Capivari de Baixo e em **azul** a de Figueira.

Quanto aos elementos traço e minoritários na cinza leve, na Figura 5 E nota-se que apenas a unidade de Figueira se diferencia das demais. Não há diferenciação dos elementos traço e minoritários na cinza leve das outras quatro unidades. Na Figura 5 F, observa-se que a cinza leve de Capivari de Baixo, Candiota e Figueira não têm similaridade entre si e nem com a das outras unidades, em relação aos elementos majoritários, como já foi visto anteriormente para as amostras de carvão e cinza pesada (Figuras 3B e 4D, respectivamente). Enquanto isso, as amostras de São Jerônimo e de Charqueadas apresentam similaridade entre si, o que já era esperado, uma vez que, o carvão utilizado em ambas as usinas é oriundo da mesma mina.

4.3.1 Análise de Correlação Linear

Foram realizados testes de correlação linear entre os óxidos dos elementos majoritários e o teor de cinza nos carvões analisados. Esse tratamento não foi possível para os carvões provenientes de São Jerônimo e Charqueadas, devido ao baixo número de amostras disponíveis (uma de São Jerônimo e duas de Charqueadas).

Na Tabela XV observa-se que os óxidos de Si e Al têm correlação linear quase que perfeita com o teor de cinza, o que é evidenciado para as três unidades mostradas. Observa-se ainda que os óxidos de Mg, Na, K, Ca e S têm correlação linear positiva com o teor de cinza, sendo $0,80 \leq r \leq 0,97$ para os carvões de Figueira. Entretanto, não é observada correlação entre o teor de cinza e o óxido de P em nenhum carvão analisado.

Observa-se também correlação linear positiva entre óxido de Ti e o teor de cinza, para os carvões de Capivari de Baixo e Figueira. Para os carvões de Candiota observa-se correlação linear positiva entre o teor de cinza e o óxido de Fe, enquanto que para os demais carvões não se observa correlação entre esse elemento e o teor de cinza.

Tabela XV. Correlação linear (r) entre as concentrações dos óxidos dos elementos e os teores de cinza nos carvões provenientes das diferentes unidades.

Óxidos	Unidades		
	Candiota	Capivari de Baixo	Figueira
	r		
SiO₂	0,9430	0,9884	0,9952
Al₂O₃	0,8821	0,8821	0,8425
TiO	0,3878	0,7905	0,8103
Fe₃O₂	0,7128	0,031	0,4331
MgO	0,4723	0,2877	0,9056
CaO	0,5745	0,006	0,8773
Na₂O	0,1307	0,3024	0,9752
K₂O	0,2810	0,3330	0,9822
P₂O₅	0,003	0,034	0,063
SO₃	0,4304	0,2991	0,8130

4.4 ENRIQUECIMENTO DOS ELEMENTOS NA CINZA DE CARVÃO

Os elementos dividem-se de maneira distinta nas cinzas durante o processo de combustão do carvão. Na Figura 6 são mostradas as razões das concentrações dos elementos majoritários, na cinza leve e na cinza pesada. Os valores maiores que 1 indicam enriquecimento na cinza leve. Nota-se que para as unidades do RS (Charqueadas, Candiota) e Capivari de Baixo, elementos considerados fixos, Ca, Fe e Mg, estão enriquecidos na cinza pesada, com exceção de Mg em Charqueadas e Fe em Candiota. Pode-se observar que o Si se divide de maneira semelhante em ambas as cinzas.

Nota-se ainda um perfil diferenciado para as amostras de São Jerônimo, sendo o Ti, Ca, Mg, P e S enriquecidos na cinza leve. Isso pode ser devido ao fato dessa usina utilizar tecnologia de combustão do carvão e coleta de cinza leve diferentes das demais. Em São Jerônimo, o carvão é queimado em grelhas e a cinza leve é coletada em ciclones, enquanto que nas outras unidades a queima é realizada a partir do carvão pulverizado e a coleta da cinza leve feita em precipitadores

eletrostáticos. Observou-se que as cinzas de Figueira têm um perfil diferente das demais, pois Al, Ti, K, P e S são enriquecidos na cinza leve, enquanto que os demais elementos estão enriquecidos na cinza pesada. Isso demonstra novamente que o carvão relacionado com essa unidade é diferente daqueles relacionados com as demais unidades estudadas.

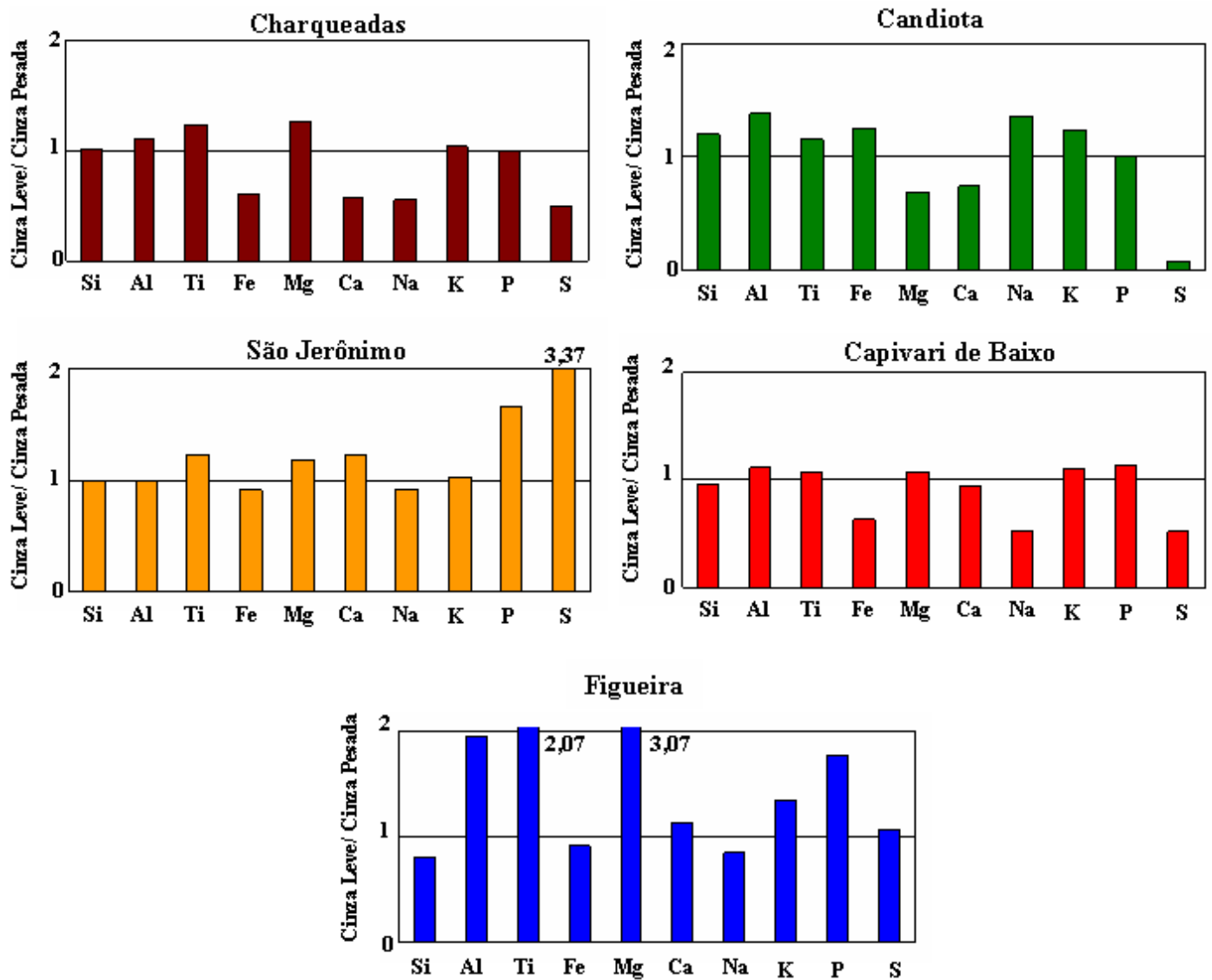


Figura 6. Enriquecimento dos elementos majoritários (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si e Ti) nas cinzas leve e pesada. O eixo y refere-se às razões das concentrações dos elementos nas cinzas leve e pesada.

Na Figura 7 é mostrado o enriquecimento dos elementos traço e minoritários nas cinzas leve e pesada. Nas cinzas das unidades do RS, elementos como As, B, Cd, Ga, Ge, Pb, Se Tl e Zn estão enriquecidos na cinza leve. Isso já era esperado por se tratar de elementos voláteis. Enquanto isso, o Mn, considerado elemento de baixa volatilidade está enriquecido na cinza pesada. Os resultados obtidos nesse trabalho, para os elementos anteriormente citados, estão de acordo com perfil observado na cinza do carvão de Candiota, reportado no trabalho realizado por Pires e Querol.¹⁶ Para as cinzas de Capivari de Baixo é observado perfil semelhante ao obtido para as cinzas das unidades do RS. Além disso, observa-se que a unidade de Figueira se diferencia das demais, pois os elementos distribuem-se em sua maior parte na cinza leve, ou seja, só há enriquecimento nessa cinza. Esse perfil diferenciado de Figueira se deve provavelmente às elevadas concentrações de diversos elementos encontradas nessas amostras.

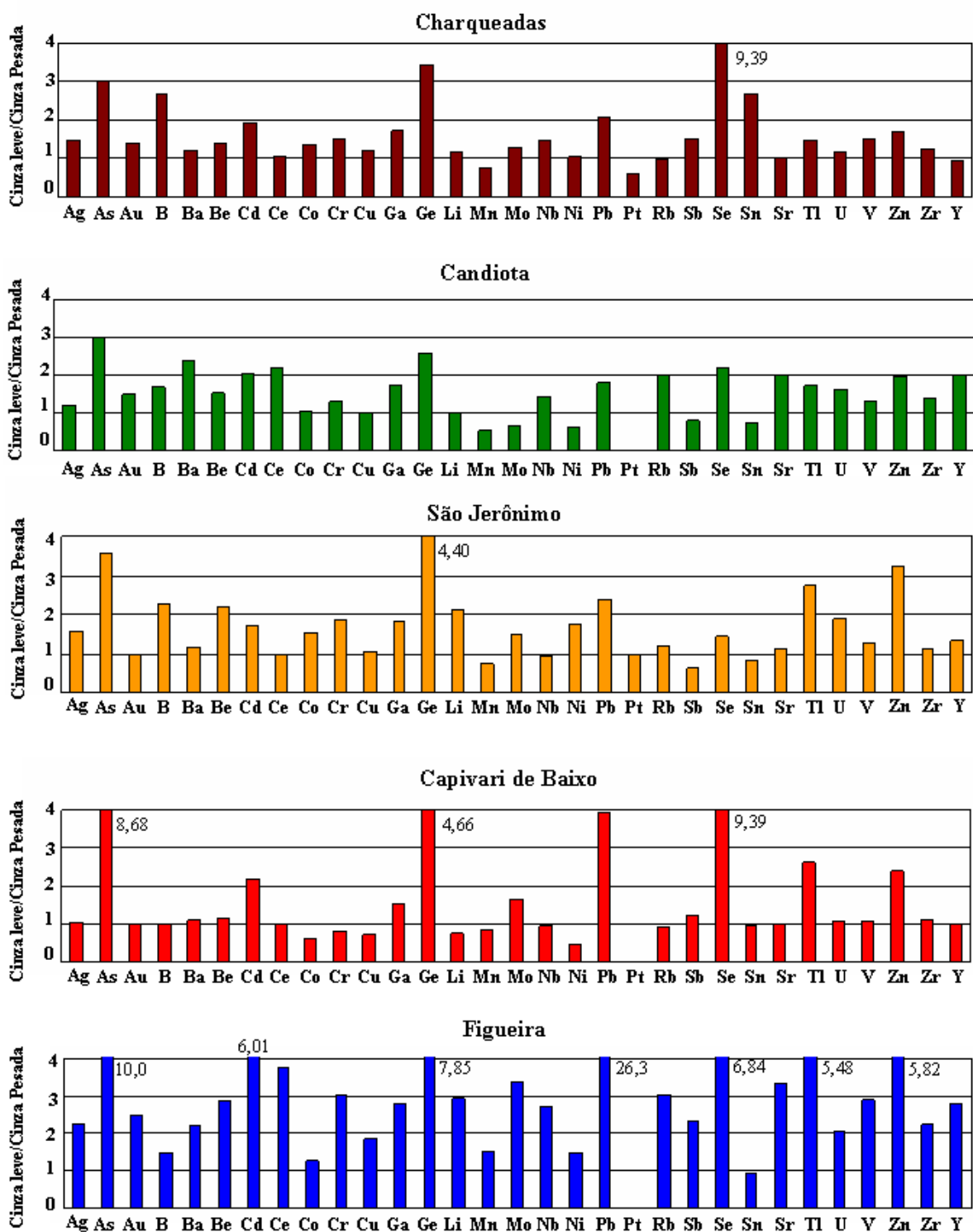


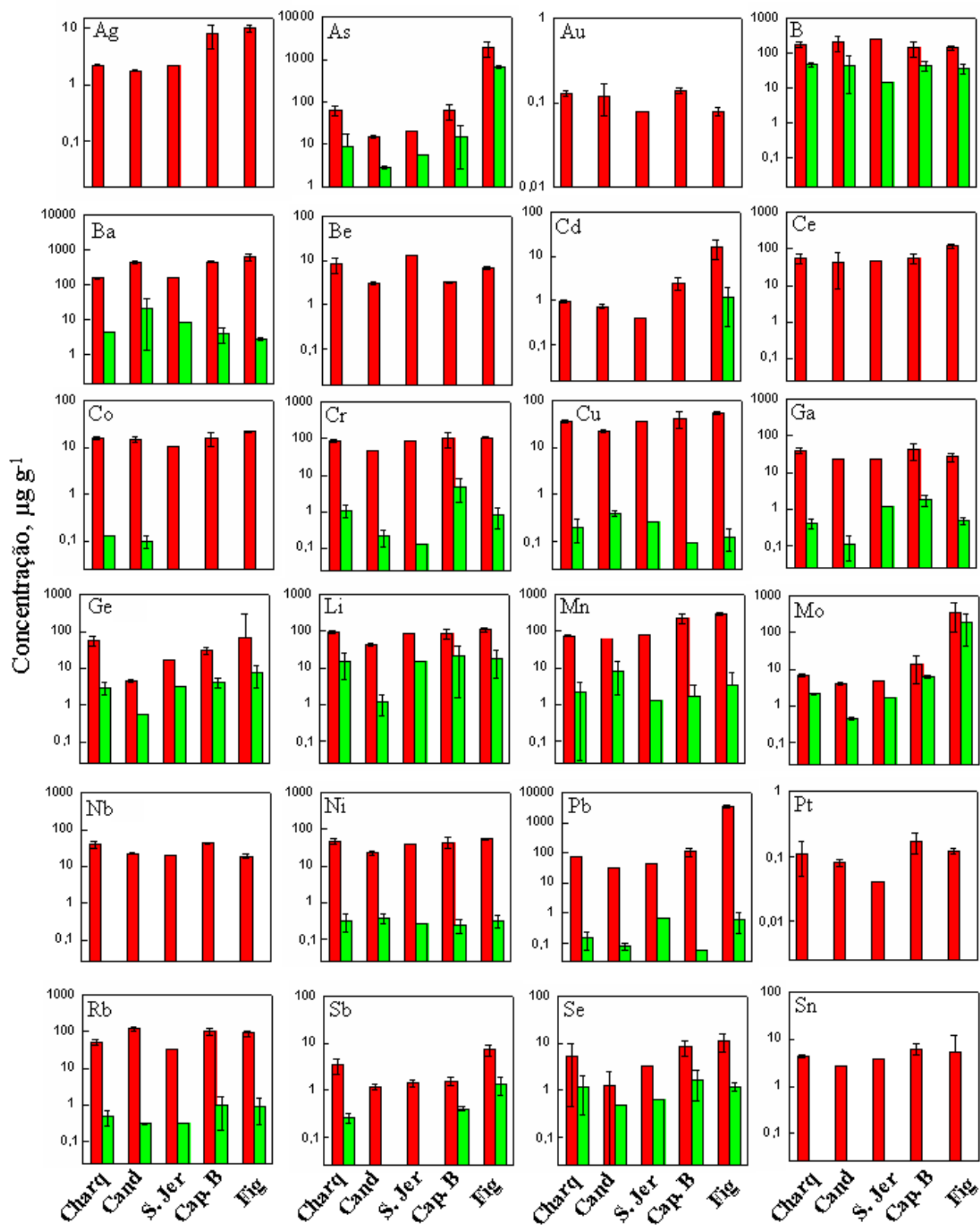
Figura 7. Enriquecimento dos elementos traço e minoritários (Ag, As, Au, B, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, U, V, Zn, Zr e Y) nas cinzas leve e pesada. O eixo y refere-se às razões das concentrações dos elementos nas cinzas leve e pesada.

4.5 EXTRAÇÃO COM ÁGUA

A fim de simular as condições naturais a que as cinzas de carvão estariam expostas quando depositadas no meio ambiente, foram realizadas extrações com água dos elementos presentes nas cinzas leve e pesada. Essa extração é de extrema importância, uma vez que as cinzas são geralmente depositadas no meio ambiente sem uma avaliação prévia do seu conteúdo elementar. As concentrações individuais dos elementos determinadas no extrato aquoso expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$ são mostradas nos anexos G e H; nos anexos I e J são mostradas as concentrações determinadas no extrato aquoso expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Na Figura 8 são comparadas as concentrações médias obtidas mediante a decomposição das cinzas (metodologia B) e a lixiviação com água das cinzas. Nota-se que nem todos os elementos são extraídos com água. Em relação ao Hg, existe ainda a possibilidade do elemento ser perdido durante a extração, uma vez que é muito volátil e necessita de meio oxidante para sua estabilização (a extração dos elementos é feita com água pura). Entretanto, a extração de alguns elementos (As, B, Li, Mo e Se) é significativa variando entre 5 e 60%. Isso é ainda mais relevante em relação às cinzas de carvão de Figueira, onde as concentrações desses elementos são mais elevadas. Observa-se também que a extração pode variar, dependendo do tipo de cinza. Isso é mais evidente para Co e Sb.

■ Decomposição total
■ Extração com água



Continuação da Figura 8

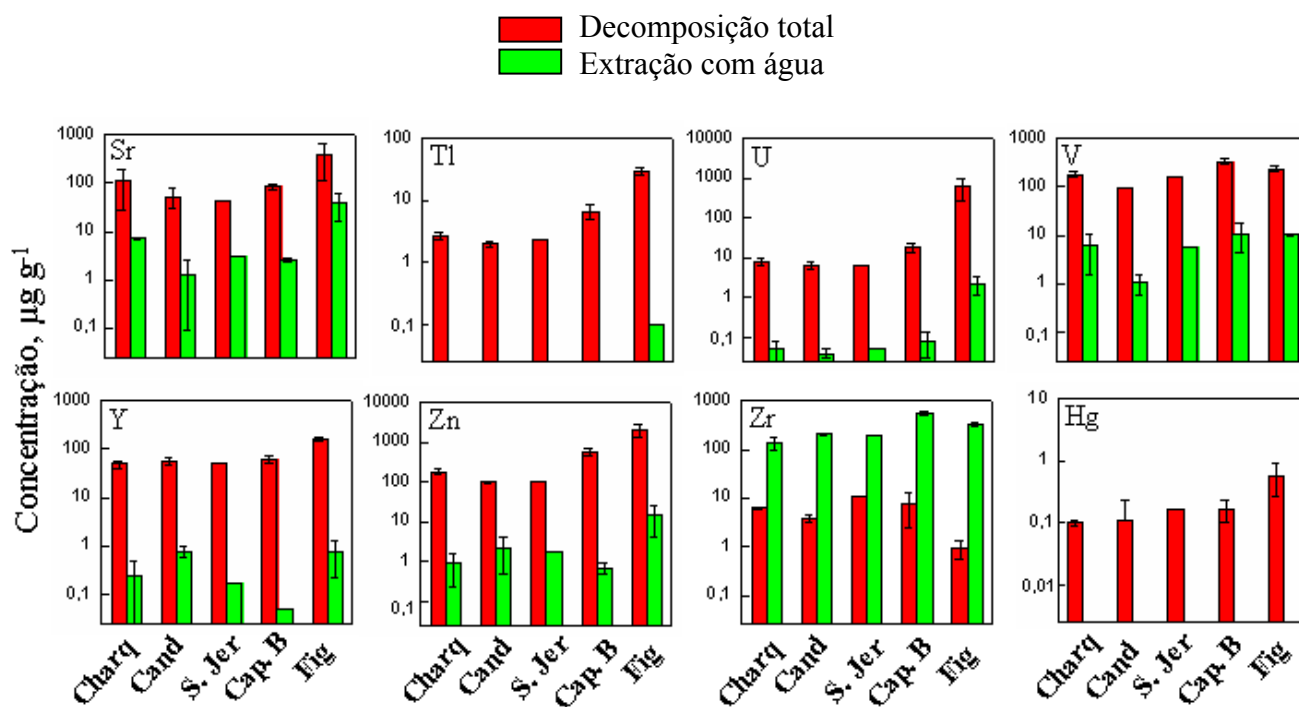
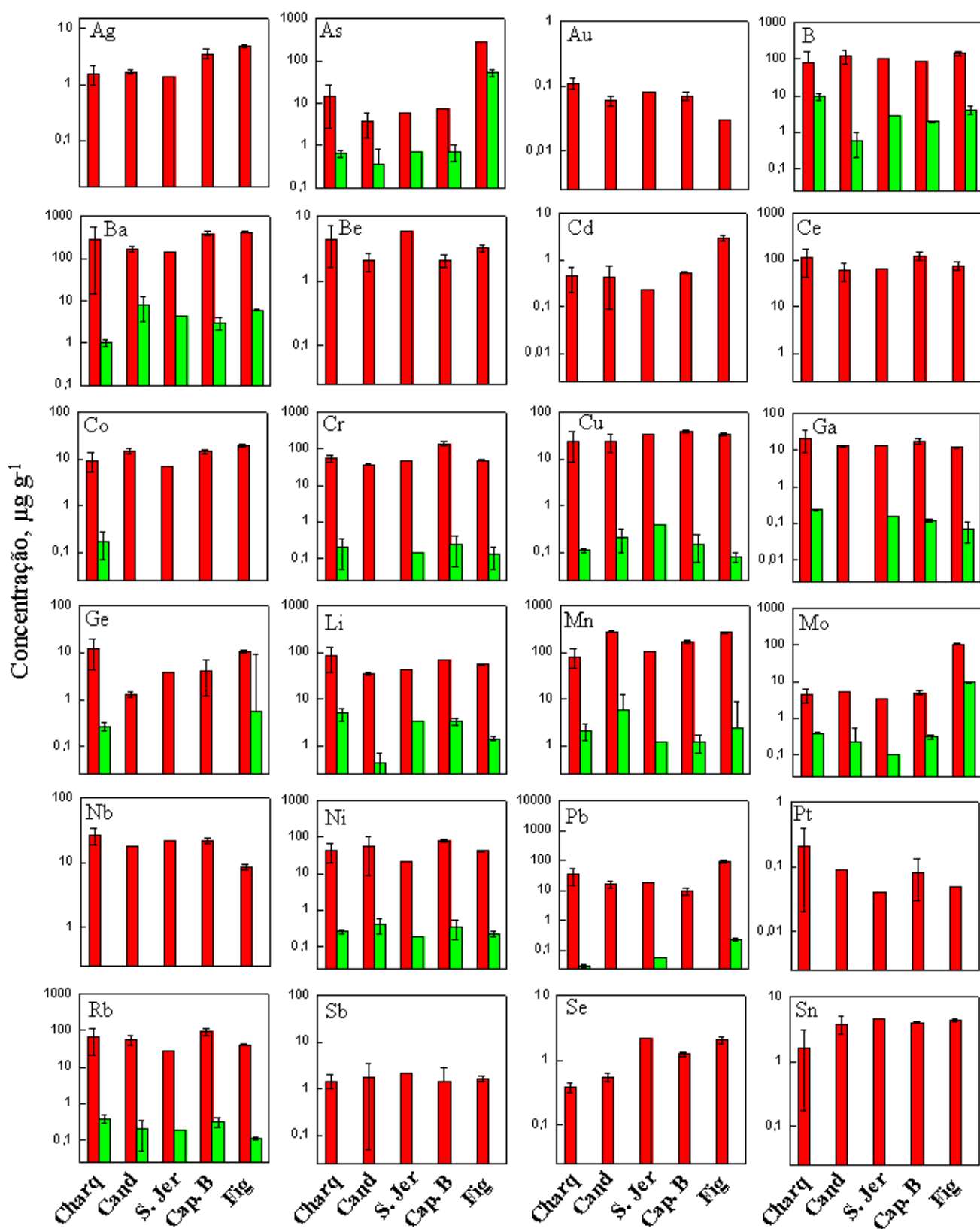


Figura 8. Comparação entre as médias das concentrações obtidas para as amostras de cinza leve, mediante os diferentes procedimentos; n = 2 para cada unidade. A decomposição foi realizada segundo o método B descrito no item 3.5.1 e a lixiviação das cinzas segundo a metodologia descrita no item 3.5.4.

Na Figura 9 são comparadas as concentrações médias determinadas mediante a decomposição total e extração dos elementos com água, nas amostras de cinza pesada. Observa-se que Ag, Au, Be, Cd, Ce, Nb, Pt, Sn, Tl, Sb, Se, V, Y, Zr e Hg, nas condições utilizadas, não são extraídos com água, com algumas exceções. Além disso, como as concentrações de alguns elementos são muito baixas a quantidade extraída pode não ser detectada. Entretanto, há elementos que são extraídos, como é o caso do As (4 - 20%), B (2 - 20%) e Mo (3 - 10%). Observa-se novamente que a origem da cinza influencia na extração ou não do elemento, o que é mais evidenciado para Co, Cr, Ga, Ge e Pb.

Comparando-se as Figuras 8 e 9, nota-se que os níveis de extração com água dos elementos na cinza pesada são menores do que na cinza leve. Isso já era esperado, uma vez que na cinza pesada os elementos presentes podem estar ligados aos constituintes da matriz.

█ Decomposição total
█ Extração com água



Continuação da Figura 9

■ Decomposição total
■ Extração com água

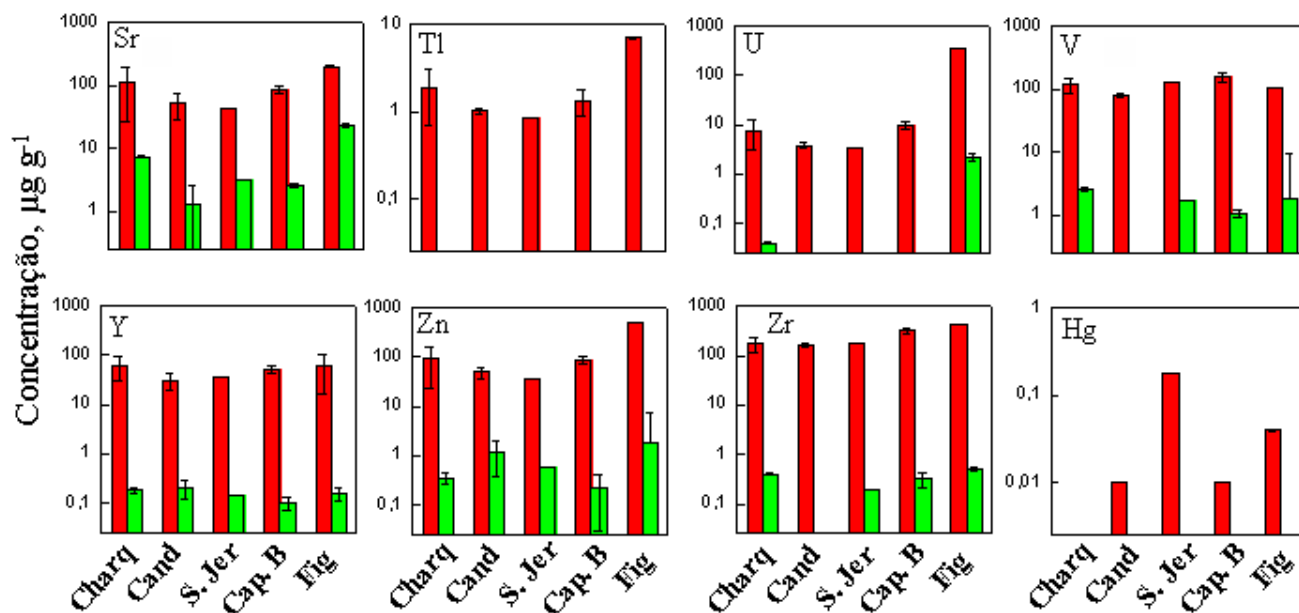


Figura 9. Comparação entre as médias das concentrações obtidas para as amostras de cinza pesada, mediante os diferentes procedimentos; $n = 2$ para cada unidade. A decomposição foi realizada segundo o método B descrito no item 3.5.1 e a lixiviação das cinzas segundo a metodologia descrita no item 3.5.4.

Na Tabela XVI são mostrados os valores médios e desvios padrão da condutividade e do pH, medidos nos extratos aquosos das cinzas leve e pesada analisadas. Pode-se perceber que tanto nas amostras de cinza leve como nas de cinza pesada de Figueira a condutividade é maior do que nas demais. Isso se deve, provavelmente, ao menor teor de cinzas no carvão de Figueira (Tabela XIV), o que possibilita a solubilização de um número maior de compostos e, conseqüentemente, mais íons estão presentes na solução. Para todas as unidades observam-se maiores valores de condutividade para as amostras de cinza leve. Em relação ao pH, nota-se que os extratos de ambas as cinzas são alcalinos, a maioria deles com pH em torno de 9. Com exceção da cinza pesada de Candiota, cujo extrato aquoso é ácido.

Tabela XVI. Valores médios e desvios padrão do pH e da condutividade do extrato aquoso das cinzas leve e pesada.

Local	Tipo de cinza	Condutividade, $\mu\text{S cm}^{-1}$	pH
Charqueadas	Leve	284 ± 3	$9,05 \pm 0,65$
	Pesada	186 ± 8	$9,28 \pm 0,01$
Candiota	Leve	$94,8 \pm 55,1$	$8,04 \pm 2,32$
	Pesada	$66,0 \pm 31,1$	$5,34 \pm 0,27$
São Jerônimo	Leve	115 ± 3	$9,57 \pm 0,02$
	Pesada	$82,5 \pm 0,7$	$9,23 \pm 0,02$
Capivari de Baixo	Leve	458 ± 129	$9,91 \pm 0,70$
	Pesada	119 ± 9	$10,0 \pm 0,21$
Figueira	Leve	620 ± 99	$9,18 \pm 1,54$
	Pesada	190 ± 10	$9,05 \pm 1,02$

n = 2 para as cinzas leve e pesada; foram lixiviados 0,800 g de cinza com 40 mL de água durante 24 h de agitação mecânica.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o método de decomposição de amostras em frascos de PTFE e aquecimento convencional é uma alternativa ao de forno de microondas, e que o HF é necessário para uma melhor decomposição do carvão e de suas cinzas. Embora o método proposto seja adequado para a decomposição de carvão e cinza de carvão, visando a determinação de elementos traço e minoritários, ele não é efetivo para a maioria dos elementos majoritários.

Observou-se que, dependendo da procedência, o carvão e a cinza de carvão são mais difíceis de serem decompostos, principalmente a cinza pesada. No entanto, o Hg pode ser facilmente extraído com HNO₃, não sendo necessária a decomposição da amostra. Devido ao carvão e suas cinzas serem matrizes complexas, faz-se necessário a diluição da solução da amostra, evitando-se assim severas interferências nas determinações por ICP-MS.

Para a determinação de alguns elementos no carvão (Hg, S e Se) não é recomendável fazer a queima do mesmo, pois estes elementos são perdidos durante esta etapa. Portanto, esses elementos devem ser determinados diretamente no carvão.

Através da análise imediata constatou-se que os carvões de Figueira/PR contêm menores teores de cinza e de carbono fixo. Em consequência disso, o carvão de Figueira deve possuir maior poder calorífico e gerar menos resíduos ao ser queimado. Por outro lado, as concentrações de diversos elementos tóxicos são mais elevadas no carvão de Figueira.

Mediante análise multivariada das concentrações dos elementos foram observadas similaridades existentes entre o carvão e as cinzas provenientes das diferentes jazidas e termoelétricas da Região Sul do Brasil. Em relação aos elementos traço e minoritários, a cinza leve de Figueira/PR não apresentou similaridade com as demais. Nas amostras de Figueira foram encontrados teores mais elevados de diversos elementos (As, Cd, Mo, Pb, U, Zn, Tl, Se entre outros). Quanto aos elementos majoritários, as unidades de Charqueadas e São Jerônimo foram unidas em um grupo, pois as concentrações dos elementos majoritários nas cinzas leve, pesada e no carvão são similares (carvões provenientes da mesma mina) . Por outro lado, as amostras de Candiota, Figueira e Capivari de Baixo agruparam-se individualmente, não mostrando similaridades com as das outras unidades.

Na análise de correlação linear foram observadas diferentes tendências de correlação entre

os carvões avaliados, com exceção se Si e Al, os quais se correlacionaram linear e positivamente com o teor de cinza nos carvões de Candiota, Capivari de Baixo e Figueira. Com isso, conclui-se que a origem do carvão influencia na maneira como os elementos estão associados na matriz do mesmo.

Em virtude de alguns elementos tóxicos (principalmente As e Se) serem extraídos em quantidades consideráveis com água, deve-se ter um critério rigoroso na utilização e/ou deposição das cinzas de carvão, a fim de que os elementos não sejam lançados ao meio ambiente. Isso é mais crítico para as cinzas de carvão de Figueira/PR, onde as concentrações de grande parte dos elementos investigados nesse trabalho são mais elevadas.

Tanto nas amostras de cinza leve como na pesada de Figueira a condutividade no extrato aquoso é maior do que naqueles relacionados com as outras unidades. Além disso, foram observados maiores valores de condutividade na cinza leve do que pesada, para todas as unidades avaliadas. Em relação ao pH, os extratos de ambas as cinzas são alcalinos, com exceção das cinzas pesada de Candiota, cujo extrato aquoso é ácido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Pitt, G. J.; Millward, G. R.; *Coal and Modern Coal Processing an Introduction*. Ed. Academic Press, **1979**, p 210.
2. Gomes, A. J. P.; *Carvão do Brasil, Turfa Agrícola/ Geologia, Meio Ambiente e Participação Estratégica na Produção de Eletricidade no Sul do Brasil*, Porto Alegre: EST, **2002**, p 164.
3. Clarke, L. B. C.; Sloss, L. L.; *Trace Elements- Emission from coal combustion and gasification*, IAECR/49, IEA Coal Research, London **1992**, p 111.
4. Gorbaty, L. M.; *Fuel* **1994**, 73, 12, 1819.
5. Krevelen, V. D. W.; *Fuel* **1982**, 61, 786.
6. Mineração e Meio Ambiente no Brasil. Disponível em <http://www.cgee.com.br>, acesso em **25/05/2007**.
7. Plano Nacional de Energia 2030. Disponível em <http://www.epe.gov.br>, acesso em **20/04/2007**.
8. Carvão: o combustível de ontem. Disponível em <http://www.geenpeace.org.br>, acesso em **11/06/2007**.
9. Peralba, M. C.; Caracterização Química dos Hidrocarbonetos de Betumes de Carvões Sulbrasileiros. USP **1989**, Dissertação de Mestrado.
10. Rubio, J.; *Anais do I encontro de Pesquisadores em Carvão no Rio Grande do Sul*. UFRGS **1985**, Livro de Resumos.
11. Farias, E. R.; A utilização de mistura solo/cinza pesada na pavimentação - análise de aspectos de comportamento mecânico ambiental. UFSC **2005**, Dissertação de Mestrado.
12. Desenvolvimento de Blocos e tijolos a partir de Cinzas de Fundo de Carvão. Disponível em <http://www.habitare.org.br>, acesso em **30/04/2007**.
13. Silva, N. I. W.; Calarge, L. M.; Chies, F.; Mallmann, J. E.; Zwonok O.; *Cerâmica* **1999**, 45, 296.
14. Yan, R.; Gauthier, D.; Flamant, G.; *Fuel* **2000**, 80, 2217.
15. Dogan, O.; Kobya, M.; *J. of Quant. Spectr. & Radiotive Transfer* **2005**, 101,146.
16. Pires, M.; Querol, X.; *Int. J. of Coal Geology* **2004**, 60, 57.
17. ASTM - (American Society for Testing Materials), D 3173, *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*, **1991**.

18. ASTM - (American Society for Testing Materials), D 3174, *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*, **1991**.
19. ASTM - (American Society for Testing Materials), D3175, *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*, **1991**.
20. ASTM - (American Society for Testing Materials), D3172, *Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke*, **1991**.
21. Fungaro, D. A.; Silva, M. G.; *Quím. Nova* **2002**, 25, 1081.
22. Binotto, R. B.; Teixeira, E. C.; Migliavacca, D.; Nani, A. S.; *Fuel* **2000**, 79, 1547.
23. Rodushkin, I.; Axelsson, M. D.; Burman, E.; *Talanta* **2000**, 51, 743.
24. Xavier, Q.; Alastuey, A.; Moreno, N.; Alvarez-Ayuso, E.; Sanchez, A. G.; Cama, J.; Ayora, C.; Simon, M.; *Chemosph.* **2006**, 62, 171.
25. Xavier, Q.; Moreno, N.; Umanã, J.C.; Alastuey, A.; Hernández, E.; López-Soler, A.; Plana, F. *Int. J. of Coal Geology* **2002**, 50, 413.
26. Fungaro, D. A.; Flues, M. S.; Celebroni, A. P.; *Quím. Nova* **2004**, 27, 582.
27. Penilla, R. P.; Bustos, A.G.; Elizalde, S. G.; *Fuel* **2006**, 85, 823.
28. Silva, Z. C. C.; *Int. J. of Coal Geology* **2004**, 58, 119.
29. Sanches, P. J.; Aplicação da Cromatografia Líquida Preparativa ao Estudo de compostos Nitrogenados em Alcatrões de carvão e óleo de Xisto. UFRGS **1997**, Dissertação de Mestrado.
30. Rocha, S. R. P.; Oliveira, J. V.; Ávila, S. G.; Pereira, D. M.; Lanças, F.M.; *Fuel* **1997**, 1, 93.
31. Kalkreuth, W.; Holtz, M.; Kern, M.; Machado, G.; Mexias, A.; Silva, A. M.; Willett, J.; Finkelman, R.; Burger, H.; *Int. J. of Coal Geology* **2006**, 68, 79.
32. Pires, M. J. R.; Caracterização e Modelamento das Emissões Atmosféricas da Usina Termoelétrica Jacuí I. UFRGS **1990**, Dissertação de Mestrado.
33. Iwashita, A.; Sakaguchi, Y.; Nakajima, T.; Takanashi, H.; Ohki, A.; Kambara, S.; *Fuel* **2004**, 84, 479.
34. Huggins, F. E.; *Int. J. of Coal Geology* **2002**, 50, 169.
35. Petry, F. C.; Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP-OES. UFRGS **2005**, Dissertação de Mestrado.
36. Pozebon, D.; Uso da Vaporização Eletrotérmica para a Introdução de Amostras no ICP-MS. UFSC **1998**, Tese de Doutorado.

37. Wang, J.; Nakazato, T.; Sakanishi, K.; Yamada, O.; Tao, H.; Saito, I.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, 514, 115.
38. Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3^a. Ed. Wiley-. VCH Weinheim Alemanha, **1999**, cap 4, p 941.
39. Ikävalko, E.; Laitinem, T.; Revitzer, H.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1999**, 363, 314.
40. Bichinho, K. M.; Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Mg, Ti e Cl em Catalisadores Ziegler-Natta por WDXRF. UFRGS **2003**, Dissertação de Mestrado.
41. Bingöl, D.; Akçay, M.; *Talanta* **2005**, 66,600.
42. Colassiol, A.; Extração de Mercúrio em Solos e Sedimento Auxiliada por Ultra-som. UFRGS **2004**, Dissertação de Mestrado.
43. Yudovick, Y. E.; Ketris, M. P.; *Int. J. of Coal Geology* **2005**, 62, 107.
44. VI Workshop Sobre Preparo de Amostras; *Métodos de Decomposição de Amostras*. Editado por Krug. F. J.; **2006**. UFSM, p 282.
45. Iwashita, A.; Nakajima, T.; Takanashi, H.; Ohki, A.; Fujita, Y.; Yamashita, T.; *Talanta* **2007**, 71, 251.
46. Marrero, J.; Polla, G.; Rebagliati, R. J.; Plá, R.; Gómez, D.; Smichowski, P.; *Spectrochim. Acta B* **2007**, 62, 101.
47. Lanchas, H.; Richaud, R.; Jarvis, K. E.; Herod, A. A.; Dugwell, D. R.; Kandiyoti, R.; *Analyst* **1999**, 124,177.
48. Sotelo, F. M.; Carlosena, A.; Andrade, J. M.; Cal-Pietro, M. J.; Fernadéz, E.; Prada, D.; *Microchemical J.* **2005**, 81,217.
49. Das, K. A.; Chakraborty, R.; Guardia, M.; Cervera, M. M. L.; Goswami, D.; *Talanta* **2001**, 54 ,975.
50. Wang, Y.; Ren, D.; Zhao, F.; *Int. J. of Coal Geology* **1999**, 40, 103.
51. Halmos, P.; Borszéski, J; Szabó, S.; Halmos, E.; *Microchemical J.* **2005**, 79, 25.
52. Dewison, N. G.; Sotiriou, R. K.; *Int. J. of Coal Geology* **1986**, 6, 327.
53. Querol, X.; Umanã, J. C.; Alaustuey, A.; López-Soler, A.; Plana, F.; *Fuel* **2001**, 80, 801.
54. Reis, M. M. Aplicação de Métodos Quimiométricos em Separação de Espectros e Reconhecimento de Padrões. UNICAMP **1997**, Dissertação de Mestrado.
55. Mingoti, S. A.; *Análise de dados através de métodos de estatística multivariada – uma abordagem aplicada*. Ed. UFMG, **2005**, p 295.

56. Neto, J. M. M.; Moita, G. C.; *Quím. Nova* **1998**, 4, 21.
57. Costa, P. L. O.; *Estatística*, 3^a ed. Edgard Blücher, **2002**, p 266.
58. Collasiol, A.; Pozebon, D.; Maia, S. M.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, 518, 157.
59. Reservas de Urânio no Brasil. Disponível em <http://www.inb.gov.br>, acesso em **30/05/2007**.
60. Valkovic, V.; *Trace elements in coal*, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, **1983**, p 210.

7 - ANEXOS

A - Concentrações dos elementos traço e minoritários nas amostras de cinza leve. 1: Charqueadas, 2: Candiota, 3: São Jerônimo, 4: Capivari de Baixo e 5: Figueira. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores marcados com * são os limites de detecção do método.

Local	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
1	2,05	19,57	0,14	115	233	4,35	0,59	126	9,46	70,1	18,0	22,7	17,0	70,6	86,8	3,91	33,4	30,2	32,8	0,10	57,9	1,07	2,87	6,72	118	1,94	9,21	152	90,0	181	61,2	0,06
1	2,56	38,1	0,13	205	176	6,42	0,94	85,4	13,3	96,5	28,0	33,2	35,4	79,8	79,1	4,86	37,4	37,7	62,4	0,10	36,3	1,41	3,64	7,28	95,4	2,61	6,46	178	131	313	38,3	0,05
1	2,16	75,3	0,14	200	452	6,20	1,00	102	15,3	91,0	34,5	45,4	69,3	104	78,3	7,38	43,9	41,8	75,6	0,15	57,9	4,33	8,71	7,26	113	2,42	9,04	199	204	391	56,2	0,09
1	2,40	22,4	0,15	149	513	5,03	0,75	159	13,3	96,9	33,3	57,4	23,2	120	127	4,50	42,8	42,5	53,2	0,14	101	1,65	3,70	7,88	155	2,17	11,6	192	163	280	83,3	0,07
1	1,82	22,2	0,16	65,9	113	4,33	0,51	48,1	7,98	66,5	24,8	20,9	25,9	67,4	48,8	3,95	29,5	33,1	43,3	0,05	29,7	2,17	1,57	3,14	52,4	1,51	4,98	141	84,6	180	2744	0,35
1	2,27	50,3	0,12	156	166	10,5	0,88	73,2	16,8	82,0	37,4	35,0	54,9	92,4	73,7	6,47	33,3	52,8	75,6	0,07	46,3	2,53	1,87	4,50	83,9	2,94	6,87	173	164	237	43,0	0,10
1	2,44	21,3	0,11	435	421	9,18	0,71	153	11,7	82,1	27,5	36,6	19,9	141	109	3,56	35,4	21,1	57,9	0,11	89,1	<0,11*	2,64	3,43	143	2,13	11,0	164	99,6	266	83,7	0,07
2	1,52	9,85	0,07	335	275	3,56	0,45	96,9	11,3	41,2	20,8	17,5	3,37	35,2	350	3,59	19,8	34,2	19,9	0,06	110	1,13	1,50	2,72	84,3	1,07	5,34	87,5	69,6	176	47,1	0,10
2	1,64	13,4	0,08	152	218	3,79	0,62	88,3	12,2	44,4	20,7	22,0	4,97	40,2	235	3,20	21,9	20,0	31,8	0,08	97,4	0,63	1,97	3,11	88,7	1,82	4,97	95,3	108	188	43,3	0,15
2	1,72	15,8	0,15	282	419	3,16	0,79	102	13,8	46,4	20,8	22,9	4,95	41,2	278	3,78	22,3	24,5	31,6	0,07	110	1,06	2,12	2,65	87,3	1,84	5,41	97,0	98,0	193	51,5	0,20
2	1,82	6,28	0,08	113	450	2,76	0,39	132	18,5	45,1	20,6	19,6	2,36	42,6	394	3,71	22,9	21,0	22,4	0,08	126	0,93	0,67	2,17	97,2	1,50	7,14	91,7	77,7	218	63,8	<0,007*
2	1,80	17,1	0,08	121	450	3,46	0,53	123	11,6	46,0	19,3	28,7	4,98	41,9	293	4,63	21,6	18,9	37,3	0,08	130	0,88	0,83	2,65	99,6	2,45	7,06	89,7	105	202	57,8	0,01
2	1,83	14,5	0,08	142	478	2,83	0,67	133	16,9	47,3	22,9	23,7	4,16	44,6	315	4,33	23,0	20,8	31,1	0,08	133	1,27	0,37	2,73	99,7	2,13	7,21	93,7	100	213	64,2	0,01
2	1,36	6,03	0,07	69,4	224	3,24	0,47	108	10,9	27,5	19,4	13,7	2,49	30,0	272	2,59	17,7	13,3	17,2	0,04	85,0	0,30	<0,29*	3,76	85,4	0,99	4,58	69,0	47,7	179	54,5	0,01
2	1,67	11,9	0,10	227	157	3,35	0,45	64,5	15,8	36,3	23,0	13,0	5,86	31,1	215	5,63	20,7	64,3	18,2	0,05	63,2	2,07	0,56	3,91	65,2	1,54	3,52	88,4	61,7	194	33,9	0,01
3	2,20	20,9	0,08	247	164	12,9	0,41	64,4	10,9	88,6	36,8	24,3	17,3	90,5	78,1	4,88	20,7	38,7	44,1	0,04	32,5	1,42	3,16	3,87	48,1	2,32	6,37	166	108	199	50,1	<0,007*
4	4,63	28,5	0,09	111	539	4,30	1,06	147	11,0	103	30,3	32,8	14,6	89,6	152	4,08	26,7	26,9	56,6	0,11	108	1,00	3,56	3,83	105	4,15	10,6	172	212	388	38,3	0,01
4	5,72	24,0	0,13	71,0	665	4,75	1,19	198	16,5	131	34,7	29,2	13,6	109	203	5,01	34,6	35,3	45,9	0,13	118	1,08	3,56	4,60	108	3,78	15,3	234	183	660	75,5	<0,007*
4	5,00	30,8	0,08	127	216	3,62	1,12	79,0	9,16	87,5	30,2	20,2	14,5	65,4	120	4,76	24,8	27,5	41,4	0,12	61,6	1,03	4,68	4,19	73,7	3,54	6,50	194	170	457	38,2	<0,007*
4	6,38	22,1	0,07	155	215	4,75	1,01	134	11,8	109	33,9	27,0	9,96	114	159	4,50	22,9	30,5	39,0	0,11	91,2	0,60	1,76	4,14	100	3,05	13,3	181	189	565	60,0	<0,007*
4	7,12	32,7	0,11	172	474	4,02	1,58	106	15,7	130	46,1	29,3	13,8	112	191	5,82	33,0	56,0	51,3	0,13	87,3	1,92	1,09	5,79	110	4,25	14,6	235	270	747	44,1	<0,007*
4	6,24	33,4	0,16	141	431	4,58	1,31	123	11,4	117	38,8	30,4	14,7	98,9	180	6,48	27,6	43,2	49,3	0,15	90,5	3,28	2,79	4,07	99,9	3,98	12,1	209	234	607	55,4	0,34
4	7,00	32,5	0,09	187	464	3,38	1,53	112	14,1	123	43,0	32,0	16,3	117	180	6,06	29,9	37,2	56,5	0,16	82,2	0,89	2,08	5,02	108	4,51	12,8	229	239	656	44,9	0,14
4	5,21	44,4	0,15	106	571	4,13	1,74	159	12,7	110	40,3	28,1	19,2	69,8	154	6,99	28,9	43,4	60,9	0,14	110	2,79	6,31	5,18	101	5,10	11,6	219	285	516	62,9	0,53
4	5,48	35,4	0,12	80,3	614	2,72	1,33	173	11,2	102	28,2	28,2	20,3	72,5	185	5,51	35,7	31,4	57,0	0,14	116	0,79	6,82	5,23	107	4,58	14,7	225	202	647	77,2	0,51
4	2,82	9,54	0,08	53,2	467	1,00	0,51	120	5,96	47,9	19,2	13,5	3,79	53,2	141	3,91	21,3	49,6	17,8	0,07	70,3	2,27	1,92	3,42	73,9	1,61	7,39	120	71,5	276	45,1	0,80
4	7,48	48,4	0,10	157	216	4,38	1,94	112	12,7	122	42,6	26,2	16,9	76,7	153	7,36	28,3	57,1	59,7	0,14	86,9	2,14	7,16	5,02	84,2	4,46	13,2	241	282	715	53,4	0,89
4	7,32	51,8	0,11	237	762	5,21	1,88	118	16,5	159	42,3	38,9	28,1	94,3	195	7,44	35,9	45,0	73,3	0,19	97,0	1,22	7,12	5,65	103	5,17	16,6	280	307	876	57,8	0,19
4	8,11	74,5	0,12	230	677	5,90	2,31	133	14,8	155	40,9	45,5	35,6	57,2	187	10,9	37,4	43,6	93,3	0,22	102	2,07	11,1	6,18	105	6,14	18,3	311	413	972	67,1	0,33
4	8,65	81,5	0,13	270	683	6,53	2,53	104	17,4	136	51,1	59,4	47,1	113	230	10,9	41,1	49,3	106	0,17	87,2	1,56	14,5	6,81	126	6,84	17,6	341	471	689	57,0	0,64
4	4,04	18,7	0,10	71,8	219	2,73	0,79	85,3	9,12	74,2	24,0	16,3	8,86	60,3	169	4,57	31,3	43,5	31,9	0,13	84,6	1,97	2,93	4,52	67,5	2,66	13,1	181	144	477	45,3	0,71
4	5,56	27,08	0,13	121	438	5,83	1,33	121	12,5	181	12,3	24,7	15,0	72,8	198	4,60	37,3	31,0	63,2	0,15	85,9	0,91	4,21	5,29	72,5	4,55	15,8	167	298	669	53,4	0,84
4	6,54	42,8	0,11	99,8	519	4,25	1,57	100	12,0	117	31,7	25,6	18,2	57,2	140	6,51	34,0	37,4	56,0	0,16	75,6	1,01	8,71	5,51	72,3	4,39	15,7	261	209	772	49,7	0,96
4	4,87	41,85	0,12	74,1	236	4,00	1,26	102	9,30	41,8	30,5	18,9	18,9	33,6	99,3	6,56	31,3	27,3	52,8	0,12	77,0	0,97	6,90	4,43	65,1	3,81	11,4	219	170	495	48,5	0,06
4	7,58	63,0	0,12	143	606	4,75	2,10	136	15,2	150	41,5	39,6	33,3	77,6	185	8,62	36,0	42,3	83,6	0,18	113	1,98	13,7	5,76	92,9	5,61	19,7	298	339	898	68,0	0,06

Continuação do anexo A

Local	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
4	7,37	58,3	0,13	207	580	1,93	1,85	130	9,49	118	27,7	33,0	34,8	56,7	146	13,6	34,5	27,6	72,5	0,22	94,4	1,71	9,15	5,65	82,8	4,90	16,2	244	248	775	67,5	0,17
4	4,33	19,6	0,12	84,4	534	3,05	1,17	426	9,34	76,2	24,0	18,8	12,9	50,5	147	3,52	34,2	24,8	42,5	0,12	73,7	1,04	0,45	4,42	78,6	2,70	10,8	192	222	355	44,01	0,11
4	3,79	17,0	0,09	51,1	149	2,25	0,85	99,7	5,86	53,0	24,0	12,5	6,99	37,5	113	3,97	22,4	26,3	39,5	0,08	56,8	1,18	1,56	3,59	76,8	2,28	9,36	180	208	271	46,4	0,09
4	6,16	61,0	0,14	99,8	647	3,17	2,03	151	11,6	116	30,8	35,8	29,8	66,0	194	7,32	38,1	32,8	84,8	0,18	102	1,47	4,54	5,58	108	5,21	16,3	236	326	725	71,4	0,12
4	6,16	27,5	0,12	57,6	507	3,28	1,52	145	9,22	63,7	16,3	25,3	18,1	57,3	155	5,87	23,5	29,3	46,3	0,15	76,7	1,63	4,93	3,12	95,2	2,60	14,8	124	152	727	66,8	0,13
4	3,92	35,0	0,08	94,3	590	2,90	0,98	157	5,02	67,8	14,5	29,1	26,4	59,5	155	5,61	23,5	12,9	52,3	0,09	82,7	0,85	2,32	2,87	110	1,77	12,3	165	178	354	124	0,09
4	10,41	78,3	0,15	201	442	3,11	3,14	128	19,8	71,7	54,4	57,3	35,7	106	275	14,9	43,3	55,3	138	0,21	120	1,80	10,6	7,52	107	7,91	22,0	382	646	288	70,5	0,27
4	5,35	40,7	0,10	56,4	536	2,84	1,22	152	9,53	88,4	25,8	27,3	20,5	61,8	165	4,13	32,3	59,7	49,7	0,16	87,1	1,21	1,69	5,08	86,8	1,96	12,5	109	147	358	63,2	0,21
4	2,32	9,34	0,06	10,5	466	1,54	1,22	140	4,72	58,0	12,7	14,1	7,52	52,2	145	2,02	20,7	14,5	20,7	0,05	60,5	0,45	0,77	3,03	69,1	1,86	7,16	101	79,7	202	46,3	0,37
4	4,01	33,2	0,08	86,1	593	2,41	1,08	155	6,36	75,7	19,7	29,5	22,9	59,2	162	4,65	25,3	17,5	53,2	0,11	91,2	1,28	1,75	3,12	102	2,97	11,9	183	219	472	74,2	0,28
4	6,22	51,7	0,13	97,3	586	4,85	1,84	139	11,4	130	32,3	30,7	38,6	66,8	184	7,21	37,4	30,22	77,4	0,14	117	1,02	3,20	5,18	95,9	4,93	14,6	295	391	800	69,7	0,11
4	3,08	33,8	0,07	91,6	570	1,97	0,96	126	4,22	51,4	15,8	24,9	24,4	40,3	134	5,06	27,3	11,1	46,2	0,06	68,4	0,84	3,44	2,77	91,2	2,54	9,34	117	165	344	66,1	0,22
4	3,93	22,8	0,08	71,1	513	1,97	1,25	127	5,75	79,8	24,0	23,5	12,7	87,3	138	4,55	21,3	18,5	45,4	0,07	82,7	0,77	3,65	3,79	93,2	2,72	13,9	146	142	346	58,2	0,23
4	2,94	14,0	0,08	77,8	555	2,42	0,68	142	4,87	56,4	15,5	21,7	11,6	45,7	134	3,25	20,6	11,8	34,9	0,14	72,6	0,94	2,24	2,74	93,5	2,03	8,20	126	93,9	280	60,0	0,04
4	5,40	44,9	0,13	102	472	3,35	1,96	120	11,9	134	31,0	27,2	25,7	70,1	187	6,85	42,2	34,6	84,1	0,13	87,8	1,34	6,23	5,20	92,5	5,46	14,6	304	476	837	56,1	0,06
4	5,45	23,4	0,10	166	217	2,25	1,24	53,1	14,9	112	45,3	22,8	11,3	61,9	157	4,41	26,3	33,6	71,5	0,10	47,1	0,67	3,27	4,61	50,9	3,73	11,2	212	225	513	21,3	0,06
4	4,95	16,9	0,09	119	438	3,47	0,87	116	11,7	83,4	31,6	18,8	10,1	65,6	168	3,31	34,8	30,8	41,5	0,11	95,9	0,67	1,49	4,32	93,6	2,88	9,99	190	167	519	48,3	0,03
4	5,18	53,9	0,11	118	316	3,91	1,66	92,9	11,0	99,3	14,9	27,3	27,2	60,2	128	8,40	30,9	30,1	80,9	0,10	74,5	0,93	3,31	4,59	70,7	4,59	11,7	240	295	551	39,8	0,03
4	5,69	73,7	0,10	125	534	2,17	2,19	121	11,9	97,5	39,1	44,2	27,2	80,0	120	10,0	21,2	33,4	94,9	0,14	83,5	1,46	7,36	4,81	97,7	5,33	15,6	206	289	577	53,6	0,03
4	4,27	40,2	0,10	81,6	165	2,94	1,02	51,1	13,3	98,7	61,6	16,3	9,54	59,2	151	5,72	26,4	34,5	91,0	0,10	56,8	0,76	1,32	4,65	79,2	7,03	22,7	197	203	342	26,3	0,04
4	3,95	42,5	0,06	87,6	501	3,04	1,24	110	6,92	80,0	24,0	19,9	14,8	64,5	144	6,51	11,6	20,5	59,4	0,08	66,0	0,75	2,31	3,14	90,8	2,98	8,97	102	167	200	44,8	0,04
4	3,19	50,4	0,06	72,0	526	1,45	1,24	93,3	4,98	58,3	23,0	14,5	17,8	41,8	112	7,04	15,2	18,7	57,9	0,08	55,7	1,05	3,10	2,64	94,9	2,62	8,24	153	231	249	43,8	0,03
4	3,65	18,4	0,08	49,4	131	1,75	0,76	63,9	7,41	48,9	30,7	13,3	7,35	45,3	81,4	3,59	18,3	24,4	36,6	0,06	50,2	2,83	2,14	3,86	50,7	2,23	5,04	133	153	299	33,0	0,02
4	2,88	29,9	0,06	56,7	174	1,25	0,92	67,2	5,56	57,7	21,5	15,2	9,33	32,2	96,1	4,62	20,6	18,9	40,4	0,05	46,0	0,78	1,98	2,72	64,3	2,37	5,60	140	154	253	30,9	0,02
4	2,76	50,2	0,08	109	409	2,99	1,02	100	5,33	70,7	24,3	30,6	16,2	58,0	124	7,14	10,5	20,6	28,2	0,06	72,9	1,64	2,93	3,39	86,8	3,06	8,62	114	109	133	471	0,01
4	1,34	24,2	0,07	54,4	67,7	3,78	0,71	43,8	10,6	36,7	31,7	6,61	4,79	17,0	85,1	3,38	20,7	32,9	35,0	<0,03*	37,0	0,68	0,64	2,87	30,7	2,41	5,9	153	207	161	18,9	0,02
4	2,25	43,2	0,05	81,7	438	1,93	0,95	98,5	4,09	55,9	18,6	24,7	18,4	39,4	110	5,70	13,0	15,1	41,7	0,05	62,7	0,91	1,90	2,57	88,3	2,35	7,10	144	187	228	45,6	<0,007*
4	4,41	91,7	0,10	79,0	608	1,45	2,42	90,5	8,36	87,7	38,1	40,4	28,3	48,2	146	13,4	25,0	29,7	79,5	0,08	83,1	1,60	7,14	4,99	93,2	5,45	11,1	205	346	369	45,8	0,02
4	4,04	13,6	0,10	35,8	402	1,80	0,90	126	8,01	46,0	28,9	15,6	8,33	50,9	116	2,33	17,7	26,5	31,5	0,11	89,6	0,70	0,85	3,58	72,2	1,86	8,42	125	133	309	52,9	0,02
4	3,10	41,2	0,07	48,1	453	1,50	1,06	109	5,02	65,8	22,9	24,9	14,1	37,1	115	6,09	16,0	18,3	36,8	0,06	76,7	0,96	1,61	3,27	80,8	2,78	6,98	139	171	254	47,6	0,01
4	4,73	89,0	0,09	85,7	553	4,39	2,43	110	10,5	90,8	41,3	35,3	26,3	63,5	151	12,9	26,0	34,6	81,2	0,05	105	1,45	4,01	5,37	98,1	6,18	12,1	257	334	465	53,9	<0,007*
4	1,75	108	0,05	26,7	234	1,63	0,51	100	3,22	43,7	15,3	12,4	7,73	34,7	83,3	2,21	13,5	13,2	19,3	0,04	59,0	0,41	0,54	1,83	59,8	1,32	5,13	98,1	89,2	131	42,0	<0,007*
4	3,38	119	0,07	55,2	216	1,28	1,05	74,8	4,60	53,7	20,7	21,6	18,7	37,5	99,3	5,42	17,8	16,6	36,6	0,08	67,1	0,96	1,62	3,02	69,8	2,51	5,52	135	174	236	41,2	0,03
4	2,37	58,9	0,06	89,4	465	0,86	1,31	74,3	3,29	57,9	20,7	24,5	28,4	26,6	78,1	7,47	12,1	15,6	47,1	0,09	50,8	1,55	3,68	3,22	67,2	3,09	6,93	171	177	171	33,0	0,02
4	2,49	31,5	0,08	61,1	221	0,41	0,74	94,2	4,94	43,5	19,9	12,6	10,1	27,5	75,4	4,77	18,0	14,8	28,8	0,05	57,3	1,81	1,62	3,27	59,0	2,17	7,72	152	110	217	40,2	<0,007*
4	2,13	23,4	0,08	52,4	215	0,72	0,63	89,5	3,77	39,3	49,5	11,8	7,89	26,0	78,1	3,27	22,3	15,5	23,3	0,07	49,3	1,03	0,66	3,31	56,8	1,60	5,89	151	94,4	177	36,6	0,05
4	2,47	102	0,05	36,5	285	1,32	0,70	78,0	3,94	40,0	15,3	19,5	11,1	35,7	110	3,15	11,7	14,0	26,2	0,05	58,0	0,57	1,40	2,73	71,9	1,71	6,96	102	111	239	43,1	0,06
4	2,16	99,8	0,05	35,5	188	0,80	0,59	77,9	4,05	39,4	15,6	12,8	7,31	30,0	92,5	2,55	13,0	14,1	25,6	0,04	51,3	0,43	0,77	2,09	60,8	1,47	5,79	86,8	103	182	38,1	0,03
4	4,16	135	0,08	47,2	469	1,83	1,01	98,3	7,55	65,0	24,7	19,1	7,86	45,9	113	3,34	15,6	23,2	31,9	0,07	74,9	0,74	1,79	3,51	76,0	2,50	8,98	122	115	282	49,1	0,05
4	2,44	41,4	0,07	56,9	178	0,27	0,74	61,4	2,52	40,4	14,9	13,8	11,7	24,3	73,6	3,78	13,2	11,6	36,5	0,04	40,5	0,75	2,35	3,02	58,1	1,94	4,79	120	71,8	195	27,5	0,18
4	1,35	12,0	0,04	41,8	614	0,34	0,32	85,6	1,53	30,8	9,65	13,6	7,35	23,9	78,2	1,68	7,60	8,43	16,2	<0,03*	35,5	0,81	1,08	1,72	65,1	1,01	3,54	105	65,7	163	38,8	0,17
4	1,59	1																														

B - Concentrações dos elementos traço e minoritários nas amostras de cinza pesada. 1: Charqueadas, 2: Candiota, 3: São Jerônimo, 4: Capivari de Baixo e 5: Figueira. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores marcados com * são os limites de detecção do método.

Local	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
1	1,16	6,06	0,13	17,0	92,6	2,44	0,27	64,2	6,53	47,5	12,8	12,8	6,53	51,3	57,6	3,09	22,1	25,6	20,4	0,35	35,5	1,14	0,43	2,71	53,7	1,05	4,50	98,0	44,1	127	39,2	<0,007*
1	1,44	6,05	0,08	51,2	175	5,36	0,31	92,3	8,69	50,9	24,8	19,2	5,80	87,0	94,8	2,80	23,0	24,0	13,3	0,05	51,3	0,81	0,37	3,09	93,1	0,84	6,94	101	50,5	164	55,6	0,03
1	2,00	23,3	0,10	144	467	6,43	0,63	157	12,5	66,4	34,4	31,4	17,1	117	108	5,60	31,6	58,4	49,3	0,08	100	1,83	0,34	0,60	176	2,78	10,8	145	143	220	84,0	<0,007*
2	1,55	5,11	0,06	158	181	1,61	0,67	77,0	13,9	38,1	16,6	13,5	1,40	32,5	296	5,16	18,3	92,2	13,9	0,05	71,7	3,00	0,50	4,75	70,1	1,05	4,16	75,6	59,5	175	39,9	0,01
2	1,75	2,12	0,07	89,4	149	2,50	0,19	41,8	16,2	35,9	30,2	13,0	1,15	36,6	270	5,38	17,7	24,1	19,8	0,05	46,3	0,56	0,61	2,99	36,4	0,97	3,54	40,6	40,6	158	22,5	0,02
2	0,90	4,79	0,05	75,0	136	2,38	0,06	28,0	10,1	22,3	16,0	8,82	1,84	40,4	272	7,61	9,37	16,3	10,5	<0,03*	44,4	0,30	0,31	4,20	27,2	0,89	2,92	45,0	28,3	94,8	16,9	<0,007*
3	1,39	5,83	0,08	109	143	5,80	0,24	64,4	6,99	47,5	35,2	13,3	3,93	42,1	106	3,28	21,8	22,0	18,5	0,04	27,4	2,21	2,20	4,57	42,5	0,85	3,35	133	33,6	177	37,2	<0,007*
4	5,59	4,65	0,10	104	359	2,75	0,80	66,2	14,8	48,6	41,4	16,8	3,55	76,3	143	3,35	28,6	61,9	19,4	0,11	45,9	1,53	<0,29*	4,08	74,8	1,50	7,92	193	109	504	28,4	0,42
4	4,02	3,37	0,09	57,4	547	1,78	0,40	168	16,0	89,5	36,8	20,6	2,53	85,0	211	2,52	29,6	42,6	11,7	0,09	106	0,31	<0,29*	4,79	97,5	1,37	13,8	185	68,4	409	64,0	<0,007*
4	5,13	3,18	0,08	152	208	2,44	0,67	87,8	13,5	98,1	36,1	16,2	4,30	94,2	144	1,91	25,9	37,2	17,0	0,10	74,2	0,63	0,41	4,17	75,9	1,11	10,4	167	85,6	418	51,7	<0,007*
4	4,03	7,30	0,07	84,4	363	3,00	0,57	105	15,6	156	40,3	15,1	6,27	70,5	162	4,49	23,7	75,4	11,2	0,09	80,0	0,34	1,32	4,13	76,9	1,62	8,63	177	100	367	44,9	<0,007*
4	3,03	7,33	0,08	87,3	438	2,56	0,53	139	13,5	129	36,4	12,7	2,04	68,7	183	5,38	20,8	85,1	7,55	0,09	106	2,51	1,19	3,97	93,7	1,02	11,1	141	80,2	284	59,4	<0,007*
5	4,12	80,9	0,03	23,2	167	1,49	2,42	42,2	9,55	25,4	21,9	7,36	6,70	16,7	133	118	4,60	28,0	172	<0,03*	19,1	4,61	1,11	6,22	82,0	3,83	226	51,2	253	405	59,0	0,03
5	4,93	282	0,03	144	425	3,16	3,03	76,4	19,2	48,2	34,6	12,1	10,8	56,0	270	107	8,52	41,6	92,7	0,05	41,0	1,69	2,05	4,49	197	7,01	366	107	511	433	61,5	0,04

C - Concentrações dos elementos traço e minoritários nas amostras de carvão. 1: Charqueadas, 2: Candiota, 3: São Jerônimo, 4: Capivari de Baixo e 5: Figueira. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores marcados com * são os limites de detecção do método.

Local	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se ^a	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg ^a
1	2,22	9,19	0,05	35,9	223	4,16	0,42	62,1	2,21	36,6	11,3	9,99	5,44	29,9	77,2	2,21	11,9	8,08	20,6	0,05	38,2	0,42	1,30	2,24	52,4	1,36	7,37	77,2	61,6	179	28,9	<0,007*
1	1,29	10,8	0,05	183	169	4,79	0,34	76,8	7,98	101	16,6	17,0	12,8	66,3	63,3	2,57	18,1	40,4	26,9	0,05	51,4	0,03	1,20	1,67	70,6	0,97	5,88	86,8	62,2	145	44,8	0,01
2	0,89	12,4	0,04	73,6	245	1,61	0,38	69,2	9,62	21,9	11,4	14,0	2,47	20,0	183	2,04	11,9	12,8	17,1	0,04	64,1	0,34	1,00	1,52	43,8	1,28	3,65	48,6	51,4	117	32,6	<0,007*
2	0,93	7,67	0,04	73,9	254	1,93	0,44	58,3	6,33	24,8	12,9	13,6	3,34	19,1	240	1,85	13,2	10,5	18,6	0,05	68,3	0,52	1,27	1,67	53,9	0,92	3,70	54,5	65,8	122	25,7	<0,007*
2	1,13	5,77	0,05	130	206	1,95	0,43	90,4	8,12	35,2	13,1	17,8	3,44	32,1	195	1,86	14,8	13,2	20,0	0,04	111	0,74	0,80	2,60	75,0	0,86	4,53	67,0	69,5	127	37,4	0,01
2	0,74	7,81	0,04	76,7	351	1,39	0,37	53,6	5,86	21,6	13,9	13,0	1,66	18,9	168	1,68	9,28	7,75	18,6	0,03	59,4	0,31	0,60	2,45	65,3	1,08	2,41	45,5	48,3	88,8	22,1	0,01
2	0,76	11,1	0,03	48,6	140	1,23	0,36	53,1	6,51	17,3	11,0	8,56	2,37	15,3	113	2,96	10,5	23,7	15,5	0,03	49,9	1,16	1,00	2,17	40,2	1,08	2,78	43,3	48,6	88,4	25,2	0,01
3	0,64	3,99	0,03	70,3	68,9	4,39	0,13	21,3	3,17	21,6	12,9	7,93	3,23	35,3	51,6	1,83	8,17	9,59	8,59	<0,03*	8,91	0,25	1,42	1,83	15,6	0,84	1,98	59,8	27,7	68,4	13,3	0,02
4	2,91	23,3	0,10	70,5	392	1,72	0,90	60,5	8,24	71,6	21,9	16,4	10,5	33,8	103	3,35	18,6	32,6	33,6	0,09	48,1	1,90	2,13	2,74	58,9	2,37	7,83	127	69,1	362	31,1	0,23
4	2,01	14,1	0,04	90,6	186	1,63	0,56	53,3	5,36	44,4	9,49	11,2	5,51	33,0	74,2	2,04	12,0	13,8	17,5	0,05	39,9	0,45	1,36	1,76	39,5	1,47	5,50	84,0	62,5	204	24,5	0,01
4	1,99	11,0	0,05	38,8	290	1,22	0,45	38,7	5,78	83,6	14,9	12,4	7,19	35,9	113	3,63	13,1	52,9	17,8	0,05	50,9	1,46	1,44	1,87	47,0	1,45	5,96	91,7	65,0	203	22,7	0,16
4	2,43	12,0	0,06	78,0	231	1,83	0,50	60,3	7,09	55,1	16,1	12,7	8,01	37,3	81,4	2,31	15,0	17,0	22,2	0,06	51,0	0,43	1,39	2,27	45,7	1,70	5,51	107	91,2	265	29,0	<0,007*
4	2,86	12,9	0,09	56,2	226	1,76	0,58	65,8	7,59	119	18,3	13,4	9,03	35,5	98,3	3,35	17,1	53,9	21,7	0,07	51,0	0,79	0,96	2,42	43,9	1,79	7,19	114	109	333	33,3	0,68
4	2,48	14,2	0,05	75,0	278	1,81	0,73	53,3	6,99	53,9	16,2	13,5	7,87	33,2	75,0	2,18	16,6	17,8	22,5	0,08	46,7	0,55	1,86	2,29	43,7	1,96	6,38	99,7	124	310	28,8	0,01
4	2,68	11,0	0,04	46,5	125	1,44	0,51	42,7	6,21	115	17,6	8,80	3,99	36,2	67,0	2,66	12,9	50,8	16,6	0,06	34,3	0,35	2,15	1,70	35,4	1,32	4,94	93,6	61,7	266	24,2	0,01
4	3,24	11,9	0,05	57,3	250	1,98	0,70	60,0	6,32	58,2	16,8	14,1	6,57	48,1	79,6	2,35	13,9	16,9	21,3	0,08	46,0	0,44	2,16	2,09	46,8	1,67	6,46	104	105	312	27,6	0,01
4	2,45	9,63	0,04	94,8	196	1,85	0,52	54,7	5,13	49,1	15,2	12,3	5,72	43,0	73,4	2,07	11,9	13,7	18,0	0,08	43,0	0,51	2,38	3,27	40,6	1,37	5,82	85,0	107	243	23,5	0,01
4	2,49	9,96	0,05	63,4	202	0,99	0,48	52,1	4,63	113	14,5	9,36	5,51	31,7	62,3	2,37	11,0	44,6	16,9	0,05	37,5	0,79	1,50	1,71	37,4	1,19	4,58	87,7	68,9	239	26,7	0,01
5	1,18	151	0,01	27,7	94,1	0,75	2,54	17,3	4,60	62,1	12,9	2,63	4,77	8,04	54,9	59,7	2,85	54,8	1160	<0,03*	4,39	1,63	2,11	0,92	14,6	3,56	112	31,4	178	76,4	7,23	<0,007*
5	0,90	112	0,01	26,6	29,0	0,19	1,98	7,09	1,77	20,4	12,7	1,23	5,52	3,24	24,9	46,2	1,69	6,03	95,1	<0,03*	4,70	1,03	1,82	0,56	19,7	1,41	79,9	25,9	154	83,2	9,85	<0,007*
5	0,53	71,2	0,01	29,5	9,40	0,17	0,24	5,09	2,27	15,8	4,44	1,05	11,4	2,75	15,5	13,4	1,10	9,63	19,9	<0,03*	1,61	1,00	2,73	0,13	11,9	0,60	37,3	16,2	36,9	58,8	19,8	<0,007*
5	2,43	347	0,01	55,7	142	2,11	2,57	44,2	6,66	24,1	14,7	6,35	15,4	29,6	88,3	52,4	4,42	14,3	626	0,03	21,2	1,44	1,57	1,19	123	7,13	57,2	58,4	449	242	37,3	0,01

a – Valores obtidos a partir da análise direta do carvão sem a queima prévia do mesmo;

D - Concentração dos óxidos dos elementos majoritários nas amostras de cinza leve. As concentrações são expressas em %.

Unidade	SiO₂	Al₂O₃	TiO₂	Fe₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	SO₃
Charqueadas	63,5	27,8	1,18	3,45	0,61	1,73	0,14	1,43	0,06	1,56
	62,0	28,5	1,29	2,79	0,63	1,48	0,13	1,42	0,06	0,43
	59,7	29,9	1,38	2,51	0,65	1,31	0,14	1,43	0,06	2,28
	62,8	27,2	1,13	3,20	0,60	1,88	0,14	1,39	0,06	1,04
	62,9	28,5	1,27	2,81	0,62	1,57	0,13	1,42	0,06	0,40
	61,4	29,7	1,40	2,78	0,66	1,38	0,14	1,51	0,06	0,58
	63,0	27,8	2,13	3,01	0,58	1,74	0,15	1,39	0,05	1,00
Candiota	68,3	19,5	0,77	4,92	0,83	1,40	0,20	1,61	0,06	0,43
	69,8	20,7	0,78	4,25	0,96	1,18	0,17	1,76	0,06	0,25
	67,5	20,3	0,78	4,96	0,93	1,09	0,17	1,81	0,06	1,10
	64,7	19,6	0,81	9,00	0,78	0,80	0,23	1,82	0,06	0,08
	67,1	20,6	0,78	6,47	0,75	0,84	0,23	1,86	0,06	0,20
	68,0	20,5	0,68	6,87	0,76	0,81	0,38	1,86	0,06	0,18
	66,6	20,1	0,79	7,95	0,76	0,83	0,36	1,85	0,06	0,10
São Jerônimo	66,1	19,6	0,79	7,94	0,93	0,99	0,73	1,74	0,06	0,18
	62,1	27,3	1,53	4,26	0,46	1,34	0,34	1,25	0,05	1,52
Capivari de Baixo	57,2	26,5	1,37	4,69	0,66	1,06	0,36	2,69	0,07	0,68
	59,3	25,8	1,30	4,84	0,93	1,08	1,19	2,85	0,09	0,50
	58,8	27,5	1,44	5,47	0,80	1,14	0,38	2,85	0,09	0,78
	59,5	28,9	1,53	4,97	0,71	1,09	0,27	2,75	0,08	0,35
	59,1	27,9	1,48	5,30	0,73	1,08	0,30	2,60	0,07	0,30
	48,9	28,5	1,22	3,90	0,55	0,75	1,05	2,30	0,07	0,48
	58,8	28,5	1,49	6,24	0,74	1,04	0,41	2,79	0,09	0,50
	59,8	27,0	1,38	5,24	0,86	1,15	0,73	2,90	0,09	0,88
Figueira	54,7	23,0	1,28	10,4	1,29	1,50	0,91	2,66	0,26	1,48
	59,5	18,8	1,04	12,5	0,87	1,75	1,29	2,34	0,18	0,99
	56,6	20,0	1,13	14,0	1,13	1,73	0,92	2,35	0,21	1,38
	55,2	22,6	1,23	10,6	1,38	1,66	1,04	2,73	0,21	2,38

E - Concentração dos óxidos dos elementos majoritários nas amostras de cinza pesada. As concentrações são expressas em % (m/m).

Unidade	SiO₂	Al₃O₂	TiO₂	Fe₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	P₂O₅	SO₃
Charqueadas	61,9	26,3	1,10	4,54	0,62	2,46	0,27	1,41	0,06	1,20
	61,0	25,6	0,99	4,77	0,23	2,80	0,24	1,36	0,05	1,23
	60,0	25,5	1,01	5,06	0,61	3,07	0,22	1,34	0,06	3,83
Candiota	61,4	18,5	1,14	4,01	0,67	1,07	0,25	1,14	0,06	1,11
	52,4	15,0	0,58	5,90	1,47	1,55	0,16	1,28	0,06	6,28
	59,8	17,8	0,76	4,56	0,94	1,13	0,30	1,63	0,06	1,27
São Jerônimo	62,6	27,7	1,25	4,69	0,39	1,09	0,37	1,22	0,03	0,45
	60,6	25,3	1,31	7,17	0,63	0,98	0,35	2,55	0,06	1,10
Capivari de Baixo	60,5	24,5	1,21	9,34	0,69	1,13	0,50	2,46	0,07	1,22
	58,1	24,5	1,27	10,6	0,74	1,21	0,34	2,47	0,07	2,85
	61,3	25,4	1,38	6,44	0,72	1,17	0,31	2,43	0,06	0,18
	59,8	25,0	1,38	6,88	0,71	1,10	0,37	2,46	0,07	0,05
Figueira	71,6	10,2	0,51	12,6	0,34	1,37	1,23	1,37	0,10	1,01
	69,1	11,5	0,62	13,2	0,42	1,31	1,37	1,57	0,10	1,91

F - Concentração dos óxidos dos elementos majoritários nas amostras de carvão. As concentrações são expressas em % (m/m).

Unidade	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ ^a
Charqueadas	34,0	14,6	0,64	1,96	0,38	1,02	0,43	0,79	0,03	2,32
	34,2	14,6	0,64	1,79	0,35	1,04	0,29	0,79	0,03	2,83
Candiota	31,7	9,87	0,38	2,44	0,42	0,36	0,07	0,92	0,03	2,24
	34,8	9,06	0,39	2,99	0,41	0,81	0,13	0,87	0,03	1,02
	35,4	10,5	0,64	1,82	0,51	0,67	0,17	0,93	0,03	1,50
	29,9	10,8	0,59	3,36	0,47	0,69	0,24	0,94	0,03	3,84
	27,9	8,70	0,34	3,06	0,40	0,35	0,15	0,78	0,03	0,80
São Jerônimo	24,1	10,6	0,56	2,16	0,11	0,54	0,24	1,09	0,03	0,75
	25,5	11,6	0,63	2,19	0,15	0,49	0,16	1,23	0,04	3,11
	20,6	9,49	0,47	2,12	0,29	0,50	0,21	0,94	0,03	1,03
	24,0	10,7	0,52	2,12	0,24	0,47	0,21	1,18	0,03	3,85
	25,1	10,9	0,59	2,31	0,30	0,58	0,14	1,16	0,04	1,38
Capivari de Baixo	24,1	10,8	0,57	2,34	0,33	0,46	0,17	1,13	0,03	2,11
	24,2	10,9	0,65	2,07	0,31	0,55	0,30	1,05	0,04	1,32
	24,5	11,3	0,64	2,16	0,30	0,44	0,10	1,12	0,04	1,27
	23,8	11,6	0,61	2,40	0,31	0,53	0,15	1,09	0,04	1,34
	24,8	11,5	0,60	2,08	0,31	0,46	0,16	1,16	0,03	1,46
	24,4	11,4	0,55	1,41	0,19	0,52	0,19	0,58	0,02	1,09
Figueira	21,3	5,05	0,28	3,92	0,25	0,97	0,50	0,74	0,04	1,27
	19,5	5,72	0,30	4,27	0,27	0,55	0,42	0,73	0,05	1,35
	11,3	4,27	0,26	3,98	0,19	0,30	0,20	0,44	0,04	9,75
	14,7	4,55	0,27	3,21	0,18	0,41	0,32	0,57	0,05	2,40

a – Valores obtidos a partir da análise direta do carvão, sem a queima prévia do mesmo.

G – Concentração média (méd) e desvio padrão (s) dos elementos traço e minoritários nas amostras de cinza leve. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Unidade	Método	Conc.	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo
Charqueadas	D	Méd	2,22	62,8	0,13	178	158	8,4	0,94	87,6	16,0	86,5	36,0	40,2	57,5	98,2	75,9	6,93
		s	0,08	17,8	0,01	29,7	9,91	3,11	0,08	20,4	1,06	6,36	2,12	7,35	16,6	8,20	3,32	0,64
	L	Méd	<0,02*	8,52	<0,001*	48,3	4,41	<0,60*	<0,04*	<1,00*	0,13	1,10	0,19	0,42	2,96	15,4	2,12	2,10
		s	-	8,74	-	7,40	0,01	-	-	-	-	0,41	0,10	0,13	1,06	10,6	2,09	0,18
Candiota	D	Méd	1,78	15,2	0,12	212	449	3,00	0,73	117	15,3	46,8	21,8	23,3	4,56	42,4	297	4,06
		s	0,08	0,92	0,05	99,0	42,4	0,23	0,08	21,9	2,19	0,57	1,56	0,57	0,57	3,11	26,9	0,39
	L	Méd	<0,02*	2,76	<0,001*	45,3	20,4	<0,60*	<0,04*	<1,00*	0,10	0,22	0,39	0,11	0,55	1,16	8,19	0,45
		s	-	0,17	-	38,0	19,1	-	-	-	0,03	0,11	0,06	0,07	-	0,65	6,42	0,03
São Jerônimo	D	Méd	2,20	20,9	0,08	248	164	12,9	0,41	64,4	10,9	88,6	36,8	24,3	17,3	90,5	78,1	4,88
	L	Méd	<0,02*	5,64	-	14,7	8,27	<0,60*	<0,04*	<1,00*	<0,08*	0,13	0,25	1,18	3,27	15,5	1,34	1,62
Capivari de Baixo	D	Méd	7,90	61,6	0,17	151	457	3,23	2,55	124	15,8	103	42,7	42,3	30,7	88,0	231	13,4
		s	3,54	23,5	0,01	70,0	21,2	0,17	0,83	4,95	5,59	44,0	16,5	21,3	7,00	25,4	62,2	9,23
	L	Méd	<0,02*	15,2	<0,001*	46,5	3,98	<0,60*	<0,04*	<1,00*	<0,08*	4,89	0,09	1,79	4,13	20,6	1,62	6,38
		s	-	12,5	-	13,9	1,87	-	-	-	-	3,00	0,00	0,66	1,16	19,0	1,72	0,67
Figueira	D	Méd	9,98	1940	0,08	146	625	6,94	16,1	204	21,8	107	55,7	27,2	67,8	112	312	372
		s	1,30	756	0,01	20,5	124	0,45	7,50	7,78	0,64	4,95	3,11	7,07	22,6	12,7	30,4	270
	L	Méd	<0,02*	675	<0,001*	38,4	2,91	<0,60*	1,15	<1,00*	<0,08*	0,85	0,12	0,48	7,36	17,7	3,33	189
		s	-	51,0	-	11,9	0,26	-	0,89	-	-	0,49	0,06	0,09	4,37	12,3	4,24	147
Unidade	Método	Conc.	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
Charqueadas	D	Méd	38,5	47,3	76,6	0,11	52,1	3,43	5,29	4,38	98,5	2,68	7,96	185	183	138	49,6	0,10
		s	0,76	7,78	0,00	0,06	8,20	1,27	4,84	0,17	20,6	0,37	1,53	17,7	27,6	39,7	9,33	0,01
	L	Méd	<0,02*	0,32	0,15	<0,004*	0,48	0,25	1,18	<0,09*	15,6	<0,10*	0,05	6,20	0,91	0,25	0,25	<0,08*
		s	-	0,16	0,09	-	0,22	0,06	0,89	-	2,26	-	0,03	4,63	0,68	0,05	0,23	-
Candiota	D	Méd	22,6	22,6	31,4	0,08	121	1,17	1,25	2,69	91,4	1,99	6,31	95,3	99,0	203	57,8	0,11
		s	0,49	2,55	0,21	0,01	16,3	0,15	1,24	0,05	11,7	0,21	1,27	2,33	1,41	13,9	8,98	0,13
	L	Méd	<0,02*	0,37	0,08	<0,004*	0,31	<0,06*	0,48	<0,09*	3,05	<0,10*	0,04	1,05	2,31	0,15	0,79	<0,08*
		s	-	0,10	0,02	-	0,02	-	-	-	2,62	-	0,01	0,47	1,83	0,08	0,23	-
São Jerônimo	D	Méd	20,7	38,6	44,1	0,04	32,5	1,42	3,20	3,87	48,1	2,32	6,37	167	108	199	50,1	0,17
	L	Méd	<0,02*	0,27	0,69	<0,004*	0,31	0,24	0,61	0,18	5,96	<0,10*	0,05	5,65	1,77	0,40	0,17	<0,08*
Capivari de Baixo	D	Méd	42,8	45,0	111	0,17	103	1,57	8,43	6,36	100	6,69	18,3	343	561	562	63,3	0,17
		s	0,78	14,6	38,8	0,06	22,8	0,33	3,07	1,64	10,9	1,73	5,23	55,7	120	388	10,2	0,07
	L	Méd	<0,02*	0,24	0,06	<0,004*	0,97	0,40	1,60	<0,09*	3,05	<0,10*	0,08	11,1	0,69	0,22	0,05	<0,08*
		s	-	0,10	0,00	-	0,76	0,05	1,01	-	2,62	-	0,05	6,76	0,20	0,02	0,00	-
Figueira	D	Méd	18,9	55,8	3555	0,12	92,2	7,38	11,5	5,18	464	30,3	655	240	2172	324	162	0,58
		s	2,12	1,91	439	0,01	16,6	2,14	4,77	0,73	65,0	4,60	370	33,2	804	193	10,6	0,32
	L	Méd	<0,02*	0,33	0,63	<0,004*	0,90	1,37	1,18	<0,09*	26,3	0,10	2,20	10,4	15,0	1,70	0,78	<0,08*
		s	-	0,12	0,42	-	0,62	0,59	0,23	-	18,0	-	1,02	0,65	10,7	1,25	0,56	-

A letra D representa o método B - decomposição total das amostras, descrito no item 3.5.1 e a letra L representa o método de lixiviação com água das cinzas descrito no item 3.5.4. Os valores marcados com * são os limites de detecção dos métodos.

H – Concentração média (méd) e desvios padrão (s) dos elementos traço e minoritários nas amostras de cinza pesada. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Unidade	M	Conc.	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo
Charqueadas	D	Méd	1,58	14,7	0,11	80,2	279	4,43	0,45	110	9,51	56,9	23,6	22,1	11,8	84,1	82,8	4,34
		s	0,59	12,2	0,02	89,1	264	2,82	0,25	65,6	4,22	13,4	15,3	13,1	7,47	46,4	35,6	1,77
	L	Méd	<0,02*	0,64	<0,001*	9,81	0,99	<0,60*	<0,04*	<1,00*	0,17	0,20	0,11	0,23	0,27	4,96	2,06	0,39
		s	-	0,11	-	2,19	0,18	-	-	-	0,10	0,15	0,01	0,003	0,05	1,49	0,79	0,01
Candiota	D	Méd	1,65	3,61	0,06	124	165	2,05	0,43	59,4	15,0	37,0	23,4	13,2	1,27	34,5	277	5,27
		s	0,14	2,11	0,01	48,5	22,6	0,63	0,34	24,9	1,63	1,56	9,62	0,35	0,18	2,90	9,90	0,16
	L	Méd	<0,02*	0,36	<0,001*	0,61	8,10	<0,60*	<0,04*	<1,00*	<0,08*	<0,01*	0,21	<0,03*	<0,14*	0,42	6,01	0,22
		s	-	0,48	-	0,40	4,81	-	-	-	-	-	0,11	-	-	0,28	6,63	0,30
São Jerônimo	D	Méd	1,39	5,83	0,08	109	143	5,85	0,24	64,5	6,99	47,5	35,2	13,3	3,93	42,1	106	3,28
	L	Méd	<0,02*	0,68	<0,001*	2,79	4,38	<0,60*	<0,04*	<1,00*	<0,08*	0,14	0,40	0,15	<0,14*	3,29	1,23	0,10
Capivari de Baixo	D	Méd	3,53	7,31	0,07	85,8	400	2,11	0,55	122	14,5	142	38,3	18,4	4,15	69,6	172	4,93
		s	0,71	0,02	0,01	2,05	53,0	0,47	0,03	24,0	1,48	19,8	2,76	3,11	2,99	1,27	14,8	0,63
	L	Méd	<0,02*	0,71	<0,001*	1,92	2,99	<0,60*	<0,04*	<1,00*	<0,08*	0,24	0,15	0,12	<0,14*	3,32	1,18	0,31
		s	-	0,31	-	0,07	0,98	-	-	-	-	0,18	0,09	0,01	-	0,65	0,49	0,04
Figueira	D	Méd	4,93	282	0,03	144	425	3,16	3,03	76,4	19,2	48,2	34,6	12,1	10,8	56,0	270	107
		s	0,26	7,31	0,00	24,5	16,6	0,04	0,49	14,8	1,08	1,53	2,50	0,29	0,56	1,51	4,69	5,07
	L	Méd	<0,02*	52,2	<0,001*	4,09	6,03	<0,60*	0,07	<1,00*	<0,08*	0,13	0,08	0,07	0,55	1,43	2,41	9,41
		s	-	8,69	-	1,04	0,34	-	0,00	-	-	0,08	0,02	0,04	0,12	0,13	0,52	0,11
Unidade	Método	Conc.	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
Charqueadas	D	Méd	26,3	42,0	34,8	0,21	67,7	1,48	0,38	1,66	114	1,91	7,65	121	93,5	173	61,6	<0,007*
		s	0,74	23,2	20,4	0,19	45,6	0,49	0,06	1,48	86,5	1,22	4,45	33,2	69,9	62,5	31,7	-
	L	Méd	<0,02*	0,26	0,03	<0,004*	0,39	<0,06*	<0,17*	<0,09*	7,36	<0,10*	0,04	2,56	0,35	0,41	0,18	<0,08*
		s	-	0,03	0,003	-	0,10	-	-	-	0,37	-	0,002	0,14	0,09	0,03	0,02	-
Candiota	D	Méd	18,0	57,6	16,8	0,05	59,0	1,78	0,55	3,86	53,2	1,01	3,85	79,2	50,0	167	31,2	0,01
		s	0,42	48,8	4,17	0,00	17,9	1,73	0,08	1,23	23,8	0,06	0,44	5,09	13,3	12,6	12,3	0,00
	L	Méd	<0,02*	0,41	<0,01*	<0,004*	0,20	<0,06*	<0,17*	<0,09*	1,32	<0,10*	<0,01*	<0,08*	1,22	<0,02*	0,20	<0,08*
		s	-	0,18	-	-	0,15	-	-	-	1,23	-	-	-	0,84	-	0,08	-
São Jerônimo	D	Méd	21,8	22,0	18,5	0,04	27,4	2,21	2,20	4,57	42,5	0,85	3,35	134	35,6	177	37,2	0,18
	L	Méd	<0,02*	0,18	0,06	<0,004*	0,18	<0,06*	<0,17*	<0,09*	3,19	<0,10*	<0,01*	1,69	0,60	0,20	0,14	<0,08*
Capivari de Baixo	D	Méd	22,2	80,2	9,37	0,09	93,0	1,42	1,25	4,05	85,3	1,32	9,86	159	90,1	321	52,1	0,01
		s	2,05	6,86	2,58	0,00	18,4	1,53	0,09	0,11	11,9	0,42	1,75	25,4	14,0	51,1	10,2	-
	L	Méd	<0,02*	0,35	<0,01*	<0,004*	0,32	<0,06*	<0,17*	<0,09*	2,64	<0,10*	0,02	1,03	0,23	0,33	0,10	<0,08*
		s	-	0,20	-	-	0,09	-	-	-	0,18	-	0,01	0,14	0,20	0,11	0,03	-
Figueira	D	Méd	8,52	41,6	92,7	0,05	41,0	1,69	2,05	4,49	197	7,01	366	107	511	433	61,5	0,04
		s	0,88	2,92	5,49	0,00	2,60	0,27	0,29	0,24	5,35	0,09	0,50	0,21	6,64	7,59	44,8	0,001
	L	Méd	<0,02*	0,22	0,23	<0,004*	0,11	<0,06*	<0,17*	<0,09*	23,2	<0,10*	2,18	1,83	1,89	0,52	0,16	<0,08*
		s	-	0,04	0,02	-	0,01	-	-	-	2,06	-	0,41	0,47	0,42	0,09	0,05	-

A letra D representa o método B - decomposição total das amostras, descrito no item 3.5.1 e a letra L representa o método de lixiviação com água das cinzas descrito no item 3.5.4. Os valores marcados com * são os limites de detecção dos métodos.

I – Concentrações médias (méd) e desvios padrão (s) dos elementos traço e minoritários nas amostras de cinza leve. As concentrações são expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$

Unidade	Método	Conc.	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo
Charqueadas	D	Méd	9,55	264	0,53	685	1235	33,6	4,05	428	70,4	371	146	423	240	421	333	28,3
		s	0,62	86,9	0,09	219	822	3,41	0,71	189	3,89	58,5	6,39	173	78,7	70,3	52,6	3,23
	L	Méd	<0,06*	32,5	<0,001*	184	16,8	<2,29*	<0,15*	<3,80*	0,50	4,18	0,72	1,60	11,3	58,7	8,09	8,01
		s	-	33,3	-	28,2	0,03	-	-	-	-	1,54	0,39	0,48	4,02	40,2	7,96	0,68
Candiota	D	Méd	7,26	62,0	0,46	776	1709	12,0	2,92	481	62,7	192	88,9	133	18,7	173	1211	16,6
		s	0,25	4,09	0,19	281	336	0,53	0,10	86,6	8,63	0,96	5,64	2,16	2,46	11,5	98,2	1,45
	L	Méd	<0,06*	10,5	<0,001*	45,3	77,7	<2,29*	<0,15*	<3,80*	0,38	0,84	1,50	0,43	2,10	4,44	31,2	1,73
		s	-	0,66	-	38,0	72,8	-	-	-	0,10	0,40	0,25	0,25	-	2,48	24,4	0,10
São Jerônimo	D	Méd	8,91	84,3	0,33	1001	663	51,6	1,64	317	53,6	402	170	162	75,9	416	389	22,1
	L	Méd	<0,06*	21,5	<0,001*	56,1	31,5	<2,29*	<0,15*	<3,80*	<0,30*	0,51	0,93	4,48	12,4	58,9	5,11	6,15
Capivari de Baixo	D	Méd	27,7	303	0,51	524	1701	12,9	9,03	476	59,2	546	157	214	117	291	781	38,4
		s	1,43	19,7	0,11	40,4	343	0,37	1,30	33,0	13,2	16,9	17,5	39,8	15,1	1,20	6,68	6,74
	L	Méd	<0,06*	57,8	<0,001*	177	15,1	<2,29*	<0,15*	<3,80*	<0,30*	18,6	0,32	6,81	15,7	78,4	6,18	24,3
		s	-	47,5	-	52,9	7,14	-	-	-	-	11,4	0,01	2,50	4,42	72,2	6,55	2,54
Figueira	D	Méd	40,3	7822	0,31	635	2544	27,8	65,0	826	88,3	435	225	154	274	454	1262	1546
		s	5,59	3393	0,01	150	379	0,55	30,9	23,7	1,79	25,9	14,4	41,0	93,7	53,6	132	1159
	L	Méd	<0,06*	2571	<0,001*	146	11,1	<2,29*	4,37	<3,80*	<0,30*	3,26	0,32	1,85	28,0	67,4	12,7	720
		s	-	194	-	45,2	1,00	-	3,39	-	-	1,87	0,01	0,34	16,6	46,8	16,1	560
Unidade	Método	Conc.	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
Charqueadas	D	Méd	158	199	319	0,40	252	14,3	23,1	22,5	445	11,1	35,6	771	816	554	242	3,57
		s	3,33	18,6	22,3	0,17	93,4	6,43	22,1	10,9	153	0,94	11,2	106	218	61,2	99,3	0,31
	L	Méd	<0,11*	1,23	0,57	<0,01*	1,82	0,96	4,49	<0,34*	59,4	<0,38*	0,20	23,6	3,46	0,97	0,97	<0,31*
		s	-	0,59	0,32	-	0,83	0,21	3,39	-	8,62	-	0,10	17,6	2,60	0,19	0,89	-
Candiota	D	Méd	92,7	92,4	128	0,31	496	4,75	5,11	11,0	381	8,11	25,8	390	405	831	236	3,92
		s	1,58	11,1	2,44	0,02	63,2	0,59	4,10	0,14	33,0	0,78	4,99	12,6	3,34	50,3	34,7	0,56
	L	Méd	<0,11*	1,41	0,30	<0,01*	1,19	<0,23*	1,83	<0,34*	11,6	<0,38*	0,17	4,01	8,81	0,56	3,00	<0,31*
		s	-	0,40	0,10	-	0,07	-	-	-	9,99	-	0,05	1,79	6,99	0,31	0,87	-
São Jerônimo	D	Méd	93,2	175	205	0,22	166	5,96	12,8	18,7	229	11,4	27,1	750	435	806	202	6,07
	L	Méd	<0,11*	1,05	2,64	<0,01*	1,17	0,92	2,33	0,68	22,7	<0,38	0,20	21,5	6,74	1,54	0,66	<0,31*
Capivari de Baixo	D	Méd	148	163	407	0,71	390	6,31	28,2	23,9	391	24,6	67,3	1169	1806	3130	239	6,08
		s	38,0	29,0	34,6	0,01	59,3	0,88	2,60	4,55	17,3	5,69	7,23	126	234	468	2,72	0,48
	L	Méd	<0,11*	0,93	0,22	<0,01*	3,70	1,51	6,10	<0,34*	13,7	<0,38*	0,29	42,3	2,65	0,85	0,20	<0,31*
		s	-	0,40	0,000	-	2,89	0,19	3,84	-	9,70	-	0,21	25,8	0,76	0,06	0,01	-
Figueira	D	Méd	76,4	225	14050	0,51	385	29,8	46,7	20,9	1903	123	2620	970	8861	3765	588	20,7
		s	9,38	9,57	2320	0,05	70,5	8,86	19,7	3,14	289	19,6	381	143	3201	763	146	1,32
	L	Méd	<0,11*	1,27	2,41	<0,01*	3,45	5,21	4,49	<0,34*	100	0,40	8,39	39,8	15,0	1,70	0,78	<0,31*
		s	-	0,46	1,59	-	2,36	2,25	0,89	-	68,7	-	3,89	2,47	10,7	1,25	0,56	-

A letra D representa a decomposição total das amostras, método B - descrito no item 3.5.1 e a letra L representa o método de lixiviação com água - descrito no item 3.5.4. Os valores marcados com * são os limites de detecção dos métodos. As concentrações referem-se a 0.200 g de cinza.

J- Concentração média (méd) e desvio padrão (s) dos elementos traço minoritários nas amostras de cinza pesada. As concentrações são expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$.

Unidade	Método	Conc.	Ag	As	Au	B	Ba	Be	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Li	Mn	Mo
Charqueadas	D	Méd	6,51	73,8	0,46	334	1036	17,7	1,86	456	39,3	234	97,7	88,4	47,2	347	331	17,9
		s	2,57	69,8	0,07	375	936	2,98	1,08	279	18,3	60,2	64,9	52,4	29,9	198	142	7,71
	L	Méd	<0,06*	2,45	<0,001*	37,4	3,77	<2,29*	<0,04*	<3,80*	<0,30*	0,76	0,41	0,88	1,04	18,9	7,85	1,48
		s	-	0,40	-	8,33	0,70	-	-	-	-	0,55	0,03	0,01	0,18	5,66	3,01	0,05
Candiota	D	Méd	6,80	14,9	0,28	460	713	8,21	1,76	244	62,0	152	96,8	52,8	5,08	142	1108	21,7
		s	0,66	8,51	0,04	130	129	1,13	1,40	98,8	7,28	4,42	41,1	1,40	0,71	13,5	39,6	0,86
	L	Méd	<0,06*	1,38	<0,001*	2,34	30,9	<2,29*	<0,04*	<3,80*	0,65	<0,04*	0,80	0,24	<0,53*	1,59	22,9	0,85
		s	-	1,83	-	1,51	18,3	-	-	-	0,37	-	0,42	0,00	-	1,06	25,3	1,16
São Jerônimo	D	Méd	5,71	23,7	0,31	444	580	23,4	0,97	262	28,5	193	143	53,2	15,7	171	424	13,3
	L	Méd	0,09	2,60	<0,001*	10,6	16,7	<2,29*	<0,04*	<3,80*	<0,30*	0,53	1,54	0,60	<0,53*	12,5	4,68	0,37
Capivari de Baixo	D	Méd	14,6	30,3	0,33	328	1668	8,44	2,28	535	60,1	574	158	73,6	16,6	287	688	20,4
		s	2,88	0,31	0,03	27,8	511	0,87	0,09	146	5,82	98,6	10,9	12,4	12,0	4,43	59,2	2,72
	L	Méd	<0,06*	2,71	<0,001*	7,33	11,4	<2,29*	<0,04*	<3,80*	<0,30*	0,90	0,58	0,48	<0,53*	12,6	4,51	1,17
		s	-	1,20	-	0,25	3,72	-	-	-	-	0,67	0,34	0,12	-	2,50	1,86	0,17
Figueira	D	Méd	19,7	1128	0,12	576	1700	12,6	12,1	306	76,8	193	138	48,4	43,2	224	1080	428
		s	1,04	29,2	0,00	98,0	66,4	0,16	1,96	59,2	4,32	6,12	10,0	1,16	2,23	6,04	18,8	20,3
	L	Méd	<0,06*	199	<0,001*	15,6	23,0	<2,29*	0,27	<3,80*	<0,30*	0,50	0,30	0,27	2,10	5,45	9,18	35,8
		s	-	33,1	-	3,96	1,30	-	0,00	-	-	0,30	0,08	0,15	0,46	0,50	1,98	0,42
Unidade	Método	Conc.	Nb	Ni	Pb	Pt	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Tl	U	V	Zn	Zr	Y	Hg
Charqueadas	D	Méd	88,6	174	144	0,86	280	6,12	1,57	6,75	476	7,90	31,6	501	38,7	7148	248	<0,25*
		s	4,82	99,5	87,4	0,77	193	2,17	0,22	5,92	367	5,20	18,9	149	29,6	2840	127	-
	L	Méd	<0,11*	1,00	0,13	<0,01*	1,49	<0,23*	<1,41*	<0,34*	28,0	<0,38*	0,15	9,74	1,32	1,57	0,67	<0,31*
		s	-	0,13	0,01	-	0,36	-	-	-	1,40	-	0,01	0,55	0,34	0,12	0,09	-
Candiota	D	Méd	73,9	186	69,8	0,22	242	7,32	2,30	15,7	219	4,13	15,8	326	20,6	6846	128	0,36
		s	0,75	127	18,5	0,01	71,0	6,99	0,37	5,17	95,0	0,19	1,62	24,8	5,16	440	48,9	0,01
	L	Méd	<0,11*	1,55	<0,04*	<0,01*	0,75	<0,23*	<1,41*	<0,34*	5,03	<0,38*	<0,04*	<0,30*	4,63	<0,08*	0,76	<0,31*
		s	-	0,67	-	-	0,56	-	-	-	4,69	-	-	-	3,21	-	0,32	-
São Jerônimo	D	Méd	76,2	89,5	75,2	0,15	112	8,96	8,81	18,6	122	3,45	13,6	545	13,7	5620	151	6,42
	L	Méd	<0,11*	0,68	0,22	<0,01*	0,67	<0,23*	<1,41*	<0,34*	12,1	<0,38*	<0,04*	6,43	2,28	0,78	0,52	<0,31*
Capivari de Baixo	D	Méd	91,9	332	38,6	0,38	384	5,94	5,18	16,7	352	5,45	40,9	659	37,2	12914	215	0,36
		s	7,96	30,4	10,3	0,01	77,7	6,43	0,33	0,38	50,6	1,71	7,54	101	5,62	2529	43,2	0,01
	L	Méd	<0,11*	1,34	<0,04*	<0,01*	1,22	<0,23*	<1,41*	<0,34*	10,1	<0,38*	0,08	3,93	0,87	1,26	0,37	<0,31*
		s	-	0,78	-	-	0,33	-	-	-	0,70	-	0,03	0,52	0,74	0,41	0,12	-
Figueira	D	Méd	34,1	166	371	0,20	164	6,76	8,20	18,0	788	28,0	1464	428	204	17304	246	1,43
		s	3,53	11,7	22,0	0,00	10,4	1,08	1,16	0,94	21,4	0,36	2,00	0,84	2,66	304	179	0,036
	L	Méd	<0,11*	0,84	0,88	<0,01*	0,42	<0,23*	<1,41*	<0,34*	88,4	<0,38*	8,30	6,97	7,20	1,98	0,61	<0,31*
		s	-	0,15	0,08	-	0,04	-	-	-	7,85	-	1,56	1,79	1,60	0,34	0,19	-

A letra D representa a decomposição total das amostras, método B - descrito no item 3.5.1 e a letra L representam o método de lixiviação com água - descrito no item 3.5.4. Os valores marcados com * são os limites de detecção dos métodos. As concentrações referem-se a 0.200 g de cinza.