



UNILASALLE
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



FERNANDO AVILA MOLOSSI

**IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM PARTÍCULAS ULTRAFINAS E
NANOMÉTRICAS DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL
CO-INCINERADO COM ÓLEO DIESEL**

CANOAS, 2014

FERNANDO AVILA MOLOSSI

**IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM PARTÍCULAS ULTRAFINAS E
NANOMÉTRICAS DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL
CO-INCINERADO COM ÓLEO DIESEL**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle – Unilasalle, como exigência parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientação:

Prof. Dr. Marcos Leandro Silva Oliveira

Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira

CANOAS, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M728i Molossi, Fernando Avila.

Identificação de elementos tóxicos em partículas ultrafinas e nanométricas de cinzas volantes de carvão mineral co-incinerado com óleo diesel [manuscrito] / Fernando Avila Molossi. – 2014.
67f. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) –
Centro Universitário La Salle, Canoas, 2014.

“Orientação: Prof.Dr.Marcos Leandro Silva Oliveira”.

“Coorientação: Prof. Dr. Luis Felipe Silva Oliveira”.

1. Meio ambiente. 2.Carvão. 3.Impacto ambiental. 4. Geoquímica.
I.Oliveira, Marcos Leandro Silva. II. Oliveira, Luis Felipe Silva.

CDU:504:553.94

Bibliotecário responsável: Melissa Rodrigues Martins - CRB 10/1380

FERNANDO AVILA MOLOSSI

**IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM PARTÍCULAS ULTRAFINAS E
NANOMÉTRICAS DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL
CO-INCINERADO COM ÓLEO DIESEL**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais do Centro Universitário La Salle – Unilasalle, como exigência parcial para obtenção do grau de Mestre.

Aprovada pela banca examinadora em 21 de novembro de 2014.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira
Unilasalle

Prof. Dra. Fernanda Rabaioli da Silva
Unilasalle

Prof^a Dra Denise Alves Fungaro
IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de
Energia Nuclear, Departamento de Engenharia Química e Ambiental.

Prof^a Dra Elba Calessio Teixeira
FEPAM - Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler.

*Dedicado a minha filha Helena,
concebida e nascida durante a
realização desta pesquisa.*

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos aos orientadores Professores Doutor Luis Felipe Silva Oliveira e Doutor Marcos Leandro Silva Oliveira que muito me ensinaram e sempre se mostraram prestativos e sensíveis com minhas dificuldades acadêmicas e pessoais. Também tornaram possíveis as análises em parceria com centros de pesquisas em outros países.

Agradeço ao Laboratório de Estudos Ambientais e Desenvolvimento Nanotecnológico (LEADN) do UNILASALLE e a meus colegas de grupo de pesquisa, mais especialmente ao Felipe Leão responsável direto por meu ingresso no Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais. Agradecimentos também a Tractebel Energia - SUEZ, especialmente a pessoa de Jose L. Magri, pela prestação de dados relevantes para o estudo e pela assistência na coleta das amostras.

Por fim, agradeço a minha esposa Suellen Molossi, minha família e a Deus, por estarem sempre comigo, dando conforto em momentos difíceis e muito apoio e incentivo para seguir em frente.

RESUMO

As usinas termelétricas a carvão têm grande relevância na demanda mundial de energia elétrica, no entanto, seus impactos ambientais são inerentes ao processo. Essas usinas são uma fonte de material particulado com elevadas concentrações de elementos tóxicos, além de produzirem, diariamente, toneladas de cinzas provenientes da combustão do carvão, sendo a maior parte composta por cinzas leves ou volantes (CFAs). Devido a crescente preocupação no que tange a questões ambientais, existe a necessidade de uma melhor compreensão da relação entre a geoquímica, nanomineralogia e os efeitos na saúde humana causados pelas CFAs. Neste estudo, foi oferecida uma abordagem multi-analítica para identificação de elementos tóxicos contidos em partículas ultrafinas e nanométricas de cinzas volantes obtidas, com e sem adição de diesel, durante a combustão do carvão mineral em termelétrica. Elementos tóxicos foram identificados através de análise química elementar, espectroscopia de emissão por plasma óptico e de massas (ICP-AES/MS), e microscopias de varredura por emissão de campo (FE-SEM/EDS) e transmissão de alta resolução (HR-TEM/SEAD/FFT/EDS), bem como análise mineralógica por difração de raios-X (XRD). Os resultados ratificaram uma alta proporção de material ultrafino e nanométrico nas cinzas volantes de carvão e demonstraram abundância e complexidade química de partículas ultrafinas metálicas nas CFAs. Os elementos perigosos mais comuns observadas nessas partículas são Al, Cr, Fe, K, Mg, Ni, Si, Ti e Zr, embora outros elementos tóxicos -- tais como As, Be, Cd, Co, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Pb, Se, U, Th, V e Zn -- também possam estar presentes em nível de traço. Além disso, verificou-se que quartzo, mulita e maguemita são os principais componentes cristalinos presentes nas CFAs, porém 60-70% da massa é material amorfo. Relativamente às cinzas da co-combustão com óleo diesel, o presente estudo mostrou que tais CFAs podem ter diferentes proporções de carvão não queimado e retenção de enxofre, bem como maiores quantidades de alguns elementos-traço tóxicos tais como As, Cd, Hg, Se, Sb, Mo e Pb.

Palavras-chave: carvão; cinzas volantes; elementos tóxicos; partículas ultrafinas; nanopartículas.

ABSTRACT

The coal-fired power plants have great relevance in the global demand for electricity, however, its environmental impacts are inherent to the process. These plants are a source of particulate material with high concentrations of hazardous elements and produce daily, tons of ash from the combustion of coal, most of which consists of coal fly ashes (CFAs). Due to the growing concern regarding environmental issues, there is a need for better understanding of the relationship between the geochemistry, nanomineralogy and the effects on human health caused by CFAs. In this study, a multi-analytical approach to identifying hazardous elements contained in ultra-fine and nanominerals of fly ash obtained with and without the addition of diesel fuel, during combustion of coal in thermoelectric was offered. Toxic elements were identified by elemental chemical analysis, optical and mass plasma spectroscopy (ICP-AES/MS), microscopy of scanning field emission (FE-SEM/EDS) and transmission of high-resolution (HR-TEM/SEAD/FFT/EDS), and mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD). These results confirm a high proportion of ultra-fine and nanominerals in coal fly ash and demonstrated abundance and chemical complexity of metal ultra-fine particles in CFAs. Common hazardous elements observed in these particles are Al, Cr, Fe, K, Mg, Ni, Si, Ti and Zr, although other toxic elements - such as As, Be, Cd, Co, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Pb, Se, U, Th, V and Zn - have been reported as trace elements. Furthermore, it was found that quartz, mullite and maghemite are the main crystalline components in CFAs, but the bulk is 60-70% amorphous material. For the ashes of the co-combustion with diesel oil, the present study showed that these CFAs may have different proportions of unburned carbon and sulfur retention as well as greater amounts of some toxic trace elements such as As, Cd, Hg, Se, Sb, Mo and Pb.

Keywords: coal; fly ash; hazardous elements; ultrafine particles; nanominerals.

APRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado, intitulada “IDENTIFICAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS EM PARTÍCULAS ULTRAFINAS E NANOMÉTRICAS DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL CO-INCINERADO COM ÓLEO DIESEL” foi desenvolvida entre Julho de 2013 e Novembro de 2014 no Centro Universitário La Salle.

A dissertação é composta das seguintes partes:

➤ **Capítulo I: Aspectos introdutórios.**

Apresenta a introdução, os objetivos, a revisão bibliográfica e a metodologia.

➤ **Capítulo II: Resultados na forma de artigo científico publicado.**

Artigo publicado intitulado “DIRECT IDENTIFICATION OF HAZARDOUS ELEMENTS IN ULTRA-FINE AND NANOMINERALS FROM COAL FLY ASH PRODUCED DURING DIESEL CO-FIRING”, autores: Kátia Martinello, Marcos L.S. Oliveira, Fernando A. Molossi, Claudete G. Ramos, Elba C. Teixeira, Rubens M. Kautzmann, Luis F.O. Silva.

Publicado na Science of the Total Environment 470–471 (2014) 444–452.

➤ **Capítulo III: Considerações finais.**

Apresenta as conclusões, considerações finais e recomendações de futuras pesquisas.

Obs.: As REFERÊNCIAS apresentadas no final desta dissertação são relativas ao Capítulo I, o artigo científico do Capítulo II apresenta referências próprias.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma termelétrica a carvão e produção de cinzas	15
Figura 2 - Cinzas pesadas (CBA) e volantes (CFA)	16
Figura 3 – Depósito de carvão a céu aberto da Usina Jorge Lacerda	20
Figura 4 – Esquema simplificado de geração de energia de uma termelétrica	22
Figura 5 – Exemplificação dos grãos de cinzas de carvão	28
Figura 6 – Análise dinâmica de DRX + TMA e LTA	29
Figura 7 – Comparação dos dados de DRX de alta temperatura	30
Figura 8 – Cinzas volantes	32
Figura 9 - Geração de cinzas de carvão de uma usina termelétrica	33
Figura 10 - Depósito de cinzas de carvão ao redor de usina termelétrica.	34
Figura 11 – Vista geral do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda	37
Figura 12 - UTLA (unidades 1, 2, 3 e 4) – 232 MW	38
Figura 13 - UTLB (unidade 5 e 6) – 262 MW	38
Figura 14 - UTLC (unidade 7) – 363 MW	39
Figura 15 – Precipitador eletrostático e detalhe da base cônica quadrada	40
Figura 16 - Silo de armazenagem de cinzas volantes.	40
Figura 17 - A produção de Raios X a nível atômico	43
Figura 18 - Diagrama da DRX com os símbolos utilizados na lei de Bragg	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potência termelétrica instalada no Brasil	24
Tabela 2 - Concentração média dos elementos presentes na cinza leve	26
Tabela 3 – Mudanças mineralógicas do carvão	31

Publicações geradas durante a realização da Dissertação

Periódicos

MARTINELLO, KÁTIA ; OLIVEIRA, MARCOS L.S. ; **MOLOSSI, FERNANDO A.** ; RAMOS, CLAUDETE G. ; TEIXEIRA, ELBA C. ; KAUTZMANN, RUBENS M. ; SILVA, LUIS F.O. . Direct identification of hazardous elements in ultra-fine and nanominerals from coal fly ash produced during diesel co-firing. Science of the Total Environment^{JCR}, v. 470-471, p. 444-452, 2014.

Eventos Científicos

1. **MOLOSSI, F. A.** ; BOIT, K. ; LEO, F. ; MELLO, A. ; HIDALGO, G. E. N. . CARACTERÍSTICAS DAS CINZAS DE CARVÃO DA MAIOR PLANTA DE ENERGIA BRASILEIRA À BASE DE CARVÃO: DESTINOS E RECICLAGEM. In: IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014, Porto Alegre. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014.
2. **MOLOSSI, F. A.** ; BOIT, K. ; RAMOS, CLAUDETE G. ; DALMORA, A. ; HIDALGO, G. E. N. . CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS E LIXIVIAÇÃO DE PRODUTOS DE BENEFICIAMENTO DE CARVÃO NO ESTADO DE SANTA CATARINA, BRASIL. In: IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014, Porto Alegre. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014.
3. COSTA, P. A. ; **MOLOSSI, F. A.** ; RAMOS, CLAUDETE G. ; LEO, F. ; MAROSTEGA, F. ; MARTINELLO, KÁTIA . STUDY OF ENVIRONMENTAL POLLUTION AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF SEDIMENT RIVERS FROM BRAZILIAN COAL MINING ACID DRAINAGE. In: 1st Latin American Congress of Clinical and Laboratorial Toxicology, 2014, Porto Alegre. Environmental Toxicology, 2014.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	13
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Implicações	16
1.2 Objetivos	17
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	17
1.2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	17
1.3 Justificativa	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 O carvão mineral e sua relevância econômica	20
2.2 O carvão mineral e a geração de eletricidade	21
2.3 As cinzas da combustão do carvão mineral	24
2.4 Evolução mineralógica em função da temperatura	27
2.5 Cinzas volantes e potencial nocivo à saúde e ambiente	31
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Unidade de estudo	37
3.2 Coleta e amostragem	39
3.3 Técnicas de análise	40
3.3.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão</i>	41
3.3.2 <i>Difração de Raios-X</i>	43
3.3.3 <i>Determinação química</i>	45
3.3.3.1 <i>Análise Elementar</i>	45
3.3.3.2 <i>ICP Óptico e de Massas</i>	45
CAPÍTULO II	47
CAPÍTULO III	57
REFERÊNCIAS	61

CAPÍTULO I

ASPECTOS
INTRODUTÓRIOS

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil cujas jazidas foram formadas há milhões de anos, quando grandes extensões de florestas foram sendo compactadas. Esse processo fez com que restos de vegetais -- ricos em carbono, sob pressão, temperatura elevadas e ausência de oxigênio -- tenham sofrido transformações físico-químicas e geológicas resultando em um elemento rochoso (ARAÚJO, 2007).

Pode-se classificar o carvão mineral, de acordo com sua qualidade ou grau de carbonificação, em: turfa, de baixo conteúdo carbonífero, que corresponde aos estágios iniciais da formação do minério com teor de carbono em cerca de 45%; linhito, com teor de carbono entre 60% a 75%; hulha (ou carvão betuminoso) com teor entre 75% a 85% e; antracito, o mais puro dos carvões com teor de carbono acima de 90% (ANEEL, 2005).

O grau de carbonificação do carvão mineral é avaliado por parâmetros químicos (ex: carbono, hidrogênio, poder calorífico) e físicos (ex: poder refletor da vitrina). Carvões menos “maduros” como o linhito e sub-betuminosos tem aparência fosca e normalmente são quebradiços, possuem alto índice de umidade e baixo teor de carbono com conseqüente baixo poder calorífico, enquanto que carvões maduros como antracito, possuem brilho vítreo, baixo índice de umidade, elevado teor de carbono e alto poder calorífico (WORLD COAL INSTITUTE, 2005).

A aplicação do carvão mineral como fonte de energia precede ao petróleo, sendo esse combustível a principal fonte de energia para as primeiras máquinas térmicas do século XVIII como a máquina a vapor. Nessa época, potenciais riscos ambientais e a saúde humana, conseqüentes do uso desse mineral, não eram objetos de maior preocupação. De certo modo, o uso indiscriminado e negligente desse recurso acabou por criar, mais recentemente, uma relativa preocupação da opinião pública acerca desse combustível. Apesar de, no século XX, o petróleo ter ocupado o lugar de principal fonte de energia, superando o uso do carvão mineral, sua importância ainda é muito relevante e representativa no mundo (SACHS, 2005).

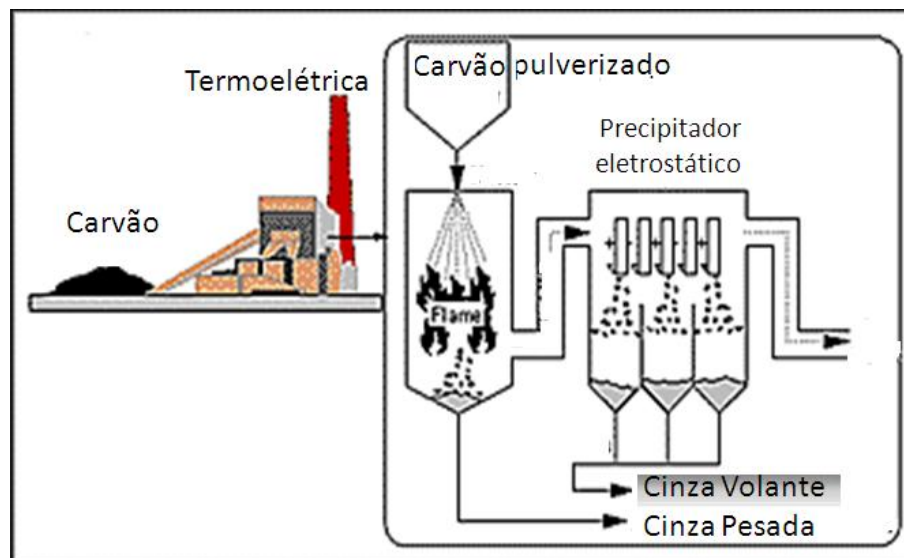
Recentemente, o aproveitamento do carvão mineral tem sido importante, não somente pelo seu potencial energético, mas também pela aplicabilidade de seus sub-produtos ou rejeitos. É o caso das cinzas oriundas da combustão, utilizada na construção civil como agregado para cimento entre outras aplicações. Esses motivos

tornam de fundamental interesse o aprofundamento de conhecimentos a respeito dos impactos ambientais causados por tal recurso e seus subprodutos, bem como o desenvolvimento de técnicas mitigadoras na redução desses impactos.

As cinzas provenientes da combustão do carvão mineral podem ser diferenciadas como pesadas/fundo (*coal bottom ash - CBA*) ou leves/volantes (*coal fly ash - CFA*). Nessa pesquisa será dada atenção às cinzas leves ou volantes (CFA) provenientes da combustão do carvão mineral em usinas termelétricas.

Para fins de geração de energia elétrica em algumas usinas, o carvão mineral é triturado e pulverizado (*pulverized coal - CP*). Após pulverizado, o carvão é transportado para caldeiras onde libera energia térmica pela combustão e esta é transformada em energia elétrica nas centrais termoeletricas. Dessa combustão também são produzidas cinzas de maior granulometria (*bottom ash - CBA*) que, por ação gravitacional, se depositam sendo arrastadas com água e, cinzas volantes (*fly ash - CFA*) que são levadas pelos gases da exaustão e acabam sendo, em sua maior parte, captadas por precipitadores eletrostáticos (Figura 1).

Figura 1 - Esquema de uma termelétrica a carvão e produção de cinzas.



Fonte: Adaptado de U.S. Department of Transportation Federal Highway Administration www.fhwa.dot.gov/, acesso em 2013.

Cerca de 98,5% das cinzas volantes são coletadas por precipitadores eletrostáticos (SILVA *et al*, 2009) e, o restante, acabam sendo emitidas na atmosfera. Essas cinzas (Figura 2), em especial as volantes (CFA), tem grande valor comercial sendo empregadas, por exemplo, na produção do cimento e concreto.

Figura 2 - Cinzas pesadas - CBA (esquerda) e volantes - CFA (direita).



Fonte: University of Kentucky www.caer.uky.edu, acesso em 2013.

De acordo com Silva *et al* (2010) em 2008, cerca de 90% das cinzas volantes produzidas na usina Jorge Lacerda, no estado de Santa Catarina, foram utilizadas na indústria do cimento. As cinzas residuais são geralmente descartadas em aterros sanitários ou abandonadas em minas próximas à usina. Nesses locais, pode-se expor as cinzas à lixiviação com consequente liberação de poluentes para o ambiente.

Para a combustão ideal em termoelétricas de carvão mineral pulverizado (CP) são necessárias temperaturas entre 1000°C e 1500°C (SILVA *et al*, 2009). No intuito de se alcançar a temperatura adequada é comum as centrais utilizarem óleo diesel ou óleo combustível. Durante esse espaço de tempo temos a co-incineração do carvão mineral e do óleo de ignição. Nessa etapa são geradas cinzas com qualidade diferente daquela produzida pela combustão somente do carvão, sendo de grande interesse uma análise comparativa na qualidade das cinzas volantes comuns com as do carvão co-incinerado com óleo, bem como investigação da influência do óleo de co-incineração nos produtos resultantes da combustão de carvão (NAVARRETTE *et al*, 2004).

1.1 Implicações

As cinzas volantes contêm partículas ultrafinas (<100 nm) e nanométricas (<50 nm) com um maior potencial para absorção pelo corpo humano através da pele, sistema digestivo e vias respiratórias (HOCELLA *et al*, 2008 ; NOWACK e

BUHELLI, 2007; FUBINI e FENOGLIO, 2007; HOET *et al*, 2004). Tais partículas podem conter componentes tóxicos que incluem uma ampla gama de metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), sílica amorfa, fluoretos e carbono elementar que constituem em potenciais impactos negativos sobre a qualidade ambiental e a saúde humana (FINKELMAN *et al*, 2004 ; ANDO *et al* , 1998; QUISPE *et al* , 2012 ; SILVA *et al* , 2012).

Somado a isso está o fato de partículas ultrafinas e nanopartículas possuírem maior reatividade em relação a partículas de tamanho maior com a mesma composição, devido a diferenciada relação entre superfície e volume (NAVROTSKY, 2001). Exemplificando: em partículas menores do que 20 nm de diâmetro, pelo menos 40% dos átomos estão presentes na superfície das nanopartículas (BANFIELD e NAVROTSKY, 2001).

Com tudo que foi exposto, o presente trabalho pretende levantar algumas questões como: Quais elementos potencialmente perigosos estão presentes na formação das partículas ultrafinas e nanométricas das cinzas volantes provenientes da combustão do carvão? E quais estão presentes na co-incineração com óleo diesel? Existem diferenças mineralógicas entre as cinzas comuns e as co-incineradas com óleo diesel? Quais as possíveis implicações no uso dessas cinzas da co-incineração na indústria, especialmente na produção do cimento? Quais impactos ambientais podem ser consequentes da qualidade dessas cinzas?

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Neste trabalho, o objetivo é oferecer uma abordagem multi-analítica para identificar elementos tóxicos contidos em partículas ultrafinas e nanométricas de cinzas volantes obtidas, com e sem adição de diesel, durante a combustão do carvão mineral em termelétrica.

1.2.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, será buscado:

- Identificar diferenças na composição química das CFAs convencionais e as obtidas na co-incineração com óleo de ignição;
- Identificar a morfologia, a estrutura e a composição das partículas ultrafinas e nanométricas por meio de análises de microscopia;
- Identificar possíveis diferenças mineralógicas entre as CFAs convencionais e as co-incineradas com óleo de ignição.

1.3 Justificativa

Cerca de 40% da eletricidade mundial é gerada a carvão (IEA, 2005). Estima-se que 780 milhões de toneladas de cinzas de carvão sejam produzidas a cada ano (WWCCPN, 2012). Aproximadamente 1,5% da energia elétrica gerada no Brasil é produzido por sete usinas a carvão nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná (ANEEL, 2013). Essas usinas produzem cerca de 4 milhões de toneladas de cinzas por ano, que consistem de 65-85% de cinzas volantes e 15-35% de cinzas de fundo (LEVANDOWSKI e KALKREUTH, 2009). Além disso, o parque de energia a carvão existente no Brasil deverá aumentar com mais cinco usinas. Quando estiver operando a pleno, esse novo cenário vai aumentar a atual produção de cinzas de carvão para cerca de 12 milhões de toneladas por ano (ROHDE e SILVA, 2006).

Usinas termelétricas a carvão mineral são uma fonte de material particulado com elevadas concentrações de elementos tóxicos (IORDANIDIS *et al*, 2008). Devido a crescente preocupação no que tange a questões ambientais, existe a necessidade de uma melhor compreensão da relação entre a geoquímica, nanomineralogia e os efeitos na saúde humana causados pela exposição a curto prazo e crônica por inalação. Daí a importância de estudos referentes a caracterização e identificação de elementos perigosos em partículas ultrafinas e nanométricas das CFAs.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As usinas termelétricas a carvão muito tem auxiliado na demanda de energia elétrica, no entanto, seus impactos ambientais são evidentes, mesmo tendo sido aprimorados, com o passar dos anos, filtros manga, precipitadores eletrostáticos, sistemas de desulfurização, plantas de gaseificação e outras tecnologias mais recentes como oxi-combustão. Desde a mineração do carvão até seu uso nas caldeiras, uma grande quantidade de resíduos é produzida e, muitas vezes, ricos em elementos de grande preocupação ambiental e para a saúde humana como o As, Cd, Hg, Pb, U entre outros (FINKELMAN, 2004; HOWER *et al.*, 2013; IZQUIERDO *et al.*, 2011; LIANG *et al.*, 2014; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

A combustão do carvão nas termelétricas pode ocasionar graves impactos ambientais, afetando os recursos hídricos, a atmosfera, o solo e o relevo das áreas circunvizinhas (ENGLE *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2010; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Dentro desse contexto estão as emissões de material particulado e de gases poluentes na atmosfera sem meios efetivos de mitigação, bem como a produção de toneladas de cinzas de carvão no processo de geração de energia elétrica que devem ser dispostas ou utilizadas posteriormente. Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais decorrentes da disposição das cinzas de carvão no meio ambiente consiste na ampliação das potencialidades de sua utilização (FUNGARO *et al* 2005).

No Brasil, as usinas termelétricas, produzem cinzas na ordem de quatro (04) milhões de toneladas/ano, compostas de 65 até 85% de cinzas volantes e 15 até 35% de cinzas de pesadas, sendo a maior parte das cinzas pesadas depositadas em aterros (*landfills*) e/ou lagoas de decantação, e apenas um pequeno montante aproveitado no uso industrial, como na produção do cimento pozolânico e uso em pavimentações (KALKREUTH *et al.* 2006).

Pesquisas na área de caracterização físico-química e mineralógica dos resíduos visam não somente a avaliação de impactos ambientais, como também aplicações industriais. Alguns autores têm sugerido diversas aplicações para os resíduos como a conversão em zeólitas através de fusão alcalina seguida de tratamento hidrotérmico (QUEROL *et al* , 1997; OJHA *et al.* , 2004; RYU *et al*, 2006).

2.1 O carvão mineral e sua relevância econômica

O carvão mineral (Figura 3) é um combustível de origem fóssil, formado a partir da fossilização de materiais orgânicos, principalmente madeira, sendo encontrado em jazidas subterrâneas e extraído pelo processo de mineração. Segundo Meira (2002), a composição básica deste é: carbono (em sua maior parte), oxigênio, hidrogênio, enxofre e cinzas.

Figura 3 – Depósito de carvão a céu aberto da Usina Jorge Lacerda



Fonte: Própria.

O processo de formação das reservas atuais de carvão mineral se iniciou a milhões de anos devido ao soterramento de florestas pré-históricas somadas à ação do tempo, temperatura e pressão, o que resultou na formação do segundo combustível fóssil mais utilizado na matriz energética mundial (FARIA, 2007). Apesar disso, existem restrições ao uso do carvão devido ao grande impacto ambiental provocado durante a ocorrência de todos os processos de produção e consumo.

As reservas de carvão mineral estão presentes praticamente em todo o mundo. Estima-se que teremos mais de 160 anos de suprimento de carvão, contra apenas 40 anos para o petróleo e cerca de 60 anos para o gás natural (ROHDE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, O.; DA SILVA, N. L. W, 2006).

Relatórios produzidos por instituições e entidades, nacionais e internacionais, preocupadas com a geração de energia têm salientado a importância do carvão

mineral nas próximas duas décadas, indicando como a mais provável alternativa para o petróleo, por produzir resultados satisfatórios em curto prazo (SUNDSTRON, 2012).

A importância do carvão mineral, como fonte de energia na atual economia, foi alavancada pela "crise do petróleo" nos anos 70. Naquela época, a indústria do carvão brasileiro realizou investimentos em pesquisas científica e tecnológica, a fim de mitigar os impactos ambientais resultantes das atividades de carvão, além de melhorar a eficiência energética do carvão, aumentando a produção de MWh por unidade de massa de carvão (SILVA, 2005).

Atualmente cerca de cinco países concentram 76% das reservas mundiais de carvão mineral, sendo os EUA o maior detentor (27% do total), seguido de Rússia (17%), China (13%), Índia (10%) e Austrália (9%). Em termos de produção, tem-se um reflexo imediato do quadro acima. Mais da metade do que se produz no mundo vem de China e EUA, que, devido aos fortes mercados internos, direcionam a maior parte ao abastecimento as suas próprias necessidades. (BRITISH PETROLEUM, 2007).

No Brasil, os estados de Santa Catarina, Paraná e Rio Grande do Sul possuem as maiores, e mais importantes economicamente, reservas desse mineral desde o início do século XX (SILVA *et al.* 2009). Dessas reservas cerca de 89,23% que estão localizados no Rio Grande do Sul, 10,42% no estado de Santa Catarina e o restante nos estados de São Paulo e Paraná (KALKREUTH *et al* 2006; SILVA *et al.*, 2010).

A abundância desse recurso mineral no Brasil; o desenvolvimento de técnicas de extração, beneficiamento e combustão mais eficazes; a necessidade de expansão do abastecimento de energia elétrica e; as restrições relativas ao uso de outras fontes; indicam que o carvão mineral continuará sendo, no país, uma das principais fontes de geração de energia nos próximos anos.

2.2 O carvão mineral e a geração de eletricidade

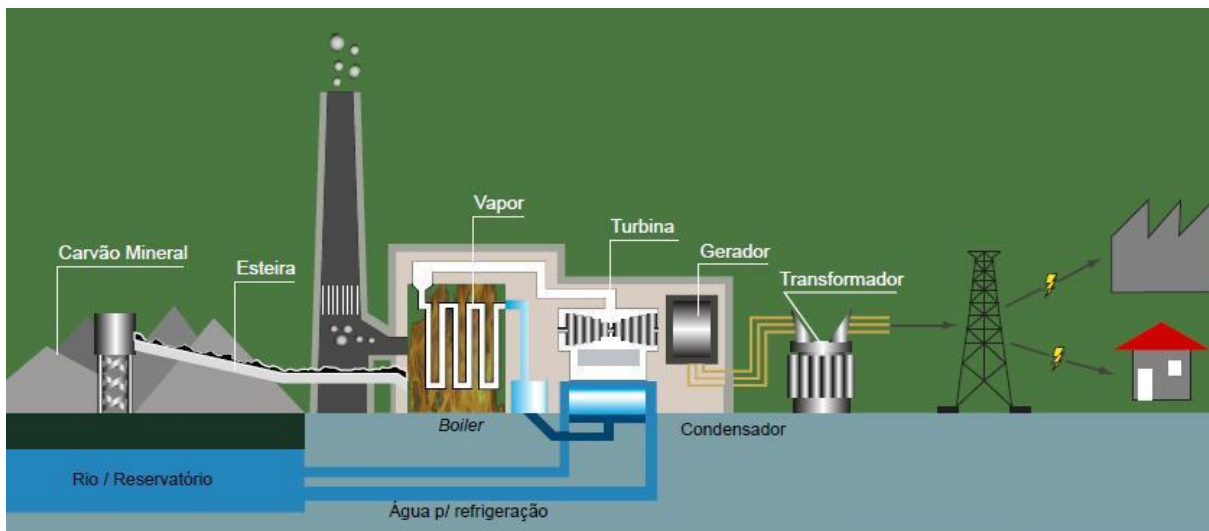
Mundialmente, o carvão mineral é o principal combustível utilizado para geração de energia elétrica, representando 40% da eletricidade produzida (IEA, 2005). Sua aplicação como fonte de energia precede ao petróleo, tendo sido a principal fonte de energia para as máquinas térmicas do século XVIII. Nessa época,

potenciais riscos ambientais e a saúde humana, consequentes do uso desse mineral, não eram objetos de estudo e preocupação. Muito embora, no século XX, o petróleo tenha ocupado o lugar de principal fonte de energia, a importância do carvão mineral ainda é relevante e representativa no mundo, pois é o principal combustível usado em usinas termelétricas (SACHS, 2005).

O processo de funcionamento das termelétricas é feito a partir do combustível armazenado em parques ou depósitos adjacentes, que é enviado para a usina, onde terá sua combustão em caldeira. Essa gera vapor a partir da água que circula por uma extensa rede de tubos que revestem suas paredes. A função do vapor é movimentar as pás de uma turbina, cujo rotor gira juntamente com o eixo de um gerador que, através do fenômeno da indução eletromagnética, produz a energia elétrica (FARIA, 2007).

O calor gerado pela combustão, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, é apenas em parte aproveitado na produção de energia mecânica para movimentação das turbinas, sendo uma parte dissipada para a atmosfera e outros sistemas (PÁDUA, 2006). A figura 4 mostra um esquema simplificado de uma usina termelétrica.

Figura 4 – Esquema simplificado de geração de energia de uma termelétrica



Fonte: ANEEL, 2013.

O calor liberado na combustão completa de um combustível é aproveitado, em sua maioria, no aquecimento de um fluido, como água, para geração de vapor. A combustão completa é obtida quando o carbono converte-se em dióxido de carbono,

o hidrogênio em água e o enxofre em dióxido de enxofre, sendo a quantidade de calor liberada em cada reação denominada de calor de combustão (CAVALCANTE, 2012).

Em algumas termelétricas no Brasil (ex: usinas Jorge Lacerda – SC) é usado o sistema de pulverização de carvão (CP) para combustão nas caldeiras, onde o carvão é triturado e pulverizado para aumento de eficiência na combustão. Segundo o Plano Nacional de Energia Elétrica 2030 (BRASIL, 2007) as termelétricas CP do Brasil atingem um rendimento máximo de 34%. A adoção de novas tecnologias como caldeiras supercríticas ou GICC (Gaseificação Integrada em Ciclo Combinado) poderia proporcionar um rendimento acima de 40% com menores índices de emissões (KRONBAEUR, 2013). A gaseificação como uma tecnologia de geração de energia à base de carvão mineral vem aumentando a nível mundial, principalmente devido à sua alta eficiência energética e baixas emissões, significativamente reduzidas em comparação com os sistemas convencionais de combustão de carvão (COAL UTILIZATION RESEARCH COUNCIL, 2013).

Segundo Ward (1984), no método de injeção de carvão pulverizado (CP), ar e carvão pulverizado são injetados em um forno através de queimadores especializados. O carvão necessita ser triturado até atingir uma granulometria onde cerca de 70-80% das partículas sejam capazes de atravessar uma peneira de 200 *mesh* (diâmetro < 75 μm). Com essas dimensões, as partículas do carvão que alimenta a caldeira (*feed coal*) apresentam grande superfície específica, permitindo uma rápida combustão. Outro método de incineração de carvão é a queima em um *fluidized bed combustor*, onde um leito de carvão pulverizado é suspenso por jatos de ar durante o processo de combustão. Este método trabalha em temperaturas mais baixas e reduz a emissão dos gases NOx e SOx.

Segundo Kreuz (2002), no Brasil, o consumo de carvão para a geração de energia elétrica é crescente devido à demanda energética atual. Estima-se que a participação do carvão mineral na produção de energia do país irá aumentar de 1,6% para 2,7% até 2030 segundo o Plano Nacional de Energia Elétrica 2030. Um motivo que incentiva o desenvolvimento da termoeletricidade a carvão, está na constância no fornecimento de energia elétrica, uma vez que, diferente da hidroeletricidade, independe das condições climáticas.

No Brasil, existem sete usinas termelétricas a carvão em operação, localizadas na região Sul do País (Tabela 1), totalizando 1.905 MW de potência instalada (ANEEL, 2005).

Tabela 1 – Potência termelétrica instalada no Brasil

Usina	Potência (kW)	Município – UF
São Jerônimo	20.000	São Jerônimo – RS
Charqueadas	72.000	Charqueadas – RS
Figueira	160.250	Figueira – PR
Jorge Lacerda I e II	232.000	Capivari de Baixo – SC
Jorge Lacerda III	262.000	Capivari de Baixo – SC
Jorge Lacerda IV	363.000	Capivari de Baixo – SC
Presidente Médici	796.000	Candiota – RS

Fonte: AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL, 2005

De acordo com Silva *et al.* (1997), a demanda mundial de carvão poderá duplicar até 2020. Os motivos deste crescimento são a grande oferta desse minério e sua facilidade de extração, assim como, o domínio da tecnologia da combustão e da falta de outras fontes de energia que possam o substituir de forma econômica. Devido a esse aumento no consumo do carvão para geração de energia, também ocorrerá, obviamente, um aumento na produção e oferta de cinzas.

2.3 As cinzas da combustão do carvão mineral

A formação das cinzas ocorre pela combustão direta do carvão fóssil, que é uma matéria prima sólida, constituída por duas partes misturadas, uma orgânica (matéria volátil e carbono fixo) e uma mineral (quartzo, argilas amorfas, carbonatos, pirita etc.). Pela ação do calor, a parte orgânica gera voláteis e coque, enquanto a parte mineral se converte em cinza com uma mineralogia alterada, tendo em vista, a perda de água das argilas, decomposição dos carbonatos, oxidação dos sulfetos e etc. (ROHDE *et al.*, 2006). Assim sendo, as cinzas são geradas a partir de constituintes não combustíveis do carvão e, também de partículas não queimadas por motivo da combustão incompleta do carvão pulverizado na câmara de combustão (POZZOBON, 1999).

O carvão mineral usado no Brasil como combustível contém altos teores de matéria mineral (até 60%) responsável pela produção de grande quantidade de resíduos e cinzas. (SILVA *et al.* 1997). Segundo o mesmo autor, sem o processo de

beneficiamento o teor de matéria mineral pode chegar a 86% o que inviabilizaria sua utilização em termelétrica.

Segundo Adriano *et al.* (1980), as características físicas, químicas e mineralógicas das cinzas de combustão de carvão dependem de uma variedade de fatores, incluindo: a composição do carvão de origem, as condições de combustão, o tipo e a eficiência do sistema de controle de emissões e os métodos de disposição utilizados, sendo difícil ter uma previsão precisa de suas características.

Apesar disso podemos dizer que, de maneira geral, cinzas de carvão são minerais alumino-silicatos formados por fases amorfa e cristalina, constituídas de uma poeira de grãos finos com propriedades pozolânicas (capacidade de reagir com cal em presença de água), formadas principalmente por partículas vítreas e esféricas (QUEROL *et al.*, 2002).

Segundo Rohde *et al* (2006), os processos de utilização termoelétricos do carvão originam vários resíduos. Naquilo que nos referimos como cinzas, poderíamos classificar em:

- escórias: são as maiores partículas que ficam no fundo da fornalha, onde, devido ao seu peso, não são arrastadas por meio hidráulico;
- cinzas de fundo ou cinzas pesadas (CBA): são partículas que se alojam no fundo da fornalha e são transportadas por arraste hidráulico até a bacia de decantação;
- cinzas volantes ou cinzas leves (CFA): constituídas de partículas extremamente finas (<0,15mm) arrastadas pelos próprios gases de combustão produzidos nas fornalhas.

Os elementos mais abundantes nas cinzas do carvão são Si, Al, Fe, O, Ca, K e Na. Elementos traços como As, Cd, B, Mo, S e Se entre muitos outros podem ser encontrados em partículas menores e muitas vezes encapsulados no interior de partículas maiores de 1µm. Assim sendo, é necessária uma metodologia que seja capaz de avaliar o modo de ocorrência de tais elementos para um correto diagnóstico das cinzas. Estudos mostram que o pH das cinzas fica entre 4,5 a 12, dependendo das características geoquímicas do carvão de origem e da tecnologia utilizada durante a combustão do mesmo (FERRET, 2004).

Depoi *et al.* (2008) caracterizaram quimicamente os carvões e as cinzas (leve e pesada) de todas as usinas termelétricas brasileiras (Charqueadas/RS, São

Jerônimo/RS, Jorge Lacerda/SC, Presidente Médici/RS e Figueira/PR). As concentrações média dos elementos traço dos carvões brasileiros (principalmente As, Se, Pb, Cd, Hg e TI), com exceção da usina de Figueira/PR, foram próximas ou menores do que a média para os carvões de outros países. As concentrações de As, Cd, Mo, Pb, TI, U, Zn, e Hg eram relativamente maiores nas cinzas de Figueira/PR. Esses autores também realizaram um estudo de composição, lixiviação e carbono orgânico total (COT) de carvão, cinzas pesadas e cinzas leves que foram coletadas nessas usinas. Os resultados indicaram que as amostras de carvão apresentaram um alto teor de cinzas e baixo teor de carbono. Os resultados de COT revelaram que São Jerônimo e Figueira apresentam maior concentração de carbono em suas cinzas. Os autores atribuíram esse fato à diferenciada temperatura de combustão em São Jerônimo – por ser uma usina antiga -- e, à composição de macerais do carvão em Figueira.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios de concentração dos elementos presentes na cinza leve de algumas usinas termelétricas brasileiras, obtidos no estudo realizado por Depoi *et al.* (2008).

Tabela 2 - Concentração ($\mu\text{g/g}$) média dos elementos presentes na cinza leve das usinas termelétricas brasileiras

Termelétrica	Pb	As	Au	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Zn	Ge	Mn	Mo
Figueira	3477	1820	0,08	660	6,67	16,4	18,1	111	52,6	2224	68,7	305	385
Candiota	26,2	11,9	0,09	372	3,27	0,55	13,9	41,8	20,7	83,6	3,78	294	3,93
Charqueadas	57,3	35,6	0,14	296	6,58	0,77	12,6	82,1	29,1	134	33,8	66,1	4,95
Capivari de baixo	52,5	44,9	0,09	430	2,83	1,29	9,00	84,1	28,1	213	17,6	141	5,86

Fonte: Depoi (2008)

Outra questão apontada pelos estudos de Depoi *et al.* (2008) é que, se dispostas de maneira inadequada a céu aberto, as cinzas de carvão podem gerar grande impacto ambiental no solo, bem como nas águas superficiais e subterrâneas, em função da lixiviação de elementos tóxicos presentes em sua composição -- principalmente As, Cd, Mo, Pb, TI, U, Zn e Hg. Assim sendo, são necessários critérios para sua disposição como, por exemplo, escolha de uma área sem riscos de inundações, impermeabilização do solo, afastamento do aterro de curso de água,

bem como uma adequada arborização no entorno para evitar o espalhamento das cinzas. Esses estudos também apontaram que os carvões do Brasil são mais ricos em cinzas, porém mais pobres em carbono na comparação com esse minério de outras partes do mundo.

Levandowski e Kalkreuth (2009) pesquisaram as características químicas e petrográficas do carvão e as características químicas das cinzas volantes e de fundo da termelétrica de Figueira, no estado do Paraná. As análises química dos principais elementos do carvão, das cinzas volantes e das cinzas de fundo indicaram grandes quantidades de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Nesse estudo, foi revelado, em uma análise imediata, que esses carvões são ricos em cinzas e pobres em carbono fixo. Apesar disso, após processo de beneficiamento, é alcançado um poder calorífico de 5529 cal/g. As principais fases minerais encontradas no carvão foram feldspato, quartzo, pirita, caulinita e plagioclásio. As cinzas, por sua vez, continham principalmente quartzo e mulita, e menores quantidades de hematita, sulfatos e carbonatos. Os resultados também mostraram que as cinzas pesadas tinham altos níveis de carbono orgânico total (COT), variando de 11 – 52,24% (p/p – *peso por peso*), o que indica combustão incompleta. As cinzas volantes tinham níveis menores de COT, variando de 1,38 – 7,12% (p/p).

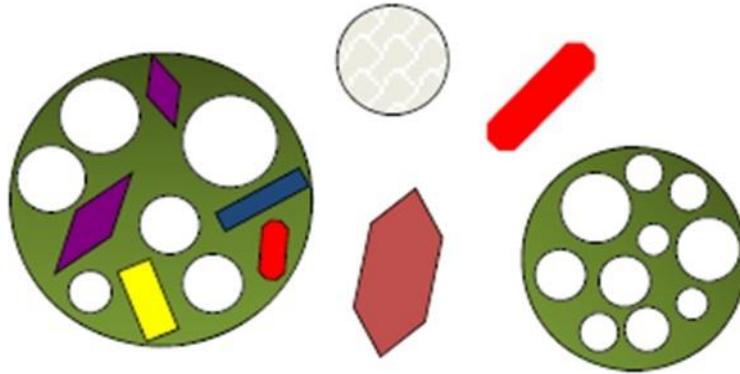
No Brasil, as cinzas da combustão do carvão mineral vêm apresentando lugar de destaque. Enquanto que mundialmente se utilizam em torno de 5 a 8% de cinzas na massa de cimento final, a indústria brasileira possui conhecimento para utilização das cinzas com valores em torno de 25% da massa. (ROHDE *et al.*2006).

2.4 Evolução mineralógica em função da temperatura

Em termos mineralógicos, os componentes presentes nas cinzas volantes consistem essencialmente em: minerais cristalinos (como quartzo, mulita, espinélio e outros); partículas de carbono não incineradas; e silicato de alumínio não cristalino (ou vidro). O vidro é tipicamente o mais abundante componente presente, o que o torna protagonista na geoquímica de reações associadas com a utilização de cinzas volantes, tais como na indústria de cimento, concreto ou na produção de zeólitas. O vidro nas cinzas também é o grande responsável pela adsorção de elementos potencialmente tóxicos (KRONBAUER, 2013). Ainda de acordo com esse autor, as fases vítreas nas cinzas do carvão não apresentam necessariamente

homogeneidade, variando sua composição em cada grão e incluindo ou não, dentro dessas partículas, pequenas proporções de minerais em concentrações variáveis tal como ilustrado na Figura 5.

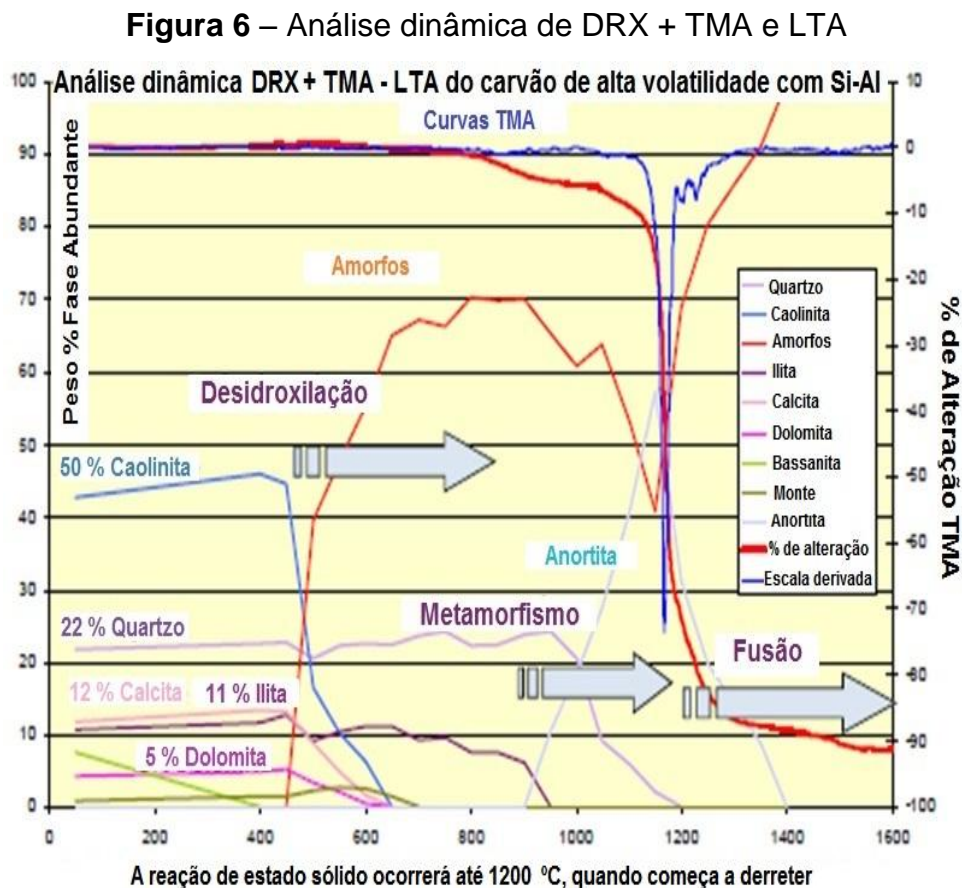
Figura 5 – Exemplificação dos grãos de cinzas de carvão



Fonte: Adaptado de Silva, 2011.

Ao submetermos o carvão ao processo de combustão, as elevadas temperaturas afetam de modo distinto os diferentes minerais presentes na amostra. O quartzo, por exemplo, devido a seu elevado ponto de fusão (cerca de 1800°C) é muitas vezes considerado como não reativo durante a combustão, pelo menos, se estiver presente como partículas relativamente grandes. Fases que normalmente são geradas sob alta temperatura ($\geq 450^\circ\text{C}$), tais como tridimita e a cristobalita podem ser formadas por reações do estado sólido, mas a baixa velocidade em que estas reações acontecem frequentemente permite que a maior parte do quartzo original persista ao durante o processo de combustão (WARD, 2007; FONT *et al.*, 2012). A caulinita perde OH de sua estrutura cristalina em torno de 450 °C, formando um material quase amorfo conhecido como metacaulim. Este é transformado em ácido gama-alumina, mulita e cristobalita na faixa de 950-1000°C. Os produtos como mulita e outras neofases persistem como fases sólidas até cerca dos 1600 °C, e fornecem a base para material refratário a partir das cinzas de carvão (WU *et al.*, 2010). Depois de perder o OH a partir de sua estrutura, illita e esmectita formam similares espinéis e também mulita em torno de 950-1050 °C. Ao contrário da caulinita, no entanto, a illita e outras argilas normalmente se fundem para formar componentes vítreos em torno de 1200-1350 °C (WARD, 2007). Esses processos podem ser verificados nos gráficos das figuras 6 e 7.

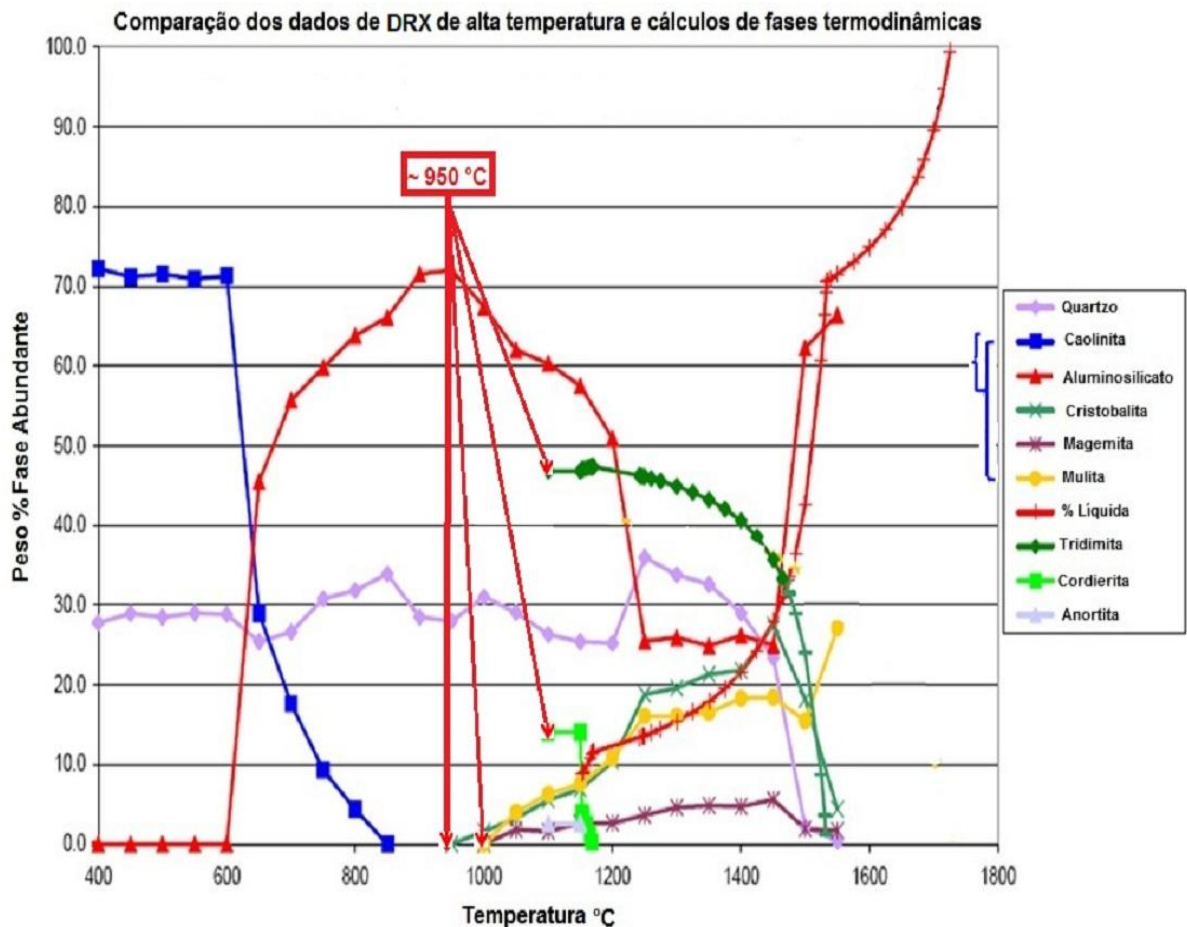
Em aproximadamente 600°C, amostras de cinzas provenientes de um carvão betuminoso contendo alta quantidade de SiO_2 e Al_2O_3 , iniciam a decomposição da caulinita em metacaulinita amorfa. Em seguida, entre 900 e 1000°C cristobalita e mulita começam a se formar sendo acompanhadas pela diminuição da proporção de material amorfo (WARD, 2007; WU et al., 2010). A aproximadamente 1500°C, as proporções de cristobalita e maghemita começam a diminuir, junto com uma diminuição do conteúdo de quartzo. Em cerca de 1550°C, ocorre acentuada redução de material amorfo e aumento no conteúdo de mulita. Tais processos podem ser verificados a partir dos resultados da análise termomecânica (TMA suporte aos dados de DRX), demonstrando que a fusão que está ocorrendo em 1500°C, apesar de a massa fundida permanecer viscosa mesmo a 1600°C. A mudança da curva de declive TMA aos 1550°C pode ser um resultado do aumento da cristalização de mulita conferindo um grau de resistência à fase fundida através da formação de uma rede interligada de cristais aciculares. Tais mudanças geoquímicas mineralógicas podem ser visualizadas na figura 6.



Fonte: Adaptado de Ward, 2007.

Na figura 7 é mostrada as transformações mineralógicas de amostras de carvões minerais através de uma comparação dos dados de DRX de alta temperatura e os resultados dos cálculos de fase dos rendimentos termodinâmicos (WARD, 2007).

Figura 7 – Comparação dos dados de DRX de alta temperatura e cálculos das fases termodinâmicas



Fonte: Adaptado de Ward, 2007.

Por fim, apresentamos a Tabela 3, que mostra um resumo dos principais processos geoquímicos envolvidos na formação neomineralógica (cinzas de carvão) em centrais termelétricas de carvão mineral. Essas informações foram obtidas através de estudos de DRX controlando a variação da temperatura em amostra de carvão mineral (WARD, 2007).

Tabela 3 – Mudanças mineralógicas do carvão (dados DRX de alta temperatura)

Temperaturas	Efeitos observados
55°C – 110°C	Perda de água.
130°C – 180°C	Desidratação do gesso (processo endotérmico).
200°C – 400°C	Desidroxilação de hidróxidos de Fe.
300°C – 600°C	Desidroxilação de hidróxidos de Al.
340°C – 530°C	Decomposição de pirita e siderita. Desidroxilação e início da decomposição de minerais argilosos.
470°C – 810°C	Decomposição de sulfatos de Fe.
570°C – 575°C	Inversão de quartzo (processo endotérmico).
680°C – 915°C	Decomposição da calcita e dolomita.
>800°C	Continuação da decomposição mineral de argila e decomposição de carbonato.
850°C – 1000°C	Continuação da decomposição de minerais argilosos. Formação de espinéis, mulita e fases amorfas.
965°C – 1000°C	Reações de estado sólido (principalmente entre CaO e silicatos). Cristalização da sílica amorfa para a cristobalita. Formação de corindo, espinéis, mulita, silicatos de Ca, piroxênios e olivinas.
>1000°C	Decomposição de anidrita. Algumas reações entre as fases. Ponto de fusão ou soluções de diferentes fases.

Fonte: Adaptado de Silva, 2011.

Esses exemplos mostram que, sob alta temperatura, a DRX pode fornecer informações relativas às reações geoquímicas sobre a formação de minerais e fusão das fases que resultam nas mudanças físicas identificadas por análise termomecânica (TMA).

2.5 Cinzas volantes e potencial nocivo à saúde e ambiente

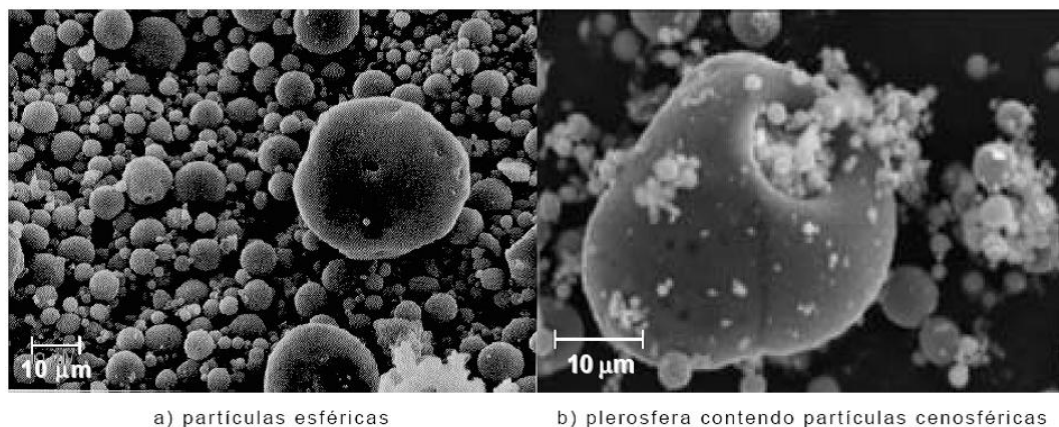
A combustão do carvão para fins de geração de energia elétrica é considerada como uma das fontes mais poluidoras uma vez que todo o processo de

produção de energia tem potencial para causar danos ambientais devido à presença de elementos tóxicos no carvão e suas respectivas cinzas (ROHDE *et al.*, 2006; DEPOI *et al.*, 2008).

De acordo com Ferret (2004), as cinzas leves ou volantes (CFA) são compostas entre 60 e 90% de material vítreo, sendo geralmente 30 a 60% de SiO_2 , 10 a 20% de Al_2O_3 , 5 a 10% de Fe_2O_3 , 5 a 10% de MgO e 2 a 4% de CaO , entre outros compostos.

Mehta e Monteiro (1994) revelaram, por microscopia (Figura 8), que a maior parte das partículas, nas CFA, aparece como esferas sólidas de vidro, porém pode eventualmente aparecer uma pequena quantidade de esferas ocas chamadas plerosferas (preenchidas com muitas esferas pequenas) ou cenosferas (completamente vazias).

Figura 8 – Cinzas volantes



a) partículas esféricas

b) plerosfera contendo partículas cenosféricas

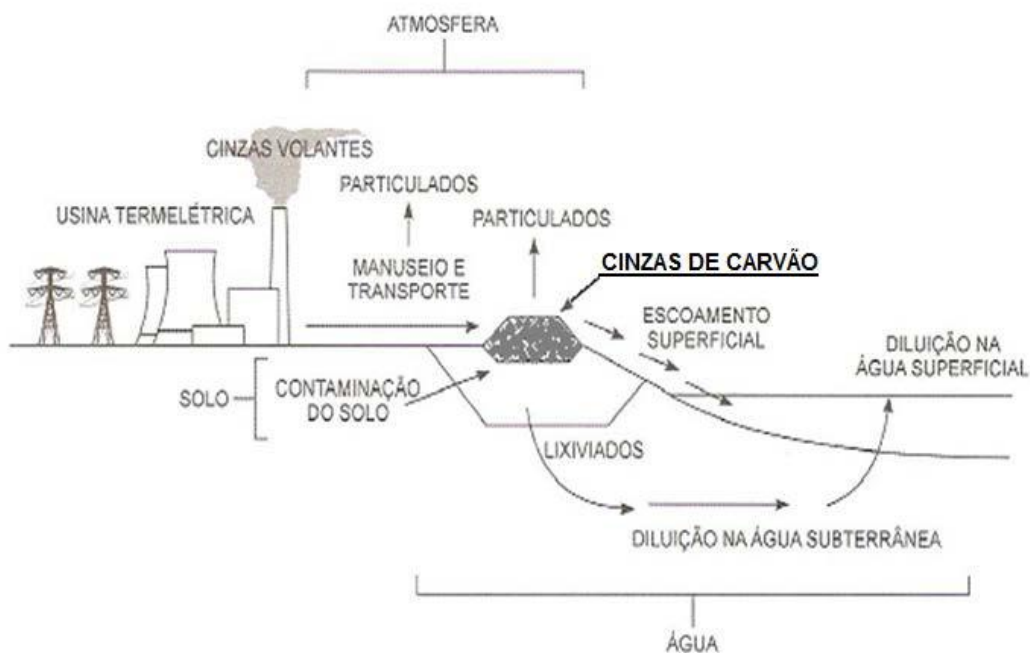
Fonte: Azevedo (2002).

Shibaoka (1986) pesquisou sobre o teor de carbono em 13 amostras de CFA coletadas em uma central termelétrica da Austrália. A alteração do teor de carbono nas cinzas permitiu fazer uma comparação do funcionamento da termelétrica em diferentes períodos de amostragem, pois o *feed coal* (carvão usado na alimentação da caldeira) não apresentava diferenças significativas. Cada caldeira foi alimentada com carvão pulverizado (CP) pelo seu próprio moinho. Observou-se que as dimensões das partículas de carvão eram relevantes para a eficácia da combustão. O carvão moído a ponto de ter 85% de grãos passando por uma peneira de 200 *mesh* resultou em uma cinza com 5,4% (p/p) de teor de carbono,

enquanto que o mesmo *feed coal* com 75% de grãos passantes pela peneira de 200 *mesh* resultou em uma cinza com 14,1% (p/p) de teor de carbono.

As cinzas de carvão, produzidas por usinas termelétricas, são classificadas como resíduos sólidos que apresentam toxicidade e propriedades químicas capazes de causar danos ao meio ambiente. De acordo com a Constituição Federal do Brasil (1988), é de responsabilidade do gerador garantir o armazenamento, manuseio, bem como o transporte e a destinação final adequada, uma vez que estes resíduos devem ser descartados em aterros sanitários (ROHDE *et al.*, 2006). A Figura 9 ilustra, de modo simplificado, o descarte das cinzas e o potencial risco ambiental oferecido em função da emissão de material particulado e lixiviação.

Figura 9 - Geração de cinzas de carvão de uma usina termelétrica.



Fonte: adaptado de Rohde et al., 2006.

Historicamente, no sul do Brasil, as cinzas de carvão têm sido dispostas em depósitos (“bota-fora”) próximos às fontes geradoras. Somente a partir da década de 1990 esse cenário começou a mudar, em parte por pressão da sociedade e em parte por ações de órgãos ambientais e governamentais (SILVA *et al.*, 1997).

De acordo com Silva e Fungaro (2011), a principal aplicação das cinzas de carvão é a comercialização para o setor de construção, porém: 1) isso não ocorre em todas as centrais termelétricas e; 2) é feito apenas com as cinzas volantes

(~34% das cinzas geradas). A destinação do restante são depósitos (Figura 10), bacias de decantação (chamadas cinza de lagoa) e cavas de mina exauridas.

Figura 10 - Depósito de cinzas de carvão ao redor de usina termelétrica.



Fonte: Própria

Nesse material descartado, encontramos uma grande variedade de elementos, perigosos ou não. Elementos tais como Co, Cu, Se, Zn, comuns em diversas matrizes ambientais, quando em baixas concentrações são fundamentais para o metabolismo de plantas e animais. Porém em concentrações elevadas esses e outros elementos -- tais como As, Cd, Cr, Hg, Pb -- podem se tornar tóxicos e prejudiciais podendo interferir na ação das enzimas em plantas, organismos aquáticos e seres humanos (WARD, 1995; FAIRBROTHER *et al*, 2007; MOZETO *et al.*, 2008).

A toxicidade dos elementos é dependente de diversos fatores tais como: características dos organismos; via de exposição dos elementos (se por absorção, ingestão, inalação) e; de que modo os elementos se encontram (WATER QUALITY COMMITTEE, 2010). Em matrizes aquáticas, por exemplo, os elementos podem se apresentar em diversos modos de distribuição. Esses modos, por sua vez, irão influenciar diretamente na maior ou menor biodisponibilidade dos elementos e conseqüentemente em maior ou menor toxicidade aos organismos (MOZETO *et al.*, 2008). De maneira geral, quando os elementos se encontram na forma de íons livres são considerados mais biodisponíveis, sendo essa a forma que apresenta maior potencial tóxico (WATER QUALITY COMMITTEE, 2010).

A forma iônica, apresentada pelos eventuais elementos presentes no meio ambiente, influencia diretamente em sua absorção por plantas e micro-organismos. Os nutrientes minerais (micronutrientes e macronutrientes), que são indispensáveis para o ciclo de vida dos vegetais, são absorvidos na forma iônica K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Mo^{+6} , Ni^{+2} . No entanto, se estes mesmos íons forem absorvidos em excesso podem causar toxicidade para as plantas (FURLANI *et al.*, 2004).

Assim como ocorre com os vegetais, esses elementos, quando absorvidos em concentrações acima das toleradas pela fauna, podem causar toxicidade aguda, alterações nos processos metabólicos e mudanças fisiológicas. Em longo prazo, isso poderia resultar em danos a esses organismos, em função do potencial que esses elementos apresentam para bioacumulação e/ou biomagnificação nos níveis tróficos (FAIRBROTHER *et al.*, 2007). Além desses efeitos, a presença de mais de um elemento em uma mesma matriz pode causar efeitos sinérgicos, ou seja, quando a presença de um elemento pode resultar no aumento da absorção de outro (FAQUIN, 1997; ARAGÃO *et al.*, 2008).

As cinzas volantes contêm partículas ultrafinas (<100 nm) e nanométricas (<50 nm) com um maior potencial para absorção pelo corpo humano através da pele, sistema digestivo e vias respiratórias (HOCELLA *et al.*, 2008 ; NOWACK e BUCHELLI, 2007; FUBINI e FENOGLIO, 2007; HOET *et al.*, 2004). Tais partículas podem conter componentes tóxicos que incluem uma ampla gama de metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), sílica amorfa, fluoretos e carbono elementar que constituem em potenciais impactos negativos sobre a qualidade ambiental e a saúde humana (FINKELMAN *et al.*, 2004 ; ANDO *et al.*, 1998; QUISPE *et al.*, 2012 ; SILVA *et al.*, 2012).

De acordo com Freiberg *et al.* (2004) o grau de toxicidade de determinadas nanopartículas depende da conexão de diversos fatores, entre esse podemos citar: tamanho, concentração, tempo de exposição, estado de saúde e características peculiares e exclusivas e de cada organismo que está em contato com esse tipo de material.

Na escala nanométrica, os átomos revelam características peculiares, podendo apresentar tolerância à temperatura, cores, reatividade química, condutividade elétrica, etc.. Acrescenta-se a isso o fato de partículas ultrafinas e nanométricas possuírem maior reatividade em relação a partículas de tamanho

maior com a mesma composição, devido à diferenciada relação entre superfície e volume (NAVROTSKY, 2001). Matematicamente, se reduzirmos o raio de uma esfera pela metade, seu volume reduz pela oitava parte (pois depende do cubo do raio) enquanto que a superfície reduz apenas pela quarta parte (pois depende do quadrado do raio). Desse modo, a medida em que reduzimos o tamanho da partícula, aumentamos proporcionalmente sua superfície em relação ao volume. Exemplificando: em partículas menores do que 20 nm de diâmetro, pelo menos 40% dos átomos estão presentes na superfície das nanopartículas (BANFIELD e NAVROTSKY, 2001). Isso justifica o maior interesse e preocupação com potenciais impactos negativos sobre o meio ambiente e a saúde humana causados por partículas ultrafinas e nanométricas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Unidade de estudo

As amostras de cinzas volantes (CFAs) foram obtidas nas usinas junto ao Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (Figura 11), pertencente ao grupo Tractebel - GDF Suez, localizado na cidade de Capivari de Baixo – estado de Santa Catarina (SC) que possui uma capacidade energética instalada de 857 MW (QUISPE *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2012). O complexo é composto por três usinas termelétricas, a carvão mineral, chamadas de *UTLs* (Usinas Termelétricas Lacerda) **A, B e C**.

Figura 11 – Vista geral do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda



Fonte: Tractebel Energia

A *UTLA* (figura 12) corresponde à mais antiga das usinas, sendo formada pelas unidades¹ 1, 2, 3 e 4 com potência total de 232 MW. Essas unidades entraram em atividade entre os anos de 1965 e 1974. As unidades da *UTLA* ficam eventualmente inativas, em períodos de menor demanda energética (TRACTEBEL ENERGIA, 2014).

¹ Cada unidade corresponde a um conjunto caldeira-turbina na usina.

Figura 12 - UTLA (unidades 1, 2, 3 e 4) – 232 MW



Fonte: Tractebel Energia

A *UTLB* (figura 13) é composta pelas unidades 5 e 6, com potência total de 262 MW e tendo entrado em atividade nos anos de 1979 e 1980. Por fim, temos a *UTLC* (figura 14), que contém a unidade 7, em atividade desde 1997 com potência de 363 MW, sendo a mais moderna e a única com sistema de circulação de água-vapor em ciclo fechado (TRACTEBEL ENERGIA, 2014).

Figura 13 - UTLB (unidade 5 e 6) – 262 MW



Fonte: Tractebel Energia

Figura 14 - UTLC (unidade 7) – 363 MW



Fonte: Tractebel Energia

Para a combustão ideal em termoelétricas de carvão mineral pulverizado (CP) são necessárias temperaturas entre 1000°C e 1500°C (SILVA *et al*, 2009). No intuito de se alcançar a temperatura adequada é comum as centrais utilizarem óleo diesel ou óleo combustível. Durante esse espaço de tempo temos a co-incineração do carvão mineral e do óleo diesel. No complexo Jorge Lacerda, a UTLA -- a mais antiga das três usinas – não permanece em atividade ininterrupta, sendo colocada em operação em situações de maior demanda energética.

3.2 Coleta e amostragem

Depois da combustão na caldeira, as cinzas volantes são levadas pelos gases da exaustão ficando retidas em cerca de 98,5% nos precipitadores eletrostáticos-ESP (SILVA *et al*, 2009). Posteriormente, essas cinzas se desprendem das placas eletrizadas por vibração mecânica, se depositando em reservatórios com forma cônica quadrada (figura 15) abaixo do precipitador sendo, na sequência, levadas a um silo de armazenagem (figura 16), ao lado da usina, através de uma tubulação.

Foram coletadas amostras de cerca de 15-20 kg de cinzas de cada uma das sete unidades do complexo durante o período de cinco dias. As cinzas foram retiradas de um dispositivo de coleta na tubulação que conduz a cinza leve aos silos de armazenamento. Em cinco caldeiras foram coletadas amostras de cinzas da combustão do carvão e, nas outras duas, cinzas co-incineradas com óleo de ignição. Antes da preparação e análise, as amostras foram quarteadas.

Figura 15 – Precipitador eletrostático e detalhe da base cônica quadrada



Fonte: própria

Figura 16 - Silo de armazenagem de cinzas volantes.



Fonte: própria

3.3 Técnicas de análise

Antes da caracterização de amostras de cinzas volantes de carvão, é importante saber, não só o tipo de informação que cada técnica específica pode fornecer, mas também as exigências da amostra (faixa de tamanho, composição

elementar, etc) para que cada método seja eficiente e garanta resultados significativos (TIEDE *et al.*, 2009).

Neste trabalho, foram feitas análises das amostras por microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM), microscopia eletrônica de transmissão (HR-TEM), espectroscopia de emissão por plasma óptico e de massas (ICP–AES/MS) e difração de raios-X (XDR).

3.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão

Cada técnica tem vantagens e desvantagens, mas atualmente apenas a Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (*Field Emission Scanning Electron Microscope* - FE-SEM) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (*High-resolution Transmission Electron Microscope* - HR-TEM/EDS) permitem a visualização direta (espaço real) de nanopartículas. Neste trabalho, a morfologia, a estrutura e a composição das partículas ultrafinas foram investigadas através de um FE- SEM Zeiss Modelo Plus Ultra com compensação de carga para todas as aplicações em condutores, bem como amostras não-condutoras, e um 200 keV JEOL - 2010P HR- TEM equipado com um detector de energia dispersiva de raios-X Oxford, e uma unidade de varredura (STEM) (SILVA *et al.*, 2009; .HOWER *et al.*, 2008). A FE-SEM foi equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (SEM- EDX) e as identificações minerais foram feitas com base na morfologia e composição dos grãos utilizando modos de elétrons secundários e elétrons refletidos.

Com as análises de microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDX) é possível observar a superfície dos minerais, através de imagens aumentadas em 290.000 vezes com resolução de até 4 nanômetros, em condições de 6nm à pressão variável. Funciona, basicamente, com a incidência de um feixe eletrônico pontual sobre uma amostra condutora, que escaneia toda superfície. A emissão de sinais é produzida como resultado da interação do feixe eletrônico com a amostra resultando em elétrons reto dispersados, elétrons secundários, raios X e outros, com isso os detectores foram devidamente aplicados conforme a necessidade de cada ponto analisado. Os sinais são captados por detectores que os processam para que depois sejam amplificados e transformados em sinais elétricos como pixels a um monitor. Com esse equipamento

é possível estudar especialmente as morfologias e composições químicas aproximadas tanto dos minerais como das fases amorfas de até o limite inferior 50nm com boa qualidade de resolução de imagem.

Para análise de partículas menores de 50nm foi utilizada microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução com espectrômetro detector de raios-X (HR-TEM/EDS, da JEOL, modelo 2010P de 200 keV) e fonte de iluminação, com feixe eletrônico que é dirigido e focalizado mediante lentes eletromagnéticas. A realização desse processo é no interior de uma coluna de modo que os elétrons acelerados sigam trajetórias retas, salvo que se inter-relacionam com os átomos presentes na amostra. O choque dos elétrons com os átomos da amostra faz com que estes percam velocidade e variem a sua trajetória. Os elétrons que não se chocam com a amostra projetam-se sobre uma tela fluorescente. Quando se forma a imagem, as áreas donde mais desviam os elétrons aparecem mais escuras (seja por solapamento de partículas ou por elementos de elevado peso molecular), comparado com as que desviam menos (estando bem dispersadas e que não contenham elementos atômicos pesados). No emprego dessa técnica, visa-se estudar nanominerais e nanoestruturas de até 0,1nm devido à elevada importância ambiental e para a saúde humana, podendo assim, diagnosticar um melhor panorama dos impactos ambientais gerados pelas ultrafinas e nanopartículas.

Na preparação da amostra foi utilizado acetona ultrapura e/ou hexano para dispersar pós inorgânicos, uma técnica bastante comum para a preparação da amostra HR-TEM (CHEN *et al.*, 2004). Diferentes suspensões, ou seja, hexano, acetona, diclorometano e metanol foram selecionadas para evitar possíveis alterações mineralógicas em solventes individuais. A suspensão dissolve esse material e rompe agregados para fornecer partículas individuais separadas fisicamente passíveis de análise por microscopia. A suspensão foi pipetada em filmes *lacycarbon* suportados por grades de Cu e deixada evaporar antes de colocar a amostra no SEM e TEM. Este método é um procedimento padrão amplamente utilizado (GIERE *et al.*, 2006).

Antes da análise FE-SEM e STEM, o suporte da amostra TEM foi limpo com um Sistema de Plasma Avançado (Gatan modelo 950) para minimizar a contaminação. Um sistema de correção de desvio foi utilizado para o mapeamento STEM-EDS.

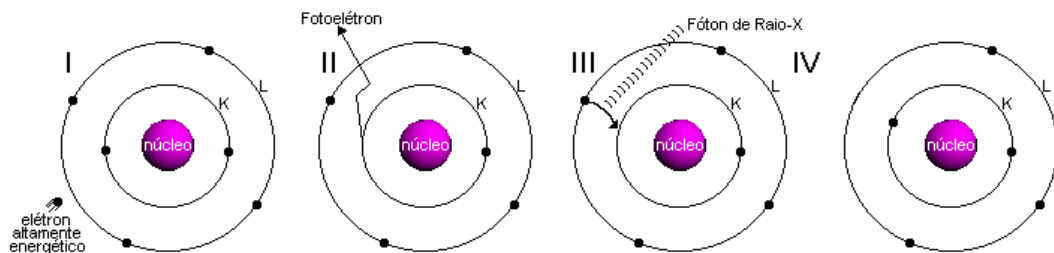
Todos os procedimentos de preparação e análises foram desenvolvidos nas dependências da *Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico* (RIAIDT), da Universidad de Santiago de Compostela na Espanha.

3.3.2 Difração de Raios-X

Os Raios-X são produzidos quando uma partícula de alta energia cinética é bruscamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazer com que um elétron de alta energia se choque com um alvo metálico.

Na figura 17, é mostrado o fenômeno a nível atômico. Quando esse elétron atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (II), deixando espaço vago nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (III), liberando energia na forma de um fóton de Raio-X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Figura 17 - A produção de Raios X a nível atômico



Fonte: Bleicher e Sasaki (2000).

Quando um feixe de raios-X incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Os elétrons de um átomo desse material ficarão excitados e vibrarão com a mesma frequência do feixe incidente emitindo raios-X em todas as direções. Sendo assim, de acordo com o princípio de Huygens, o átomo pode ser visto como uma fonte de emissão esférica de radiação.

Se incidirmos um feixe de raios-X sobre um conjunto de átomos regularmente espaçados (retículo cristalino), cada átomo será uma fonte de emissão esférica de radiação. Netas condições poderá haver interferências construtivas ou

destrutivas entre as ondas eletromagnéticas se estiverem em fase entre si ou defasadas, respectivamente. Desse modo, pode-se dizer que a difração é um fenômeno de dispersão que ocorre quando as ondas de raios X são espalhadas por uma rede atômica organizada e os raios difratados sofrem interferência construtiva (CULLITY, 1978).

A difração de raios X de amostras em pó será utilizada para determinar os minerais presentes nas cinzas, através da identificação do arranjo atômico dos minerais. O padrão de difração resultante é comparado com um banco de dados (PDF *powder diffraction file*). As distâncias interplanares da estrutura cristalina estão relacionadas com a posição dos picos do padrão de difração de raios X conforme a equação de Bragg (Figura 18).

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

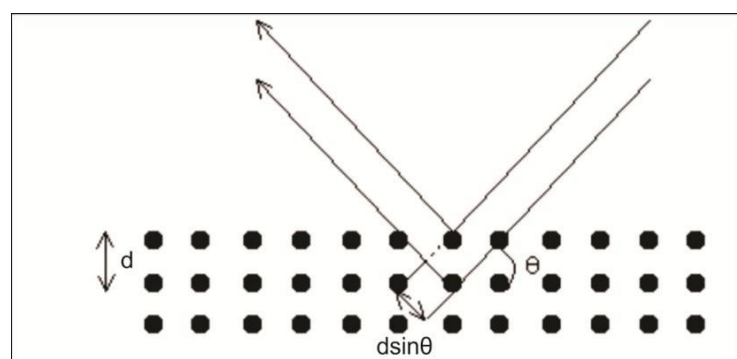
onde:

λ é o comprimento de onda dos raios X,

d é a distância entre os planos atômicos,

θ é o ângulo entre a incidência de raios X e os planos atômicos

Figura 18 - Diagrama da DRX com os símbolos utilizados na lei de Bragg



Fonte: Cullity (1978).

Segundo Leão (2013) na difração de Raios-X é estudada a estrutura cristalina e molecular presente nas fases sólidas. Nos últimos anos foi desenvolvido uma grande quantidade de acessórios com possibilidade de serem acoplados, o que

possibilitou grande versatilidade à técnica de XDR, tornando-a de grande interesse por parte da comunidade científica.

A composição mineralógica cristalina de cinzas volantes foi determinada por meio de difração de raios X através de um modelo D5005 da Siemens (XDR) com radiação Cu K α e um detector de cintilação na *Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico* (RIAIDT), da Universidad de Santiago de Compostela – Espanha.

3.3.3 Determinação química

3.3.3.1 Análise Elementar

A Análise Elementar, determinação do percentual em massa do carbono, bem como do enxofre, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio, foi determinada por LECO, modelo TruSpec CHNS-932, realizada nas dependências da *Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigación e ao Desenvolvimento Tecnológico* (RIAIDT), *Universidad de Santiago de Compostela* – Espanha. Com essa técnica é possível determinar a porcentagem de material orgânico presente nas amostras, podendo assim, determinar as características principais das amostras de acordo com sua origem.

As análises de mercúrio foram feitas diretamente em amostras sólidas utilizando espectrômetro de absorção atômica LECO AMA 254.

3.3.3.1 ICP Óptico e de Massas

A composição química foi analisada por Espectrometria de Emissão Atômica (ou óptica) com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES ou ICP-OES) para elementos majoritários, e por Espectrometria de Massa com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para elementos-traço (QUEROL *et al.*, 2008) .

Segundo Navarro (2004) entre as principais vantagens das metodologias do plasma, comparado a outras técnicas, pode-se destacar os baixos limites de detecção, altos níveis de precisão e exatidão, velocidade na determinação analítica, simples operacionalidade livre da maioria dos efeitos matriz e de interferências por

ionização, e excelente linearidade nas curvas de calibração (tipicamente acima de 5 ordens de magnitude com o ICP-AES, e de 8 ordens de magnitude com o ICP-MS).

A técnica de ICP-MS é bastante seletiva em relação às interferências espectrais, se comparado com ICP-AES, no entanto a técnica de ICP-MS é mais suscetível às interferências físicas e o conteúdo de sólidos totais dissolvidos na solução da amostra deve ser no máximo 0,2%. Embora as interferências físicas não sejam tão severas em ICP-AES, essa tem menor sensibilidade (os limites de detecção são da ordem de mg g^{-1} e $\mu\text{g g}^{-1}$).

Para a análise convencional por ICP, é necessário transformar as amostras em uma solução. Diferentes misturas de ácidos podem ser utilizadas, em sistemas de digestão abertos ou fechados, com variações no tempo de aquecimento e regimes de temperatura. No presente estudo optou-se pela determinação de elementos majoritários e elementos traço das amostras utilizando uma extração com HNO_3 seguida de uma digestão ácida com $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$ (QUEROL *et al.*, 1997), evitando assim a volatilização dos elementos como As, Cd, Mo, Se, Pb, entre muitos outros relativamente voláteis a 445°C (OLIVEIRA *et al.*, 2012). As soluções resultantes foram analisadas por ICP AES e ICP-MS. 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 AES do *Institute of Environmental Assessment and Water Research* (IDÆA-CSIC, Barcelona-Espanha). Como gás de purga do sistema óptico do equipamento de ICP AES foi utilizado nitrogênio com pureza de 99,998%, da White Martins - Praxair. A digestão dos materiais de referência internacional (SARM-19) e os espaços em branco foi preparada seguindo o mesmo procedimento. Para evitar erros resultantes de contaminação, os frascos utilizados para conter as amostras foram descontaminados mediante contato com solução de HNO_3 10% (v/v) durante 48 horas e após isto, lavados com água destilada e deionizada. Os frascos de teflon utilizados para a decomposição das amostras foram descontaminados pela adição de mistura contendo 7 mL de HNO_3 destilado e 2 mL de HF e aquecimento a 160°C durante 4 horas. A vidraria empregada foi descontaminada pelo contato com solução de HNO_3 10% (v/v) durante 24h e posteriormente lavada com água destilada e enxaguada com água deionizada para então ser utilizada.

CAPÍTULO II

RESULTADOS NA
FORMA DE ARTIGO
CIENTÍFICO PUBLICADO



Direct identification of hazardous elements in ultra-fine and nanominerals from coal fly ash produced during diesel co-firing



Kátia Martinello ^a, Marcos L.S. Oliveira ^{a,b}, Fernando A. Molossi ^b, Claudete G. Ramos ^b, Elba C. Teixeira ^c, Rubens M. Kautzmann ^b, Luis F.O. Silva ^{a,b,*}

^a Environmental Science and Nanotechnology Department, Institute of Environmental Research and Human Development, IPADHC, Capivari de Baixo, Santa Catarina, Brazil

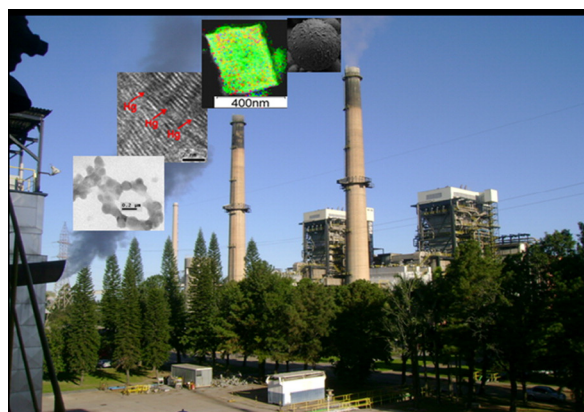
^b Laboratory of Environmental Researches and Nanotechnology Development, Centro Universitário La Salle, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais, Victor Barreto, 2288 Centro 92010-000, Canoas, RS, Brazil

^c Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler/RS, Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler-RS, Rua Carlos Chagas 55/802, Centro 90030-020 – Porto Alegre, RS, Brazil

HIGHLIGHTS

- Environmental and human health risk assessment was performed.
- Further exposition risk assessment required if future expansion is pursued.
- The advanced methodology has been applied to investigate elements occurrence and nanomineralogy properties.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 August 2013

Received in revised form 29 September 2013

Accepted 1 October 2013

Available online xxx

Editor: Pavlos Kassomenos

Keywords:

Fly ash

Hazardous elements

Nanominerals

Human health exposure

ABSTRACT

This study has provided an initial assessment of the environmental impacts and potential health effects associated with coal fly ash produced during diesel co-firing. Many hazardous elements that are typically detected by multifaceted chemical characterization by XRD, petrology, FE-SEM/EDS, and HR-TEM/SEAD/FFT/EDS in ultra-fine compounds and nanominerals from the co-fired coal fly ashes (CFAs). It provided an in-depth understanding of coal ash produced during diesel co-firing. Several of the neoformed ultra-fine compounds and nano-minerals found in the coal ashes are the same as those commonly associated with oxidation/transformation of aluminosilicates, carbonates, sulphides and phosphates.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author at: Laboratory of Environmental Researches and Nanotechnology Development, Centro Universitário La Salle, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais, Victor Barreto, 2288 Centro 92010-000, Canoas, RS, Brazil. Tel./fax: + 55 31 655545013.

E-mail address: felipeqma@hotmail.com.br (L.F.O. Silva).

1. Introduction

Approximately 11% of the electricity generated in Brazil is produced by seven coal-fired power plants in the states of Rio Grande do Sul, Santa Catarina, and Paraná (ANEEL, 2006). These plants produce 3 Mt of ashes per year, which consist of 65–85% fly ash and 15–35% bottom ash (Levandowski and Kalkreuth, 2009). In addition, the existing coal-fired energy park in Brazil is expected to increase with another five power plants. When fully operational, this new scenario will triplicate the current coal ash production to around 12 Mt per year (Rohde and Silva, 2006).

Ultra-fine particulate matter emitted from coal power plants may contain potentially harmful constituents that include a wide range of hazardous elements and metalloids, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), amorphous silica, fluorides, elemental carbon and is known to impact adversely on environmental quality and human health (Finkelman, 2004; Ando et al., 1998; Quispe et al., 2012; Silva et al., 2011a, 2011b, 2011c, 2011d). Many of these particles are ultrafine (<100 nm) and nanometric (<50 nm) in size, thus with an enhanced potential for easy entry into the human body via the skin, digestive system or respiratory tract (Hochella et al., 2008; Nowack and Buchelli, 2007; Fubini and Fenoglio, 2007; Hoet et al., 2004). Given the growing interest in the toxicology of ultrafine particles, especially those containing hazardous elements (Ispas et al., 2009; Brian et al., 2009; Meng et al., 2007; Khan et al., 2007; Chen et al., 2006, 2005), this study reports on the direct observation of metal-bearing CFA ultrafine and nano particles using advanced electron beam.

Coal fly ash is typically polymineralic and chemically complex. The distribution, mode of occurrence and concentration of elements in the ash particles are crucial in determining their bioreactivity and biodurability. Potentially toxic trace elements homogeneously disseminated as impurities hosted in insoluble minerals pose a lower health risk than occurring as major constituents in individual, metal-rich ultrafine or nanoscale particles. Ultra-fine and nanoparticles are known to have a greater reactivity compared to larger-size particles of the same composition due to an increased surface-to-volume ratio (Navrotsky, 2001). For example, in particles smaller than 20 nm in diameter, at least 40% of the atoms are present on the surface of the nanoparticle (Banfield and Navrotsky, 2001). The effects of this reactivity in ultrafine and nanoscale materials are more likely as distances between functional groups and facets on nanoparticle surface decrease and quantum effects become important (Auffan et al., 2008). To date, such nanoscale effects and their influence on metal absorption or complexation as a function of particle size have not been studied in detail.

With the growing concern about the impacts of exposure to hazardous elements, there is a need for a better understanding of the relationship between geochemistry, nanomineralogy and the effects associated with both short-term and chronic inhalation exposure to coal ash. Therefore, we report on hazardous elements present in ultrafine and nanoparticles sourced from CFA, with emphasis on Al, Cr, Fe, Ni, Ti, Zr, which are the most abundant in the studied samples. Such metal-rich ultrafine and nanoparticles are very common in CFA and, given the fact that around 40% of global electricity is coal-generated (IEA, 2005), they are produced in large quantities (Silva et al., 2009a; Ruhl et al., 2009; Hower et al., 2008; Giere et al., 2006; Chen et al., 2004). An estimated 780 Mt of coal ash are produced every year (WWCCPN, 2012). Typically risk assessment methodologies have been widely applied for the management of contaminated sites. However, their application to element and coal power plants sites affected by tailing contamination is more limited (Moreno-Jimenez et al., 2011; Quispe et al., 2012). In a first-tier approach, an ecological risk assessment is based on geochemical analysis, where concentrations measured in soil are compared to established thresholds. These accepted levels are based on the worst possible scenarios: toxicity data on the most

sensitive species and the application of the most protective safety factors. Under these assumptions, the risk may be overestimated and may result in unnecessary remediation (Ollson et al., 2009). A risk assessment based on geochemical analyses is highly simplified and does not take into account factors such as the bioavailability of a contaminant or the simultaneous presence of different contaminants, which can affect toxicity and exposure estimates (De Zwart and Posthuma, 2005; O'Halloran, 2006). These facts are of the utmost importance for toxic hazardous elements. The availability of hazardous elements in the soil is highly dependent on CFA properties. Moreover, hazardous elements can be present in different geochemical forms with different geochemical and toxicological properties that can be transformed from one into another due to environmental changes. To have a more complete impression of the degree of pollution and toxicity of a contaminated site, it is recommended to consider alternative approaches that more accurately reflect specific site conditions. Direct toxicity assessment, conducted with CFA samples taken at the site, allows the measurement of the toxicity of complex mixtures of contaminants and can enhance the realism and certainty of the risk assessment. Although these techniques have an increasingly important role, they are not generally available in existing guidelines for ecological risk assessment on contaminated sites. Therefore, the ecotoxicological risk assessments based on direct toxicity assays need to be validated through field studies performed with natural samples.

The fact that coal-fired power plants can be a source of airborne particulate matter with elevated concentrations of toxic hazardous elements is well established in areas with coal generation plants (e.g. Iordanidis et al., 2008; Bhanarkar et al., 2008). Coal combustion ash has particulate sizes ranging from less than 1 µm to 100 micrometers in size (Teixeira et al., 1992; Blaha et al., 2008), with the inhalable sizes (<10 µm) being of most direct concern to human health. The most readily bioavailable particles of all will be those in the sub-micronic, ultrafine and nanometric size-ranges, although given the difficulty involved in their study relatively few publications have so far specifically characterized such materials.

In this work we aim to provide a multi-analytical approach to understand the implications of coal ash materials. A key constituent of this study was the identification and analysis of nano-particles in the different CFA, an area of research with potentially great environmental significance but about which very little is currently known. At the time of sampling, two of the units were being co-fired with a mixture of fuel oil and diesel oil as part of the boiler start-up procedure. The opportunity was, therefore, taken to investigate the influence of oil co-firing on the resulting coal combustion products. Little attention has been paid to the effects of co-firing with oil during start-up, even though this process may also have a significant impact on fly ash characteristics (Navarrette et al., 2004).

2. Methods

2.1. Sampling

Fly ash samples were obtained from the largest coal-fired power plant in Brazil, located in Santa Catarina State, which generates 857 MW/h (Quispe et al., 2012; Oliveira et al., 2012). The incineration temperature in the combustion chamber is ca. 1000–1500 °C, and about 98.5% of the fly ash is captured in the electrostatic precipitators (ESP).

A total of 7 CFA samples were collected from the ESP over a five-day period. The CFAs from Units 3 and 4 (Samples FA15 and FA16) were taken while oil was co-fired with coal as a means of starting up the respective boiler systems. Representative samples of around 15–20 kg of fly ash were collected from each unit. Samples of fresh dry fly ash were also collected from the current station output immediately prior to emplacement at the dry disposal site. The CFA characteristics have changed little over time due to the essentially constant geological source of the coal supplied (Depoi et al., 2008; Silva et al., 2009a,b).

2.2. Analytical procedures

The crystalline mineralogical composition of fly ashes was determined by means of a Siemens model D5005 X-ray diffraction (XRD). Prior to the characterisation of CFAs samples, it is important to know, not only what kind of information a specific technique can provide (e.g. size distribution, elemental information, sensitivity, structural information etc.), but also the requirements of the sample (size range, elemental composition etc.) for each method to make analysis possible and to guarantee meaningful results (Tiede et al., 2009). Each technique has advantages and disadvantages, but only Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) and high-resolution transmission electron microscope (HR-TEM) currently allow the direct (real space) visualization of nanoparticles. In this investigation, morphology, structure, and composition of ultrafine minerals were investigated using a FE-SEM Zeiss Model ULTRA plus with charge compensation for all applications on conductive as well as non-conductive samples and a 200 keV JEOL-2010F HR-TEM equipped with an Oxford energy dispersive X-ray detector, and a scanning (STEM) unit (Silva et al., 2009a; Hower et al., 2008). The FE-SEM was equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDX) and the mineral identifications were made on the basis of morphology and grain composition using both secondary electron and back-scattered electron modes. Geometrical aberrations were measured by HR-TEM and controlled to provide less than a $\pi/4$ phase shift of the incoming electron wave over the probe-defining aperture of 14.5 mrad. The scanning acquisition was synchronized to the ac electrical power to minimize 60 Hz noise, and a pixel dwell time of 32 μ s was chosen. EDS spectra were recorded in TEM image mode and then quantified using ES Vision software that uses the thin foil method to convert X-ray counts of each element into atomic or weight percentages. Electron diffraction patterns of the crystalline phases were recorded in SAED (selected area electron diffraction) or MBD (microbeam diffraction) mode, and the d spacings were compared to the International Center for Diffraction Data (ICDD, 2009) inorganic compound powder diffraction file (PDF) database to identify the crystalline phases.

Mineralogy sample preparation involved the use of ultrapure acetone and/or hexane to disperse inorganic powders, a commonly used technique for HR-TEM sample preparation (Chen et al., 2004). Different suspensions, namely hexane, acetone, dichloromethane and methanol were selected to prevent possible mineralogical changes in individual solvents. The suspension dissolves this “binder” material and breaks up aggregates to provide physically separated individual particles amenable for electron microscopes analysis. The suspension was pipetted onto lacycarbon films supported by Cu grids and left to evaporate before inserting the sample into the SEM and TEM. This method may have led to agglomeration but is a widely used standard procedure because most minerals, including metal sulphates (Giere et al., 2006). Before FE-SEM and STEM analysis, the TEM specimen holder was cleaned with a Advanced Plasma System (Gatan Model 950) to minimize contamination. A drift correction system was used for the STEM-EDS mapping.

All samples were acid digested following a two-step digestion method devised to retain volatile elements in coal dissolution (Querol et al., 1997); this consists of a HNO_3 hot extract followed by a HF: HNO_3 : HClO_4 acid digestion of the residue. The resulting solution was then analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic-Emission Spectrometry (ICP-AES) for major and selected trace elements, and by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for most trace elements (Querol et al., 2008). The digestion of international reference materials (SARM-19) and blanks was prepared following the same procedure. Analytical errors were estimated at <3% for most of the elements and around 10% for Cd, Mo, and P. In addition, Hg analyses were made directly on solid samples using a LECO AMA 254 gold amalgam atomic

absorption spectrometer and total organic carbon, S and N contents were determined using LECO CHNS-932.

3. Results and discussion

3.1. Distribution of elements

Table 1 summarizes the concentration of major and trace element contents in the studied fly ashes samples. The high concentrations of trace hazardous elements reported in this study for the bulk coal ash (Table 1) are expected to magnify, as fine fractions of CFA (which may be resuspended and deposited in the human respiratory system) are often enriched in hazardous elements.

The electron beam analysis revealed that the carbon content decreases with a decrease in the particle size, as seen in the electron beam analysis. Concomitant with the decrease in carbon is an increase in the glass content. The trace elements listed in Table 1 are reported on the ash basis (eliminating the C from the fly ash), with the exception of Hg. Most of the elements that are captured by the CFA (especially samples CFA6 and CFA7), are associated with the carbon/char content. A large number of elements such as As, Be, Cd, Cr, Cu, Ga, Hg, Mo, Pb, Sb, Sn, Sr, U, W and Zn are not enriched in the ESP fly ash (samples CFA1; CFA2; CFA3; CFA4), but are highly enriched in the baghouse fly ashes (CFA6 AND CFA7). The elements could be present as a condensate on the surface of the aluminosilicate fly ash particles. Hower et al. (2008) noted that As, Hg, Se, among other elements, were present in 5-nm metal entities within a fullerene-like carbon in a CFA from a pulverized fuel-boiler burning an Eastern Kentucky coal, demonstrating the potential for such associations in CFAs from low- to medium-C and S coals. In the present study As, Ga, Ge, Hg, Mo, Pb, Se, Sn, Tl, V, W, among other elements and Zn compounds may be emitted to the environment during coal combustion processes, although some compounds are retained in the fly ashes, in different proportions depending on the characteristics of the ashes and process conditions (Table 1). There is a great potential for improving the operational conditions which would optimize this retention and assess the possibility of reusing fly ashes as adsorbents of hazardous elements and organic compounds with hormones and agrochemicals.

3.2. Nanomineralogy

All CFAs have a high glass and mullite contents. This is known to enhance concrete workability and durability (Chávez-Valdez et al., 2011) and it is for this reason that these CFAs have been widely used as a high-performance substitute for portland cement and as a clinker addition in the manufacturing of portland cement in Brazil. In addition, the occurrence of great contents of mullite is particularly promising because of its high thermal stability, low thermal expansion, high creep resistance in highly oxidative and corrosive environments, high resistance to crack propagation and high thermal shock resistance (Schneider et al., 2008). However, the present situation is far from full utilization and large amounts of fly ash are either stored temporarily in stockpiles or disposed of. Therefore further applications need to be developed in order to recycle them.

Results presented in this work explain the potential elements such as As, Cd, Cr, Pb, Mo, and Mn were detected in several ultrafine agglomerates of nanomagnetite, nanoschwertmannite agglomerates, nanoferrihydrite, nanoematite from CFA Brazilian samples. This point improves our understanding of the surface reactivity of iron and salts minerals from a mechanistic point and providing opportunities for training young investigators in the latest advances in relevant techniques, such as HR-TEM and FE-SEM to provides imaging capabilities for evaluating changes in particle morphology and estimating particle sizes. This pioneer Brazilian study is the first direct observation of these phases as on nanominerals in this coal

Table 1
Concentration (%) of major and trace elements in coal fly ash. Values reported on a dry bulk basis.

	CFA 01	CFA 02	CFA 03	CFA 04	CFA 05	CFA 06	CFA 07
%							
Al	13.00	12.56	15.08	15.90	14.93	13.46	16.51
C	0.92	5.24	3.22	1.26	0.53	15.77	15.98
Ca	1.51	1.12	1.16	1.27	1.09	0.98	1.12
Fe	5.93	3.87	3.60	4.17	4.20	2.88	3.36
K	1.92	2.23	2.58	2.53	2.32	2.27	2.74
Mg	0.55	0.47	0.54	0.56	0.50	0.48	0.54
N	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	0.11	0.12
Na	0.30	0.37	0.41	0.37	0.30	0.31	0.38
O	0.40	0.28	0.37	0.25	0.22	1.22	2.03
P	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.07	0.09
S	0.07	0.05	0.11	0.04	0.03	0.54	0.63
Ti	0.63	0.63	0.74	0.75	0.75	0.69	0.83
mg/kg							
As	2.1	10.0	24.4	15.0	19.0	107.4	139.0
Ba	513.5	427.0	485.1	473.9	568.7	586.4	729.1
Be	10.3	7.9	9.5	10.1	9.5	10.9	12.6
Cd	<1	<1	1.2	1.1	1.1	2.8	3.4
Ce	177.2	168.1	194.5	197.7	188.2	181.5	194.0
Co	19.3	15.0	15.2	16.9	17.9	15.5	17.7
Cr	106.4	105.3	130.5	122.8	133.7	146.9	161.1
Cu	47.1	38.5	43.2	41.1	42.8	46.6	54.8
Dy	13.0	10.6	12.8	12.6	12.8	13.1	14.3
Ga	24.0	30.4	42.6	34.5	39.7	81.7	110.9
Gd	16.2	14.2	16.6	16.5	16.2	15.9	17.1
Ge	16.1	14.7	21.4	18.7	22.5	66.4	85.2
Hg	0.00062	0.00044	0.00071	0.00042	0.00037	0.0014	0.6817
La	67.1	63.6	73.6	73.9	70.8	69.6	75.0
Li	85.3	79.1	93.1	90.3	90.9	89.3	104.6
Mn	554.2	307.3	314.2	348.5	334.3	281.2	326.5
Mo	5.8	5.3	6.9	6.2	7.6	16.7	19.6
Nb	112.3	113.2	131.6	124.5	133.4	123.5	126.3
Nd	74.7	68.3	79.3	80.0	77.0	74.7	79.5
Ni	44.3	35.0	35.9	38.8	37.9	39.2	43.6
Pb	34.4	43.2	64.3	51.9	59.1	128.4	161.0
Sb	2.5	2.1	4.8	2.3	2.5	5.6	7.1
Se	7.6	5.2	5.4	7.0	5.1	21.9	18.6
Sr	113.4	132.0	158.7	136.8	141.2	183.6	200.3
Th	39.7	33.5	39.9	42.0	38.9	38.0	41.3
Tl	3.3	4.2	5.4	4.6	4.8	8.3	9.7
U	17.2	14.5	17.5	15.8	16.3	21.7	24.8
V	199.5	197.9	238.6	234.7	251.4	315.3	351.3
W	21.3	23.1	29.6	26.9	28.7	59.1	71.0
Y	92.8	69.0	82.1	83.7	83.1	84.2	92.8
Zn	203.4	219.9	320.4	287.4	300.7	700.2	913.0
Zr	510.6	530.9	661.4	540.7	610.4	714.7	746.0

power plant samples and this contribute to immobilization of As, Cd, Pb, Mo, Se, and others faces, the reduced, highly toxic form of arsenic in contaminated anoxic systems, as well as to putative remediation processes.

The natural nanocrystal ferrihydrites formed on samples surfaces are an important component of many environmental (including soil) systems and have been implicated as the inorganic core of ferritin in biological

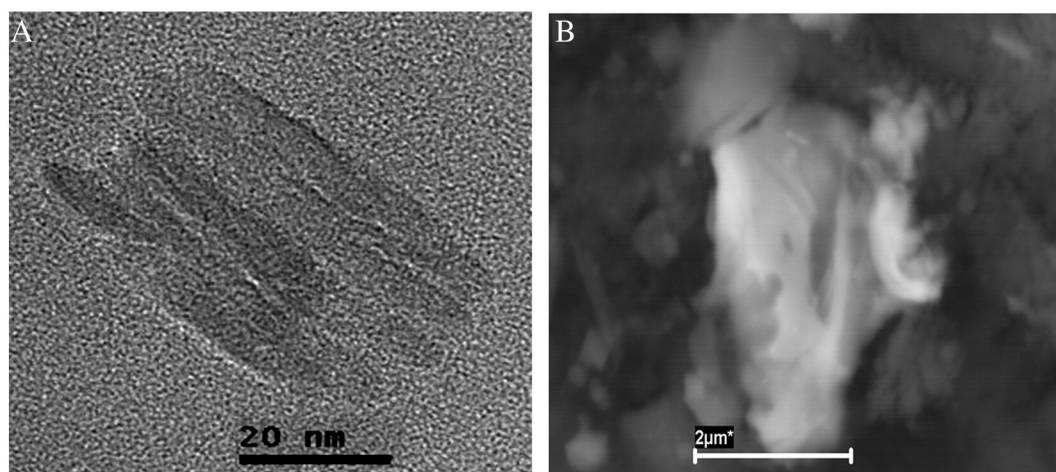


Fig. 1. A) Nano-rutile (HR-TEM image); B) Micro-rutile (FE-SEM image).

systems. They strongly influence trace element mobility, bioavailability, and cycling in terrestrial and aquatic systems. In addition, the natures of Fe-nanominerals surface properties, how surface chemistry changes, transient intermediate phases, and steady-state endpoints are unknown.

In this work, particular attention was paid to ultra-fine and nano-particles containing Al, Cr, Fe, Ni, Ti, and Zr because these were the most commonly identified hazardous elements. Metal-rich ultra-fine and nano-structures have been found to produce toxic effects in living organisms, which were not observed for larger particles (Elder et al., 2007; Franklin et al., 2007; Meng et al., 2007). In the case of Ti, rutile (TiO₂) particles were common in the ash samples, chemically homogeneous, and typically only loosely attached to the sample surface. Most of these titaniferous nanoparticles are 0.1–5 nm in size (Fig. 1). These particles are spherical, highly aggregated and can significantly affect the geochemical cycling of hazardous elements and the dissolution of redox-sensitive metal oxides promoting potential environmental impacts. The potential

eco-toxicity of these nano-TiO₂ is of considerable interest (Rahman et al., 2002; Adams et al., 2006; Federici et al., 2007; Heinlaan et al., 2008; Li et al., 2008). Their occurrence in CFA suggests that they represent an as yet unevaluated additional health risk associated with power plant emissions

With regard to Al, Zr, Ni, Mg-bearing particles, these are typically sub-micronic spherical and show a size range of 250–350 nm. The chemical composition and morphology of 73 sub-micronic spheres studied in the CFAs (e.g. Fig. 2) revealed the common presence of aluminosilicate glass, ferrian spinel, hematite; magnetite, mullite, and quartz. The composition of these metal-bearing spheres is extremely variable (Table 2), this being a likely consequence of gradients in the high temperature reactions that take place during combustion.

Iron-bearing sub-micronic minerals were of particular interest because such particles are known to produce a wide range of geochemical reactivity (Madden et al., 2006), including adsorption of ions such as

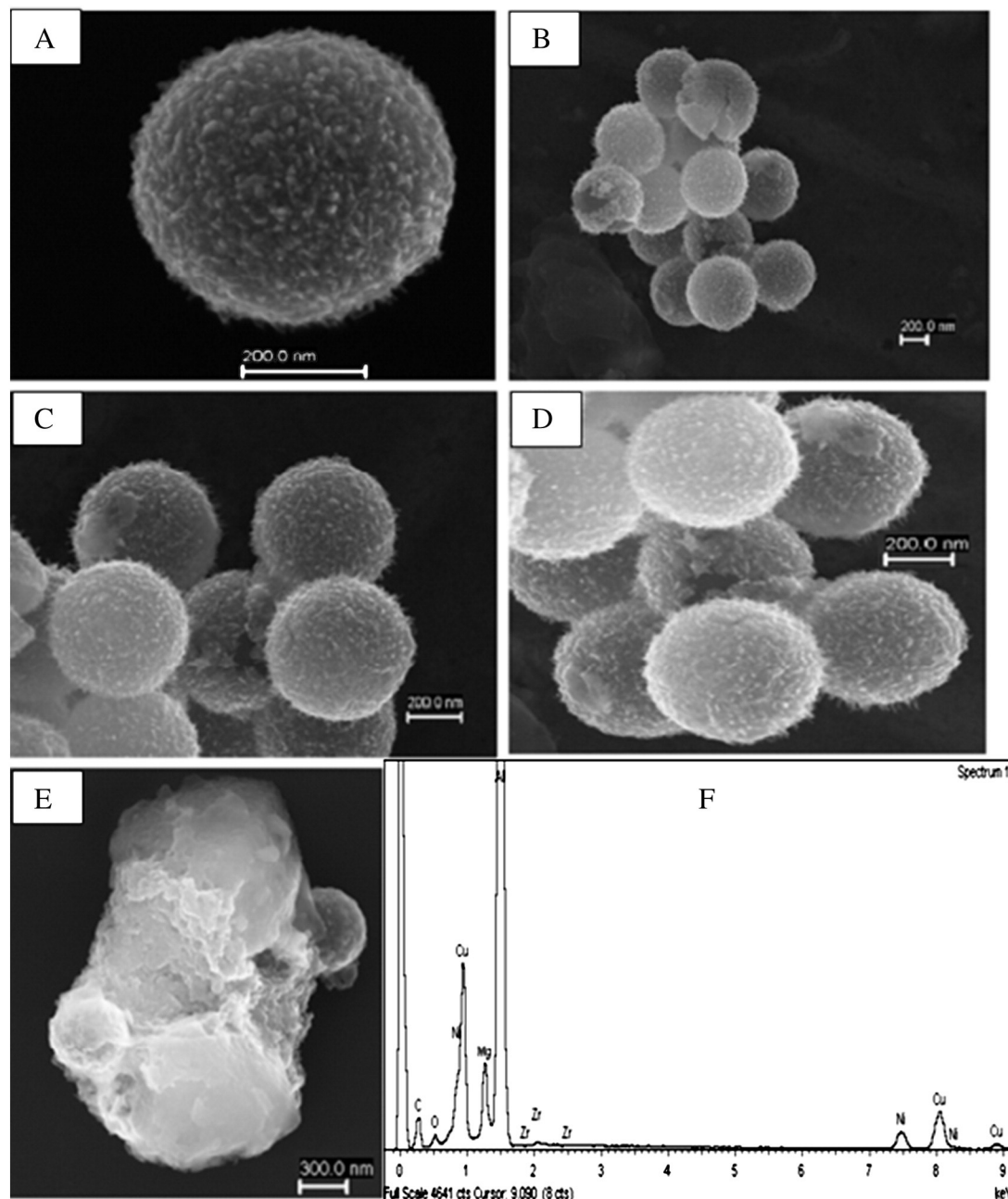


Fig. 2. FE-SEM illustration of submicronic spheres, containing Zr, Ni, Mg, Al and a general EDS (spectrum contains Cu from Grid).

Table 2

Maximum, minimum and average values concentrations of Al, Mg Ni, Zr bearing nanoparticles measured by EDS.

Element	Maximum (%)	Minimum (%)	Average (%)
C	44.70	24.16	35.52
O	40.28	3.73	29.93
Mg	3.85	2.45	2.78
Al	50.62	41.68	43.81
Ni	8.80	5.81	7.24
Zr	2.69	0.17	1.36

phosphates and arsenates (Waychunas et al., 2005a,b), photochemical reduction in aqueous solution (Sherman, 2005), heterogeneous catalysis (Feng et al., 2004), and acceptance of electrons from microbial respiration. Ferruginous sub-micronic particles are ubiquitous within all fly ash samples, having been derived from pyrite (and, to a lesser extent, jarosite) present in the parent coal (Silva et al., 2009a, b). The sub-micronic crystalline ferruginous phases observed in this study included jarosite ($\text{KFe}^{3+}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$, Fig. 3), hematite (Fe_2O_3 , Fig. 4), magnetite (Fe_3O_4), pyrrhotite (FeS), ankerite ($\text{Ca}(\text{Fe,Mg,Mn})(\text{CO}_3)_2$), chromite (FeCr_2O_4), schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$), and yavapaiite ($\text{KFe}(\text{SO}_4)_2$). These mineral phases often also incorporate trace elements, especially Cr, within their structure. Chromium occurs in Brazilian coals primarily as Cr^{3+} in organic association and in illite,

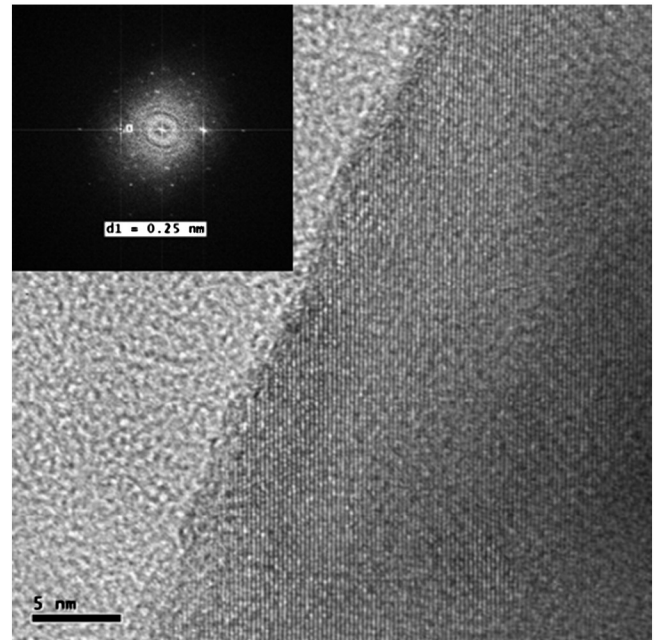


Fig. 4. HR-TEM and Fourier transformation (FFT) confirm the nanohematite structure which are approximately spherical. EDS demonstrated affinity of Cr and Pb for hematite.

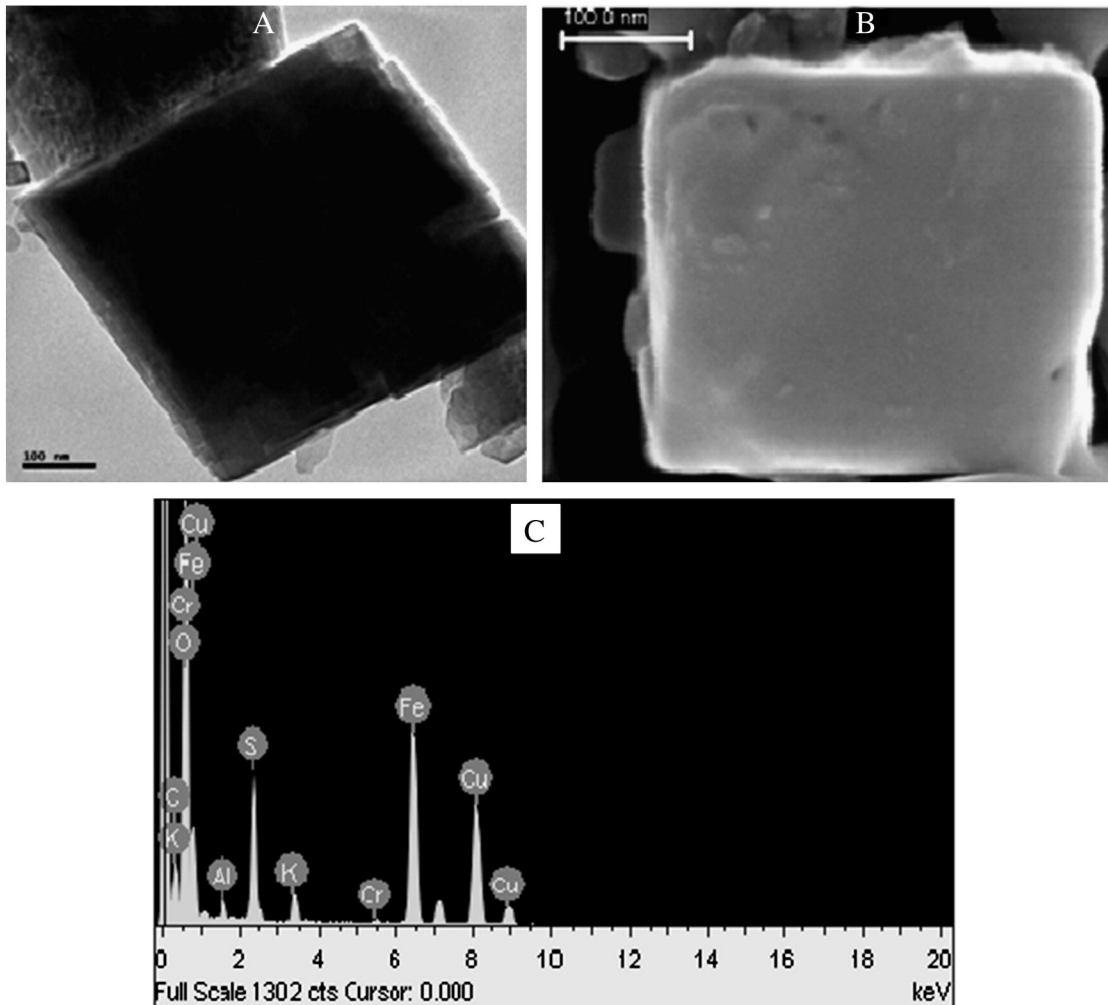


Fig. 3. Cubic jarosite pseudomorph present in coal fly ash; (A) TEM image; (B) FE-SEM image; (C) EDS spectrum of the cubic crystals shown in (A) containing Cr (EDS spectrum containing Cu from Grid).

chlorite, chromite/magnetite spinel, crocoites, in pyrite and carbonates in high sulphur coals (Oliveira et al., 2012; Silva et al., 2009b).

Figs. 3 and 4 show the presence of Cr in both jarosite and hematite. The partial replacement of Fe by Cr is not unexpected given their similarities in ionic radii ($r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$, $r(\text{Cr}^{3+}) = 0.61 \text{ \AA}$) and charge (Yin and Ellis, 2009). Jarosite phase (Fig. 3) is environmentally important because its structure readily takes up Cr and Cd. Their ability to act as metal/oxyanion scavengers in acid mine sites has been well established for individual elements. However, the effect of competitive or synergistic co-sorption between oxyanion and metal cations has not so far (Gräfe et al., 2008). Fine grains with composition $\text{Cr} > \text{Fe}$ and $\text{Fe} > \text{Cr}$ were also found in the jarosite aggregates from CFAEs, with jarosite displaying a cubic morphology (Fig. 3) that suggests it was formed pseudomorphically after pyrite.

Bigham et al. (2002) reported nanoscale Fe-oxide with surface-bound hazardous elements found many kilometers downstream from power plants and mining sites, suggesting their importance to colloid-mediated transport of sorbed contaminants. HR-TEM/EDS patterns of 0.1 nm and 1 nm samples have only d-spacings characteristic of hematite (Fig. 4). In addition, several studies highlight the complex and dynamic nature of hematite surfaces (Chen et al., 2002; Rajh et al., 2002), and have documented increases in coordinatively undersaturated metal cations on the surfaces on nanoscale metal oxides (Hochella et al., 2008; Brown et al., 1999). A general principle seems to be that particles less than 10 nm begin to exhibit significant amounts of coordinatively understaturated surface cations. The formation of hematite aggregates in natural systems of CFAEs can be understood by considering physical processes, i.e. Brownian diffusion, fluid motion and gravity. In addition, because nanoparticle aggregation is common in aqueous environments, one must also consider the formation and dispersion of aggregated states. In addition, when nanoparticles aggregate, it is important to determine which properties are controlled by individual particles and which by the aggregate as a whole, and how the properties may change as aggregates form and dissociate. Specifically, the affinity of Cr for hematite (e.g. Fig. 4, EDS spectrum) follows the order $1 \text{ nm} > 2 \text{ nm} = 6 \text{ nm}$. In agreement with recent spectroscopic evidence for metal binding on hematite-like nanominerals, it is suggested that distorted binding environments with reduced symmetry exist in increasing proportion on the surfaces of particles smaller than approximately 10 nm. These sites may be associated with particle edges or other topographic features. Size-dependent changes in the surface structure of nanominerals have implications for the characteristic reactivity that these materials display in the environment, such as interfacial and redox processes (Madden et al., 2006).

Another characteristic of the CFA samples studied is the presence of nanoscale C deposits juxtaposed with and overgrown by slightly larger aluminosilicate glassy spheres, mullite, quartz, calcite, Fe oxides, Ca silicates, and sulphates. The glassy aluminosilicate spheres contain moderate amounts of As, Ca, Cd, Cr, Fe, K, and Mg, and minor amounts of Cl, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Ti, and Zn. These C shells or nanocoatings are porous and consist of agglomerated nanometer-sized soot particles with characteristic concentric-onion ring structures. Most Al–Si glassy spheres were found to be partially or fully coated with a C-based nanocoating. This is of particular relevance when considering the remediation of contaminants, through sorption- or (co)precipitation-based treatment strategies which effectively remove the pollutants from the aqueous phase and sequester them into the solid phase. The reductions in mobility, toxicity, and bioavailability associated with sorption combined with the enhanced levels of uptake expected of nanophases provide considerable incentive to further explore the role that nanoparticulate minerals play in the attenuation of contaminant species in the environment.

Fig. 5 shows a ~25 nm-size Fe–Pb–As nanoparticle identified attached to the surface of a mica grain. Besides Fe, Pb and As, oxygen was also detected in the particle. It was not possible to obtain a diffraction pattern or a high-resolution image of the particle because the material quickly became amorphous under the electron beam. Fig. 5 also

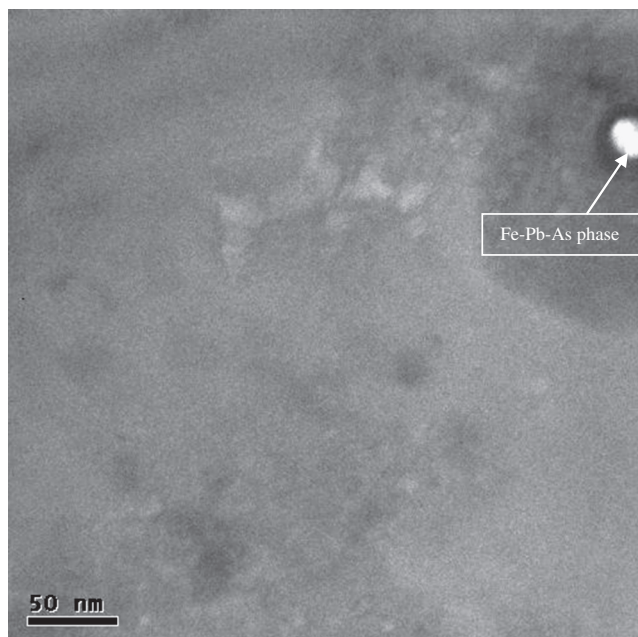


Fig. 5. HR-TEM image of Fe–Pb–As particle.

shows in light shades the presence of As, Pb, this suggests Fe-rich inclusion or retention may contain both ferric and ferrous iron. This is worthwhile mentioning because the speciation of Pb in the environment is crucial with respect to its potential health effects. Arsenic was only observed in the Fe–Pb–As-oxygen particle in Fig. 5. Several anthropogenic sources, such as coal-fired power plants, smelters, and waste incinerators may also emit lead-oxygenarsenic phases.

The nanocarboneous particles identified in HR-TEM are shown on Fig. 6. Typical soot aggregates size was 50 nm to 1 μm , although soot aggregates with smaller size (<50 nm) were also found. Very-fine ordered structures in the C can be observed, magnifying the C-rich nanocluster outlined in Fig. 6. This is the C previously unaccounted for in our optical microscopic (petrology results) investigations and it can be traced as an ultrathin halo around the majority of Si–Al glass CFAEs spheres (Silva

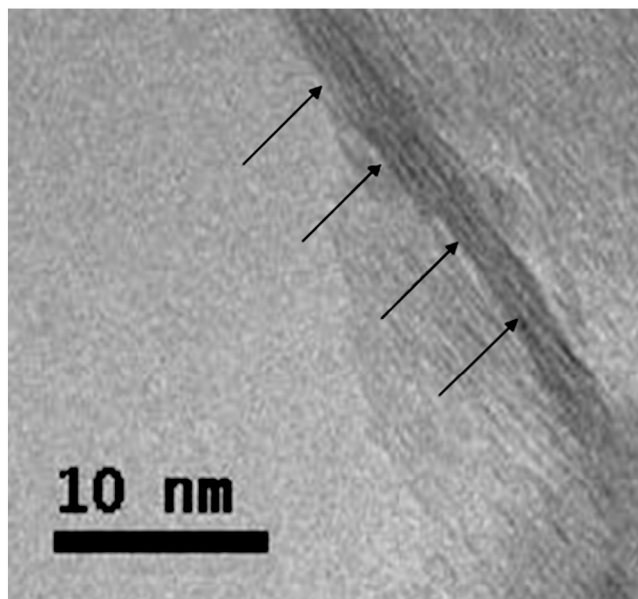


Fig. 6. HR-TEM image of carbonaceous nanoparticles.

et al., 2009a). Several particles are typically 0.1–30 nm in size, and concentration stacked graphitic layers area seen in the particles in HR-TEM image (Fig. 6). These nanocarbonaceous particles are numerous but represent small contribution to the total ash on a weight basis.

The hazard for human health caused by occupational exposure to airborne inorganic particles, such as, quartz, silica, and some sheet silicates, is definitively established (Belluso et al., 2006; Ross et al., 1993). Particle sizes <10 µm (PM10) are thought to pose a considerably greater health hazard and this health risk may increase as the grain size decreases (Balaan and Banks, 1998). In addition, another contributing factor identified via recent ecological analysis (Tian, 2005) is that concentrations of coal-derived ultrafine and nanoparticulate (<50 nm, e.g. Fig. 7) crystalline silica may correlate with the incidence of lung cancer (Tian et al., 2008). In 1997, the World Health Organization's International Agency for Research on Cancer (IARC) reclassified quartz and crystalline silica from a class 2 (1987 evaluation) carcinogen to a class 1 carcinogen, stating that sufficient evidence existed for carcinogenicity of quartz in both humans and experimental animals.

Quartz was dominantly fine-grained and abundant in the studied CFAs (e.g. Fig. 7). We have developed an effective technique to identify nanoquartz particles in CFAs by HR-TEM/EDS because the potential ecotoxicity of nanoquartz (e.g. Fig. 7) is of considerable interest (Warheit et al., 2009, 2007), bearing in mind the abundance of this phase in CFA.

Among the other mineral phases found in these samples, it is remarkable the presence of the phosphate mineral monazite that may contain minor amounts of radioactive elements. However, this may pose a minor risk due to being present in subtrace levels in the studied samples.

4. Conclusions

Our study demonstrates the abundance and chemical complexity of metalliferous sub-micronic particles in CFA. The most common hazardous elements observed in these particles are Al, Cr, Fe, K, Mg, Ni, Si, Ti, and Zr (FE-SEM and HR-TEM study) although other toxic trace elements such as As, Be, Cd, Co, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Pb, Se, U, Th, V, and Zn may also be present (ICPs and LECO studies). Considering the high-temperature environment, many of these sub-micronic particles are spheroidal, and many are characterized by chemically heterogeneous aluminosilicate minerals and glasses.

Given the fact that no coal-fired power station is currently capable of totally eliminating nanoparticle emissions, such particles can be released to the atmosphere and pose a potential human health hazard. In addition to smokestack emissions, wind-blown resuspension of ground-deposited

CFA (i.e. stored in stockpiles, during transport, fugitive dust) can be a source of atmospheric particulates. Although such material is only produced for a relatively short time during boiler operations, the present study has shown that the CFA generated when diesel co-firing is used may have different proportions of unburnt carbon and retained sulphur and different trace element characteristics.

Acknowledgements

The authors thank the CNPq-Ciência sem Fronteiras, FAPERGS, and Electron Microscopy Center of the Federal University of Rio Grande do Sul for the analyses. The authors express their gratitude to the Environmental Foundation of Santa Catarina State – FATMA and Ferrovia Teresa Cristina. Thanks are also expressed to Tractebel Energia-SUEZ, especially Jose L. Magri, for providing other data relevant to the study and for assistance in collecting the samples. The research for this study was carried out with support from the IPADH for coal in sustainable development.

References

- Adams LK, Lyon DY, Alvarez PJJ. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. *Water Res* 2006;40:3527–32.
- Ando M, Tadano M, Asanuma S, Tamura K, Matsushima S, Watanabe T, et al. Health effects of indoor fluoride pollution from coal burning in China. *Environ Health Perspect* 1998;106(5):239–44.
- ANEEL. Agência Nacional de Energia Elétrica. <http://www.aneel.gov.br>, 2006. [Available at; Accessed in June].
- Auffan M, Rose J, Proux O, Borschneck D, Masion A, Chaurand P, et al. Enhanced adsorption of arsenic onto maghemite nanoparticles: As(III) as a probe of the surface structure and heterogeneity. *Langmuir* 2008;24:3215.
- Balaan MR, Banks DE. Chapter 29: Silicosis. In: Rom WN, editor. *Environmental and Occupational Medicine*. 3rd ed. New York: Lippincott-Raven; 1998.
- Banfield JF, Navrotsky A. Nanoparticles and the Environment. *Rev Mineral Geochem* 2001;44:349.
- Belluso E, Bellis D, Fornero E, Capella S, Ferraris G, Coverlizza S. Assessment of inorganic fibre burden in biological samples by scanning electron microscopy–energy dispersive spectroscopy. *Microchimica Acta* 2006;155:95.
- Bhanarkar AD, Gavane AG, Tajne DS, Tamhane SM, Nema P. Composition and size distribution of particulates emissions from a coal-fired power plant in India. *Fuel* 2008;87:2095–101.
- Bigham JM, Fitzpatrick RW, Schulze DG. Iron Oxides. In: Dixon JB, Schulze DG, editors. *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Soil Science Society of America; 2002.
- Blaha U, Sapkota B, Appel E, Stanjek H, Rosler W. Microscale grain-size analysis and magnetic properties of coal-fired power plant fly ash and its relevance for environmental magnetic pollution studies. *Atmos Environ* 2008;42:8359–70.
- Brian CS, Karakoti AS, Seal S, Drake DR III, Warren WL, Se WT. Exposure to titanium dioxide nanomaterials provokes inflammation of an in vitro human immune construct. *ACS Nano*, Articles ASAP; 2009. <http://dx.doi.org/10.1021/n900403h>.
- Brown Jr GE, Henrich VE, Casey WH, et al. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms. *Chem Rev* 1999;99(9):77–174.
- Chávez-Valdez A, Arizmendi-Morquero A, Vargas G, Almanza JM, Alvarez-Quintana J. Ultra-low thermal conductivity thermal barrier coatings from recycled fly-ash cenospheres. *Acta Mater* 2011;59:2556–62.
- Chen LX, Liu T, Thurnauer MC, Csencsits R, Rajh T. Fe₂O₃ nanoparticle structures investigated by X-ray absorption near-edge structure, surface modifications, and model calculations. *J Phys Chem B* 2002;106:8539–46.
- Chen Y, Shah N, Huggins FE, Huffman GP. Investigation of the microcharacteristics of PM2.5 in residual oil fly ash by analytical transmission electron microscopy. *Environ Sci Tech* 2004;38:6553–60.
- Chen Y, Shah N, Huggins F, et al. Characterization of ultrafine coal fly ash particles by energy-filtered TEM. *J Microsc* 2005;217:225–34.
- Chen Z, Meng HA, Xing GM, Chen CY, Zhao YL, Jia GA, et al. Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo. *Toxicol Lett* 2006;163:109–20.
- De Zwart D, Posthuma L. Complex mixture toxicity for single and multiple species: Proposed methodologies. *Environ Toxicol Chem* 2005;24:2665–76.
- Depoi FS, Pozebon D, Kalkreuth WD. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int J Coal Geol* 2008;76:227–36.
- Elder A, Yang H, Gwiazda R, Teng X, Thurston S, He H, et al. Testing nanomaterials of unknown toxicity: An example based on platinum nanoparticles of different shapes. *Adv Mater* 2007;19:3124.
- Federici G, Shaw BJ, Handy RD. Toxicity of titanium dioxide nanoparticles to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): Gill injury, oxidative stress, and other physiological effects. *Aquat Toxicol* 2007;84:415–30.
- Feng JY, Hu XJ, Yue PL. Discoloration and mineralization of orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: a comparative study. *Environ Sci Technol* 2004;38:5773–8.
- Finkelman RB. Potential health impacts of burning coal beds and waste banks. *Int J Coal Geol* 2004;59(1–2):19–24.

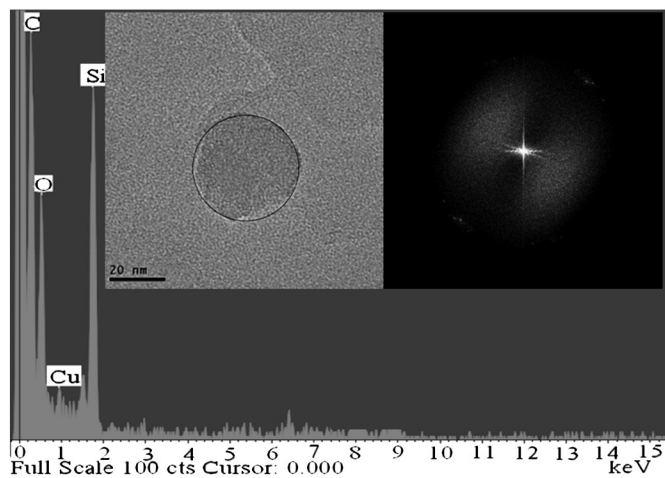


Fig. 7. Typical nanoquartz particles in evaluated coal fly ashes and a general EDS. Fourier transformation (FFT) confirm the quartz structure.

- Franklin NM, Rogers NJ, Apte SC, Batley GE, Gadd GE, Casey PS. Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl₂ to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility. *Environ Sci Technol* 2007;41:8484–90.
- Fubini B, Fenoglio I. Toxic Potential of Mineral Dusts. *Mineral. Soc. Am.* 2007;3:407–14.
- Giere R, Blackford M, Smith K. TEM Study of PM_{2.5} Emitted from Coal and Tire Combustion in a Thermal Power Station. *Environ Sci Technol* 2006;40:6235–40.
- Gräfe M, Beattie DA, Smith E, Skinner WM, Singh Balwant. Copper and arsenate co-sorption at the mineral–water interfaces of goethite and jarosite. *J Colloid Interface Sci* 2008;322:399–413.
- Heinlaan M, Ivask A, et al. Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and *Thamnocephalus platyurus*. *Chemosphere* 2008;71:1308–16.
- Hochella MF, Lower SK, Maurice PA, Penn RL, Sahai N, Sparks DL, et al. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. *Science* 2008;319:1631–5.
- Hoet P, Bruske-Hohlfeld I, Salata O. Nanoparticles: Known and unknown health risks. *J Nanobiotechnol* 2004;2:12.
- Hower JC, Graham UM, Dozier A, Tseng MT, Khatri RA. Association of the Sites of Heavy Hazardous elements with Nanoscale Carbon in a Kentucky Electrostatic Precipitator Fly Ash. *Environ Sci Technol* 2008;42:8471–7.
- International Center For Diffraction Data (ICDD). <http://www.icdd.com>, 2009. [access: 20 July 2009].
- International Energy Agency (IEA). Electricity Information 2005. Paris: OECD/IEA; 2005 [http://www.worldenergyoutlook.org [access: 30 September 2006]].
- Iordanidis A, Buckma J, Triantafyllou AG, Asvesta A. Fly ash-airborne particles from Ptolemais–Kozani area, northern Greece, as determined by ESEM-EDX. *Int J Coal Geol* 2008;73:63–73.
- Ispas C, Andreescu D, Patel A, Goia DV, Andreescu S, Wallace KN. Toxicity and Developmental Defects of Different Sizes and Shape Nickel Nanoparticles in Zebrafish. *Environ. Sci. Technol.* 2009;43:6349–56.
- Khan JA, Pillai B, Das TK, Singh Y, Maiti S. Molecular effects of uptake of gold nanoparticles in HeLa cells. *Chembiochem* 2007;8:1237–40.
- Levandowski J, Kalkreuth W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. *Int J Coal Geol* 2009;77:269–81.
- Li SQ, Zhu RR, Zhu H, Xue M, Sun X, Yao S, et al. Nanotoxicity of TiO₂ nanoparticles to erythrocyte in vitro. *Food Chem Toxicol* 2008;46:3626–31.
- Madden AS, Hochella Jr MF, Luxton TP. Insights for size-dependent reactivity of hematite nanomineral surfaces through Cu²⁺ sorption. *Geochim Cosmochim Acta* 2006;70:4095–104.
- Meng H, Chen Z, Xing GM, Yuan H, Chen CY, Zhao F, et al. Ultrahigh reactivity provokes nanotoxicity: Explanation of oral toxicity of nano-copper particles. *Toxicol Lett* 2007;175:102–10.
- Moreno-Jimenez E, Garcia-Gomez C, Oropesa AL, Esteban E, Haro A, Carpena-Ruiz R, et al. Screening risk assessment tools for assessing the environmental impact in an abandoned pyritic mine in Spain. *Sci Total Environ* 2011;409:692–703.
- Navarrette B, Vilches LF, Canadas L, Salvador L. Influence of start-ups with fuel oil on the operation of electrostatic precipitators in pulverized coal boilers. *Environ Prog* 2004;23(1):29–38.
- Navrotsky A. In nanoparticles and the environment. *Rev Miner Geochem* 2001;44:73–103.
- Nowack BB, Thomas D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ Pollut* 2007;150:5–22.
- O'Halloran K. Toxicological considerations of contaminants in the terrestrial environment for ecological risk assessment. *Hum Ecol Risk Assess* 2006;12:74–83.
- Oliveira MLS, Ward CR, French D, Hower JC, Querol X, Silva LFO. Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. *Int J Coal Geol* 2012;94:314–25.
- Ollson CA, Koch I, Smith P, Knopper LD, Hough C, Reimer KJ. Addressing arsenic bioaccessibility in ecological risk assessment: a novel approach to avoid overestimating risk. *Environ Toxicol Chem* 2009;28:668–75.
- Querol X, Whateley MKG, Fernandez-Turiel JL, Tuncali E. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Bepazari lignite, central Anatolia, Turkey. *Int J Coal Geol* 1997;33:255–71.
- Querol X, Izquierdo M, Monfort E, Alvarez E, Font O, Moreno T, et al. Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province, China. *Int J Coal Geol* 2008;75:93–104.
- Quispe D, Pérez-López R, Silva LFO, Nieto JM. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel* 2012;94:495–503.
- Rahman Q, Lohani M, Dopp E, Pemsel H, Jonas L, Weiss DG, et al. Evidence that ultrafine titanium dioxide induces micronuclei and apoptosis in Syrian hamster embryo fibroblasts. *Environ Health Perspect* 2002;110:797–800.
- Rajh T, Chen LX, Lukas K, Liu T, Thurnauer MC, Tiede DM. Surface restructuring of nanoparticles: an efficient route for ligand–metal oxide crosstalk. *J Phys Chem B* 2002;106:10543–52.
- Rohde GM, Silva NIW. Cinzas de Carvão Fossil no Brasil Aspectos Técnicos e Ambientais, 1. Porto Alegre: CIENTEC; 2006.
- Ross M, Nolan RP, Langer MA, Cooper WC. In: Guthrie Jr GD, Mossman BT, editors. Health effects of mineral dusts. Chelsea, Michigan: BookCrafters, Inc.; 1993. p. 361.
- Ruhl L, Vengosh A, Dwyer GS, Hsu-kim H, Deonarine A, Bergin M, et al. Survey of the Potential Environmental and Health Impacts in the Immediate Aftermath of the Coal Ash Spill in Kingston, Tennessee. *Environ Sci Technol* 2009;43:6326–33.
- Schneider H, Schreurer J, Hildmann B. Structure and properties of mullite—a review. *J Eur Ceram Soc* 2008;28:329.
- Sherman DM. Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments. *Geochim Cosmochim Acta* 2005;69:3249–55.
- Silva LFO, Moreno T, Querol X. An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. *Sci Total Environ* 2009a;407:4972–4.
- Silva LFO, Oliveira MLS, da Boit KM, Finkelman RB. Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to Human Health and Environmental Concerns. *Environ Geochem Health* 2009b;31:475–85.
- Silva LFO, Querol X, da Boit KM, Vallejo SFOD, Madariaga JM. Brazilian Coal Mining Residues and Sulphide Oxidation by Fenton's Reaction: an accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. *J Hazard Mater* 2011a;186:516–25.
- Silva LFO, Izquierdo M, Querol X, Finkelman RB, Oliveira MLS, Wollenschlager M, et al. Leaching of potential hazardous elements of coal cleaning rejects. *Environ Monit Assess* 2011b;175:109–26.
- Silva LFO, Macias F, Oliveira MLS, da Boit KM, Waanders F. Coal cleaning residues and Fe-minerals implications. *Environ Monit Assess* 2011c;172:367–78.
- Silva LFO, Oliveira MLS, Neace ER, O'Keefe JMK, Henke KR, Hower JC. Nanominerals and ultrafine particles in sublimates from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA. *Int J Coal Geol* 2011d;85:237–45.
- Teixeira EC, Samama JC, Brun A. Study of the Concentration of Trace-Elements in Fly-Ash Resulting from Coal Combustion. *Environ Technol* 1992;13:995–1000.
- Tian L. Coal Combustion Emissions and Lung Cancer in Xuan Wei, China. PhD Thesis Berkeley, CA: University of California; 2005.
- Tian LW, Dai SF, Wang JF, Huang YC, Ho SC, Zhou Y, et al. Nanoquartz in Late Permian C1 coal and the high incidence of female lung cancer in the Pearl River Origin area: a retrospective cohort study. *BMC Public Health* 2008;8:398.
- Tiede K, Hassellöv M, Breitbarth E, Chaudhry Q, Boxall ABA. Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles. *J Chromatogr A* 2009;1216:503–9.
- Warheit DB, Webb TR, Reed KL. Pulmonary Toxicity Screening Studies in Male Rats with M5 Respirable Fibers and Particulates. *Inhal Toxicol* 2007;19:951.
- Warheit DB, Reed KL, Sayes CM. A role for nanoparticle surface reactivity in facilitating pulmonary toxicity and development of a base set of hazard assays as a component of nanoparticle risk management. *Inhal Toxicol* 2009;21:61.
- Waychunas GA, Kim CS, Banfield JF. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments: unique properties and contaminant scavenging mechanisms. *J Nanoparticle Res* 2005a;7:409–33.
- Waychunas G, Trainor T, Eng P, Catalano J, Brown G, Davis J, et al. Surface complexation studied via combined grazing-incidence EXAFS and surface diffraction: arsenate an hematite (0 0 0 1) and (1 0–1 2). *Anal Bioanal Chem* 2005b;383:12–27.
- WWCCPN. World-Wide Coal Combustion Products Network; 2012 [http://www.wwccpn.org].
- Yin S, Ellis DE. DFT studies of Cr(VI) complex adsorption on hydroxylated hematite (1102) surfaces. *Surf Sci* 2009;603:736–46.

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES
FINAIS

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A combustão do carvão, para fins de geração de energia elétrica, é considerada como uma das fontes mais poluidoras uma vez que todo o processo de produção de energia tem potencial para causar danos ambientais devido à presença de elementos tóxicos no carvão e suas respectivas cinzas. Muito embora existam aplicações para as cinzas volantes na indústria de materiais de construção, a taxa de produção da cinza gerada ultrapassa a taxa utilizada neste setor. Nesse sentido, nossa pesquisa pretendeu contribuir para o aprofundamento desse tema, bem como oferecer embasamento teórico para futuros trabalhos.

Em relação à mineralogia das cinzas, verificou-se que quartzo, mulita e maguemita são os principais componentes cristalinos, porém 60-70% da massa é material amorfo. Não foram verificadas diferenças mineralógicas significativas entre as cinzas convencionais e as co-incineradas com óleo de ignição. A menor presença de quartzo verificada por difração de raios-X (XDR) nas cinzas com óleo é devido a maior presença de carbono nessas cinzas, o que prejudica a detecção do quartzo por meio dessa técnica de análise.

Nosso estudo pôde ratificar uma alta proporção de material ultrafino e nanométrico nas cinzas volantes de carvão. Também demonstrou a abundância e a complexidade química de partículas ultrafinas metálicas nessas cinzas. Os elementos perigosos mais comuns observadas nessas partículas – tanto nas cinzas convencionais, quanto nas cinzas co-incineradas com óleo -- são Al, Cr, Fe, K, Mg, Ni, Si, Ti e Zr (análises FE-SEM e HR-TEM), embora outros elementos tóxicos -- tais como As, Be, Cd, Co, Cu, Hg, Li, Mn, Mo, Pb, Se, U, Th, V e Zn -- também possam estar presentes em nível de traço (análises ICPs e LECO).

O fato do Si – elemento mais abundante nas cinzas -- não ter aparecido nos resultados de ICPs, se deve à metodologia de preparação das amostras (digestão ácida) necessária nessa técnica de análise. Durante o processo de digestão ácida é gerado SiF_3 , que volatiliza, o que faz com que o Si deixe de estar presente nas amostras para análises de ICPs. No entanto, sabemos que esse elemento é o mais abundante pelo fato da análise de XDR ter revelado grande quantidade de material vítreo (alumino silicatos) e quartzo (SiO_2).

Dado o fato de que nenhuma termelétrica movida a carvão é atualmente capaz de eliminar totalmente as emissões de nanopartículas – pois existe desconhecimento acerca da eficiência dos precipitadores eletrostáticos (ESP) na retenção de partículas nanométricas – tal material é possivelmente liberado na atmosfera, representando um potencial perigo para a saúde humana. Além de emissões de chaminés, a suspensão das cinzas volantes contidas nos depósitos (no armazenamento em paióis, durante transportes e etc.) também pode ser uma fonte de material particulado na atmosfera.

Cabe fazer um destaque para o caso do Ti contido no mineral rutilo (TiO_2) que, apesar de não apresentar grandes concentrações nas CFAs, sua presença é na totalidade nanométrica e ultrafina, sendo de grande interesse um estudo mais específico da toxicidade dessa partículas. A presença de partículas de nanoquartzo, verificadas por análise de HR-TEM, também representa potencial risco à saúde humana, uma vez que esse mineral é classificado como substância cancerígena de classe 1 pela Agência Internacional da Organização Mundial da Saúde para Pesquisa sobre o Câncer (IARC).

Os resultados também mostraram que as CFAs operam como adsorvente de elementos perigosos presentes no carvão devido à alta concentração de material amorfo, bem como óxidos, hidróxidos, sulfato de ferro, alumínio, manganês e material orgânico incombusto (especialmente nanotubos de carbono e fulereno). Essa capacidade de adsorção dificulta o lançamento de elementos voláteis na atmosfera, porém não representa minimização de riscos ambientais -- em caso do descarte das cinzas em aterros sanitários ou minas -- devido à possibilidade de lixiviação.

No que se refere às cinzas da co-combustão com óleo diesel, embora este material somente seja produzido por um período relativamente curto de tempo durante as operações de caldeira, o presente estudo mostrou que tais CFAs podem ter diferentes proporções de carvão não queimado e retenção de enxofre, bem como maiores quantidades de alguns elementos-traço tóxicos tais como As, Cd, Hg, Se, Sb, Mo e Pb. As diferenças podem ser o reflexo de uma combustão menos eficiente do carvão associada a temperaturas mais baixas de combustão durante o curso da co-incineração. A concentração mais elevada de certos elementos voláteis nessas cinzas, em comparação com as cinzas volantes coletadas das unidades em condições normais de funcionamento, pode ser devido à condensação adicional na

combustão com temperatura mais baixa, combinada com a adsorção mais abundante em componentes de carbono não queimados. Embora não tenha sido feito o estudo de halogênios nessa pesquisa, é provável que esses estejam mais presentes nas CFAs co-incineradas, pois possuem maior volatilidade.

A retenção de enxofre, nas cinzas co-incineradas com óleo, favorece a formação do trióxido de enxofre (SO_3) e esse composto, na presença de água (H_2O), forma o ácido sulfúrico (H_2SO_4). Esse fato nos faz concluir que as cinzas volantes produzidas durante a co-combustão, em meio aquoso, apresentam um pH mais baixo que as cinzas volantes produzidas durante as operações normais. O meio mais ácido propiciaria maior mobilidade geoquímica dos componentes tóxicos presentes na cinza.

Por fim, um interessante aspecto a ser destacado, está na aplicabilidade das cinzas volantes como agregado na produção de cimento e concreto. O fato dos estudos apontarem que existem características de pH mais baixo nas CFAs oriundas da co-incineração com óleo -- comparado com as CFAs comuns -- poderia implicar em comprometimento na qualidade dos produtos que a utilizam na composição. Deixamos essa questão em aberto, para que possa ser analisada em futuras pesquisas de interesse acadêmico e/ou industrial.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C.; PAGE, A. L.; ELSEEWI, A.A.; CHANG, A. C.; STRAUGHAN, I.. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 9, n. 3, p. 333-344, 1980.

ANDO, M.; TADANO, M.; ASANUMA, S.; TAMURA, K.; MATSUSHIMA, S.; WATANABE, T.; KONDO, T.; SAKURAI, S.; JI, R. D.; LIANG, C. K.; CAO, S. R. Health effects of indoor fluoride pollution from coal burning in China. **Environ. Health Perspect.**, 106 (5), 239–244, 1998

ANEEL. **Agência Nacional de Energia Elétrica**. Disponível em: <www.aneel.gov.br>. Acesso em outubro de 2013.

ANEEL. Atlas de Energia Elétrica no Brasil. **Agência Nacional de energia Elétrica**. 2ª Ed. – Brasília, 243p, 2005.

ARAGÃO, M.A.; ARAÚJO, R.P.A. Métodos de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. In ZAGATTO, P.A.; BERTOLETTI, E. (Editores). **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações**, São Carlos, São Paulo: Rima, 2008. p. 117 – 147.

ARAÚJO, A. C. Introdução. Em: Valadão; G.E.S; Araújo, A. C. (Org). **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: editora UFMG, cap. 1., p.11-16, 2007.

AZEVEDO, A. F. F. L. C. **Betões de Elevado Desempenho com Incorporação de Cinzas Volantes**. Tese (Doutorado). Universidade do Minho. Minho-Portugal, 456f, 2002.

BANFIELD JF; NAVROTSKY A. Nanoparticles and the Environment, **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, 44: 349, 2001.

BLEICHER L; SASAKI JM. Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. Apostila – Universidade Federal do Ceará - Fortaleza, 19f, 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br>>. Acesso em abril de 2014.

BP Statistical review of world energy June 2007 (XLS). **British Petroleum** (June 2007). Disponível em: <<http://www.bp.com/>> Acesso em outubro de 2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Energia 2030: PNE 2030**. 2007. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/PNE/Forms/Empreendimento.aspx>>. Acesso em outubro 2013.

CAVALCANTE JR, F. S. **Um estudo comparativo das eficiências e emissões de poluentes gerados na combustão assistida do glicerol bruto e da glicerina**. Dissertação – Mestrado acadêmico em Ciências Físicas aplicadas. Universidade Estadual do Ceará – Fortaleza, 94f, 2012.

COAL UTILIZATION RESEARCH COUNCIL. Disponível em: <<http://www.coal.org>>. Acesso em: outubro de 2013.

CHEN Y, SHAH N, HUGGINS FE, HUFFMAN GP. Investigation of the microcharacteristics of PM_{2.5} in residual oil fly ash by analytical transmission electron microscopy. **Environmental Science and Technology**, 38: 6553-6560, 2004.

CULLITY B.D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2nd ed. Reading, MA: Addison-Wesley, 1978.

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

ENGLE MARK A., OLEA RICARDO A., O'KEEFE JENNIFER M.K., HOWER JAMES C., GEBOY NICHOLAS J. Direct estimation of diffuse gaseous emissions from coal fires: Current methods and future directions Original Research. **International Journal of Coal Geology**, Volume 112, 1, Pages 164-172, 2013.

FARIA, E.C. **Logística de abastecimento de carvão mineral importado para o sistema Usiminas**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.3, n.3, p. 12-15, jan.-mar. 2007.

FAIRBROTHER, A.; WENSTE, R.; SAPPINGTON, K.; WOOD, W. Framework for Metals Risk Assessment. **Ecotoxicol. Environ. Safe.**, v. 68, n.2, p.145–227, 2007.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras, M.G.: UFLA/FAEPE, 1997.

FERRET, L.S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

FHWA. U.S. Departamento of Transportation Federal Highway Administration <www.fhwa.dot.gov/> , acesso em 2013.

FINKELMAN, R. B. Potential health impacts of burning coal beds and waste banks. **Int. J. Coal Geol.**, 59 (1-2), 19–24, 2004.

FONT, O. et al. Partitioning of elements in a entrained flow IGCC plant: Influence of selected operational conditions. **Fuel**, v. 89, p. 3250-3261, 2012.

FREIBERG, S.; ZHU, X., **Polymer microspheres for controlled drug release**. **International Journal of Pharmaceutics**;282:1-2:1-18, 2004.

FUBINI B, FENOGLIO I. Toxic Potential of Mineral Dusts, **Mineralogical Society of America**, 3: 407-414, 2007

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S.; Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Eclética Química**, V.30, p. 31- 35, 2005.

FURLANI, A.M.C. Nutrição mineral. In Kerbaux, G.B. (Editor) **Fisiologia Vegetal**. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 40-75. 2004.

GIERE R, BLACKFORD M, SMITH K. TEM Study of PM2.5 Emitted from Coal and Tire Combustion in a Thermal Power Station. **Environmental Science & Technology**; 40: 6235-40, 2006.

HOWER JC, GRAHAM UM, DOZIER A, TSENG MT, KHATRI RA, Association of the Sites of Heavy Metals with Nanoscale Carbon in a Kentucky Electrostatic Precipitator Fly Ash. **Environmental Science & Technology**; 42: 8471-8477, 2008.

HOWER, JAMES C. ; O KEEFE, JENNIFER M.K. ; HENKE, KEVIN R. ; WAGNER, NICOLA J. ; COPLEY, GREGORY ; BLAKE, DONALD R. ; GARRISON, TRENT ; [OLIVEIRA, MARCOS L.S.](#) ; KAUTZMANN, RUBENS M. ; SILVA, LUIS F.O. Gaseous emissions and sublimates from the Truman Shepherd coal fire, Floyd County, Kentucky: A re-investigation following attempted mitigation of the fire. **International Journal of Coal Geology**, v. 116, p. 63-74, 2013.

HOHELLA M.F., LOWER S.K., MAURICE P.A., PENN R.L, SAHAI N, SPARKS D.L., TWINING B.S. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. **Science**, 319: 1631–1635, 2008.

HOET P, BRUSKE-HOHLFELD I, SALATA O. Nanoparticless Known and unknown health risks. **J. Nanobiotechnol.**, 2: 12, 2004.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Electricity Information 2005**. OECD/IEA, Paris. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org>>. Acesso em: outubro 2013.

IORDANIDIS, A.; BUCKMA, J.; TRIANTAFYLLOU, A. G.; ASVESTA, A. Fly ash-airborne particles from Ptolemais-Kozani area, northern Greece, as determined by ESEM-EDX. **Int. J Coal Geol.**, 73, 63–73, 2008.

IZQUIERDO M., KOUKOUZAS N., TOULIOU S., PANOPOULOS K.D., QUEROL X., ITSKOS G.. Geochemical controls on trace element leaching from lignite-fired by-products. **Appl Geochem** 26:1599-1606. 2011.

KALKREUTH, W., HOLZ, M., KERN, M., MACHADO, G., MEXIAS, A., SILVA, M. B., et al. (2006). Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coal fields. Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, p. 79–116. doi: 10.1016/j.coal.10.006, 2005.

KREUZ A. L.; **Utilização de Cinzas Pesadas de Termoelétricas na Substituição de Cimento e Areia na Confecção de Concreto**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil. 112 f. 2002.

KRONBAUER, Márcio André. **Geoquímica das fases cristalinas e vítreas provenientes das cinzas de gaseificação de carvões minerais**. Dissertação

(mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro Universitário La Salle, Canoas, 82 f. 2013.

LEÃO, Felipe Baptista de. **Implicações dos elementos potencialmente tóxicos em sedimentos de drenagens de minas de carvão.** Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro Universitário La Salle, Canoas, 96 f. 2013.

LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brasil. **International Journal of Coal Geology.** 77, p. 269-281, 2009.

LIANG YANCI, LIANG HANDONG, ZHU SHUQUAN. Mercury emission from coal seam fire at Wuda, Inner Mongolia, China. **Original Research Article Atmospheric Environment,** 83, Pages 176-184. 2014.

MEIRA, A. M. **Diagnóstico sócio-ambiental e tecnológico da produção de carvão vegetal no município de Pedra Bela,** estado de São Paulo. 2002. 99f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP, Piracicaba - SP, 2002.

MEHTA P. K., MONTEIRO P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e materiais.** Ed. PINI, 1ª edição, São Paulo, 1994.

MOZETO, A.A.; ZAGATTO, P.A. Introdução de agentes químicos no ambiente. In: ZAGATTO P.A.; BERTOLETTI E. **Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações,** São Carlos, São Paulo: Rima, p. 15-36. 2008.

NAVARRETTE B., VILCHES, L.F., CANADAS, L., SALVADOR, L. Influence of start-ups with fuel oil on the operation of electrostatic precipitators in pulverized coal boilers. **Environmental Progress** 23(1), 29–38. 2004.

NAVARRO, M.S. **Implantação de Rotina, e seu Refinamento, para a Determinação de Elementos Terras Raras em Materiais Geológicos por ICP-OES e ICP-MS. Aplicação ao Caso dos Granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR).** Dissertação de Mestrado. Universidade De São Paulo - Instituto de Geociências. 131f. São Paulo, 2004.

NAVROTSKY A. In nanoparticles and the environment. **Rev Miner Geochem.**;44:73–103, 2001.

NOWACK BB, Thomas D. Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. **Environmental Pollution,** 150: 5-22, 2007.

OJHA, K., PRADHAN, N. C., SAMANTA, A. N. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. **Bull. Mater. Sci.,** Vol. 27, No. 6, p. 555-564, 2004.

OLIVEIRA, M.L.S., et al. Mineralogy and leaching characteristics of beneficiated coal products from Santa Catarina, Brazil. **International Journal of Coal Geology,** doi: 10.1016/j.coal.2011.10.004, 2012.

OLIVEIRA, MARCOS L.S. ; WARD, COLIN R. ; SAMPAIO, CARLOS H. ; QUEROL, XAVIER ; CUTRUNEO, CÉSAR M.N.L. ; TAFFAREL, SILVIO R. ; SILVA, LUIS F.O. . Partitioning of Mineralogical and Inorganic Geochemical Components of Coals from Santa Catarina, Brazil, by Industrial Beneficiation Processes. **International Journal of Coal Geology**, v. 116, p. 75-92, 2013.

PÁDUA AB, PÁDUA CG. **Termodinâmica: Uma Coletânea de Problemas**. 1ª edição, Ed. Livraria da Física. São Paulo, SP, 2006.

POZZOBON C. E. **Aplicações Tecnológicas para a Cinza do Carvão Mineral Produzida no Complexo Termelétrico Jorge Lacerda**. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Civil, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil. 1999.

QUEROL, X., PLANA, F., ALASTUEY, A., LÓPEZ-SOLER, A. Synthesis of Na-zeolite from fly ash. **Fuel**, v. 76, p. 793-799, 1997.

QUEROL X., MORENO N., UMAÑA J. C., ALASTUEY A., HERNANDEZ E., LÓPEZ-SOLER A., PLANA F.; Synthesis of zeolites from coal fly ash: in overview. **International Journal of Coal Geology**, v.50, p.413-423, 2002.

QUEROL X, IZQUIERDO M, MONFORT E, ALVAREZ E, FONT O, MORENO T, ALASTUEY A, ZHUANG X, LUD W, WANG Y. Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province. China. **International Journal of Coal Geology** 75: 93–104. 2008.

QUISPE D, PÉREZ-LÓPEZ R, SILVA LFO, NIETO JM . Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). **Fuel**; 94:495-503, 2012.

RIBEIRO, JOANA ; FLORES, DEOLINDA ; WARD, COLIN R. ; SILVA, LUIS F.O. Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 6032-6041, 2010.

ROHDE, G. M.; ZWONOK, O.; CHIES, O.; DA SILVA, N. L. W. **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais**. Porto Alegre: CIENTEC, v. 1, 202 p., 2006.

RYU, T. G., RYU, J. C., CHOI, C. H., KIM, C. G., YOO, S. J., YANG, H. S., KIM, Y. H. Preparation of Na-P1 Zeolite with High Cation Exchange Capacity from Coal Fly Ash. **Journal of Industrial Engineering Chemistry**, v. 12, p. 401-407, 2006.

SACHS, Ignacy. Da civilização do petróleo a uma nova civilização verde. **Estudos avançados**, v. 19, n. 55, p. 195-214, 2005.

SHIBAOKA, M. Carbon content of fly ash and size distribution of unburnt char particles in fly ash. **Short Communications** Vol 65; 1986.

SILVA, L. F. O. Chromium Species in Coal Water and Impacts for Health Human. In: **Workshop International: Medical Geology Metal, Health and the Environmental**, Rio de Janeiro, 2005.

SILVA LFO, MORENO T, QUEROL X. An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. **Science of the Total Environment**, 407: 4972–4974, 2009.

SILVA, LFO; WARD, CR; HOWER, JC; IZQUIERDO, M; WAANDERS, F; OLIVEIRA, MLS; LI, Z; HATCH, RS; QUEROL, X. Mineralogy and Leaching Characteristics of Coal Ash from a Major Brazilian Power Plant. **Coal Combustion and Gasification Products.**, v. 2, p. 51-65, 2010.

SILVA LFO, OLIVEIRA MLS, NEACE ER, O'KEEFE JMK, HENKE KR, HOWER JC. Nanominerals and ultrafine particles in sublimate from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA. **International Journal of Coal Geology**, v. 85, p. 237-245, 2011.

SILVA LFO, DABOIT KM, SAMPAIO CH, JASPER A, ANDRADE ML, KOSTOVA IJ, et al. The occurrence of hazardous volatile elements and nanoparticles in Bulgarian coal fly ashes and the effect on human health exposure. **Sci Total Environ**; 416:513-26, 2012.

SILVA, M. V.; FUNGARO, D.A. Caracterização de Lodo de Estação de Tratamento de Água e Cinzas de Carvão Visando sua Utilização na Manufatura de Tijolo. **3rd International Workshop Advances In Cleaner Production**. São Paulo 2011.

SILVA, N. I. W. J. R.; CHIES F., ZWONOK O. Uso de Cinzas de Carvão na Construção Civil. **1o. Encontro nacional sobre edificações e comunidades sustentáveis, Anais**. Canela - RS, p. 15-20, 1997.

SUNDSTRON, Marcelo Garcia. **Caracterização e avaliação das cinzas da combustão de carvão mineral geradas na região do baixo Jacuí – RS**. Dissertação (mestrado em Avaliação de impactos ambientais em mineração). Centro Universitário La Salle, Canoas, 121 f. 2012.

TIEDE K, HASSELLÖV M, BREITBARTH E, CHAUDHRYB Q, BOXALL ABA. Considerations for environmental fate and ecotoxicity testing to support environmental risk assessments for engineered nanoparticles. **Journal of Chromatography A**, 1216: 503–509, 2009.

TRACTEBEL ENERGIA. **Tractebel Energia – GDF Suez**. Disponível em: <<http://www.tractebelenergia.com.br>>. Acesso em maio de 2014.

U.K. University of Kentucky. Disponível em: <www.caer.uky.edu>. Acesso em outubro de 2013.

WARD, C. R., **Coal Geology and Coal Technology**, Blackwell Scientific, 1984.

WARD, C.R., FRENCH, D. Analysis and significance of mineral matter in coal. **Short Course Notes**, Australia, p. 5-51, 2007.

WARD, N.I. Trace Elements. In Fifield F.W.; Haines, P.J. (Editor) **Environmental Analytical Chemistry**, London, Blackwell Science, p. 360-392. 1995.

WATER QUALITY COMMITTEE. **Overview: metal toxicity**. 2010.

WU, X., et al. Main mineral melting behavior and mineral reaction mechanism at molecular level of blended coal ash under gasification condition. **Fuel Processing Technology**, v.91, p. 1591-1600, 2010.

WORLD COAL INSTITUTE – WCI. The coal resource: a comprehensive overview of coal. **World Coal Institute**. Londres, Inglaterra, 44p., 2005.

WWCCPN, 2012. **World-Wide Coal Combustion Products Network**. Disponível em: <<http://www.wwccpn.org/>>. Acesso em outubro de 2013.