



UNILASALLE
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



FABIANE MAROSTEGA

**GEOQUÍMICA MÉDICA DOS CARVÕES E CINZAS VOLANTES ORIUNDOS DE
UMA TERMELÉTRICA NO NOROESTE DA ÍNDIA CONTENDO
NANOPARTÍCULAS**

CANOAS, 2015

FABIANE MAROSTEGA

**GEOQUÍMICA MÉDICA DOS CARVÕES E CINZAS VOLANTES ORIUNDOS DE
UMA TERMELÉTRICA NO NOROESTE DA ÍNDIA CONTENDO
NANOPARTÍCULAS**

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

Orientação:

Prof. Dr. Marcos Leandro Silva Oliveira

Profa. Dra. Kátia da Boit Martinello

CANOAS, 2015



Programa de Pós-Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Marcos Leandro Silva Oliveira
UNILASALLE, Orientador e Presidente da Banca

Prof.^a Dra. Elba Calesso Teixeira
Fundação Estadual de Proteção Ambiental
Henrique Luis Roessler/RS – FEPAM

Prof.^a Dr. Dayana Milena Agudelo Castañeda
Fundação Estadual de Proteção Ambiental
Henrique Luis Roessler/RS – FEPAM

Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel
UNILASALLE

Área de Concentração: Avaliação de Impactos Ambientais

Curso: Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais

Canoas, 09 de abril de 2015

APRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado, intitulada “**GEOQUÍMICA MÉDICA DOS CARVÕES E CINZAS VOLANTES ORIUNDOS DE UMA TERMELÉTRICA NO NOROESTE DA ÍNDIA CONTENDO NANOPARTÍCULAS**” foi desenvolvida entre Janeiro de 2014 e Março de 2015 no Centro Universitário La Salle.

A dissertação é composta das seguintes partes:

Aspectos introdutórios:

Trata sobre os aspectos introdutórios, objetivos, revisão bibliográfica e metodologia.

Resultados na forma de artigo científico publicado:

Artigo publicado intitulado: “NANO-MINERALOGICAL INVESTIGATION OF COAL AND FLY ASHES FROM COAL-BASED CAPTIVE POWER PLANT (ÍNDIA): AN INTRODUCTION OF OCCUPATIONAL HEALTH HAZARDS”, autores: Marcos L.S. Oliveira, Fabiane Marostega, Silvio R. Taffarel, Binoy K. Saikia, Frans B. Waanders, Kátia DaBoit, Bimala P. Baruah, Luis F.O. Silva. Science of the Total Environment, v. 468-469, p. 1128-1137, 2014.

Considerações finais:

Apresenta as conclusões com as considerações finais.

RESUMO

Recentemente as nano partículas derivadas das cinzas do carvão têm despertado muito interesse em todo o mundo, devido aos seus efeitos adversos a saúde humana e ao meio ambiente. Neste trabalho, foram estudados os minerais presentes nos carvões indianos usados industrialmente. O carvão e as amostras de cinzas volantes gerados no processo de combustão em Meghalaya (Índia) foram coletados para estudo e caracterização química e mineralógica. Uma aplicação integrada de técnicas avançadas, tais como: Difração de raios -X (XRD, X-ray Diffraction), Espectroscopia de Mössbauer (MS, Mössbauer Spectroscopy), Microscopia eletrônica de transmissão com alta resolução (HR-TEM, High Resolution-Transmission Electron microscopy) acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), Área Seleccionada Difração de Elétrons (SAED, Selected-Area Diffraction Pattern), além de um Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo (FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscopy) acoplado a um EDS. O estudo revelou que as cinzas volantes contêm principalmente minerais argilosos, fragmentos de vidro, espinélio, quartzo, e outros minerais em quantidades menores. Os compostos carbonos estavam presentes nas cinzas de carvão. As cinzas volantes do carvão indiano, também contêm nano minerais e partículas ultrafinas. A queima do carvão nas usinas apresentam a maior fonte antropogênica de Hg emitido para a atmosfera e espera-se um aumento da sua produção para os próximos anos. Os nano-tubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) foram detectados nas cinzas volantes do carvão, que contêm matéria carbonosa residual responsável pela captura de Hg encapsulado. Esta investigação detalha a inter-relação entre os minerais presentes nas amostras bem como os componentes das cinzas, pois, assim, os dados obtidos serão úteis para a realização de estudos sobre beneficiamento dos carvões.

Palavras-chave: Cinzas de carvão da Índia, Nano-mineralogia.

ABSTRACT

Coal derived nano-particles has been received much concern recently around the world for their adverse effects on human health and the environment during their utilization. In this investigation the mineral matter present in some industrially important Indian coals and their ash samples are addressed. Coal and fly ash samples from the coal-based captive power plant in Meghalaya (India) were collected for different characterization and nanomineralogy. studies. An integrated application of advanced characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), High Resolution-Transmission Electron microscopy (HR-TEM)/(Energy Dispersive Spectroscopy) EDS/(selected-area diffraction pattern) SAED, Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)/EDS analysis, and Mössbauer spectroscopy were used to know their extent of risks to the human health when present in coal and fly ash. The study has revealed that the coals contain mainly clay minerals, whilst glass fragments, spinel, quartz, and other minerals in lesser quantities were found to be present in the coal fly ash. Fly ash carbons were present as chars. Indian coal fly ash also found to contain nanominerals and ultrafine particles. The coal-fired power plants are observed to be the largest anthropogenic source of Hg emitted to the atmosphere and expected to increase its production in near future years. The MultiWalled Carbon Nano-Tubes (MWCNTs) are detected in our fly ashes, which contains residual carbonaceous matter responsible for the Hg capture/encapsulation. This detailed investigation on the inter-relationship between the minerals present in the samples and their ash components will also be useful for fulfilling the clean coal technology principles.

Keywords: Indian coal ashes, Nano-mineralogy

SUMÁRIO

RESUMO	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUÇÃO	10
1.1 Justificativa	12
1.2 Objetivos	13
<i>1.2.1 Objetivo Geral</i>	13
<i>1.2.2 Objetivos específicos</i>	13
1.3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
1.3.1 Carvão Mineral	14
1.3.2 O Carvão na Índia	15
1.3.3 Nanomineralogia	16
1.3.4 Considerações toxicológicas dos principais elementos em estudo	19
1.3.5 Carvão mineral versus estresse oxidativo e dano ao DNA	23
2. MATERIAIS E MÉTODOS	25
2.1 Amostras	25
<i>2.1.1 Análise Petrográfica</i>	25
<i>2.1.2 Difração de raios-X (XRD)</i>	26
<i>2.1.3 Microscopias</i>	26
<i>2.1.4 Espectometria Mossbauer</i>	27
REFERÊNCIAS	29
CAPITULO II	34
CAPITULO III	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Região estudada.....	11
Figura 2 – Formação do Carvão Mineral.....	14
Figura 3 - Simulação da distribuição de nanopartículas no corpo humano.....	19

CAPÍTULO I

Aspectos introdutórios,
objetivos, revisão
bibliográfica e metodologia.

1 INTRODUÇÃO

A energia é essencial para o desenvolvimento humano e econômico. Seu consumo vem aumentando de maneira considerável nos últimos anos, a nível global. De modo geral, a energia, provém de diversas fontes, dentre elas, do carvão mineral, o qual aparece como embasamento para o estudo a seguir.

De modo geral, pode-se afirmar que, o carvão mineral é um combustível fóssil, cujas jazidas foram formadas há milhões de anos, quando grandes extensões de florestas foram compactadas ao longo de milhares de anos, fazendo com que os restos de vegetais, ricos em carbono, sobre pressão e temperatura elevadas na ausência de ar, tenham sofrido transformações físico-químicas e geológicas, resultando nesse minério tão importante para a geração energética (ARAÚJO, 2007).

O uso 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 à saúde humana, consequentes 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, um relativo repúdio da opinião pública acerca desse valioso combustível fóssil. 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).

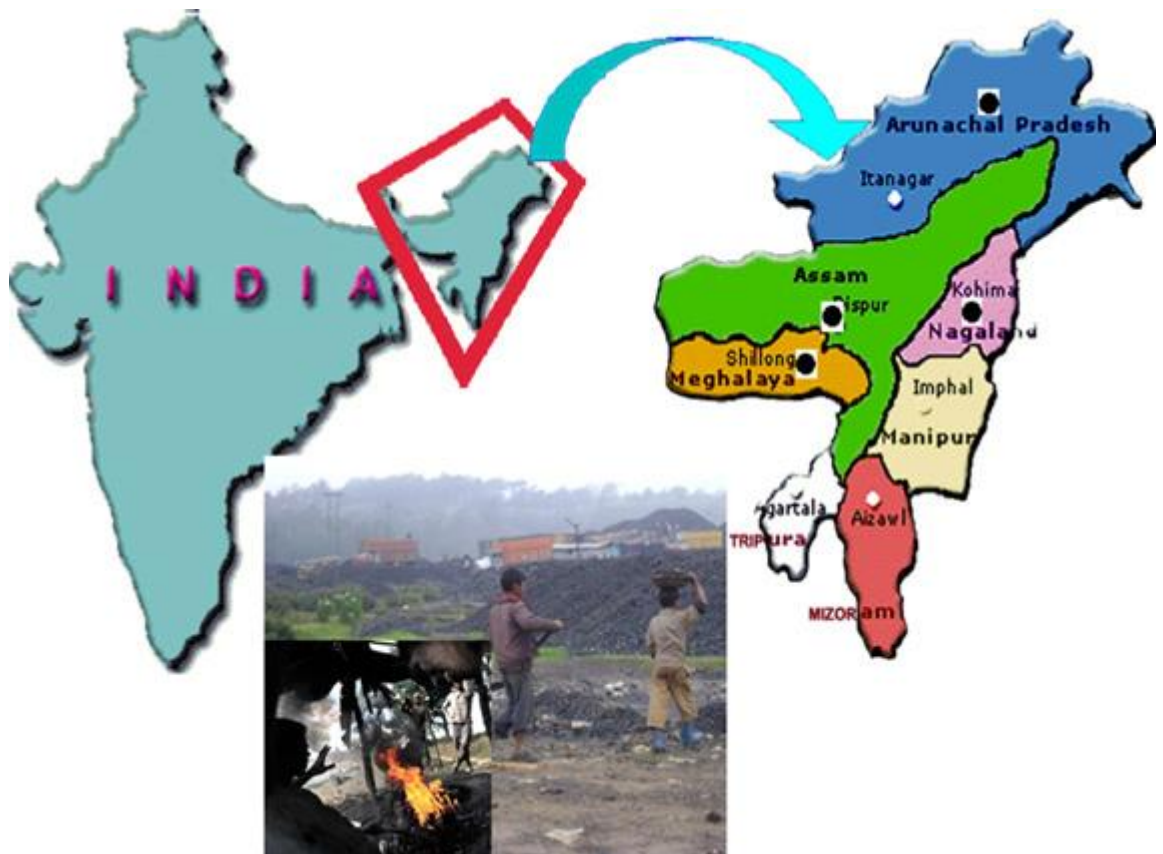
O Brasil dispõe de uma das maiores reservas de carvão da América Latina. Nosso país utiliza o carvão mineral principalmente para geração de energia elétrica e fabricação de aço, entretanto outras indústrias como a de papel e celulose também utiliza a energia proveniente desse minério para suprir suas necessidades. Além disso, os subprodutos após combustão do carvão vêm sendo de grande importância para a produção de cimento pozolânico e indústria cerâmica. No Estado do Rio Grande do Sul, especificamente na cidade de Candiota, é onde estão localizadas hoje, as maiores jazidas brasileiras, entretanto ainda sem estudos a cerca da quantidade exata de carvão disponível tanto nessa região, como a nível nacional, bem como da composição geoquímica para a maioria das jazidas carboníferas (Oliveira, 2012).

No presente trabalho, procurou-se estudar uma região fora do país, com o intuito de posteriormente fazer uma análise comparativa entre os dois países, embasando novos estudos

além de proporcionar interação de ambas as comunidades científicas, preocupadas com um uso mais sustentável do carvão mineral. Para isso, o país escolhido foi a Índia, dado que o carvão da região escolhida possui baixo teor de cinza porém a maior parte do enxofre esta em forma orgânica o que dificulta o processo de beneficiamento do minério. Com isso será possível uma integração múltipla entre grupos de pesquisas a fim de desenvolverem investigações sobre processos de beneficiamento para ambos os países.

A Índia, é um país localizado no sul da Ásia, e que nos últimos anos passou a ganhar mais visibilidade no cenário internacional devido seu crescimento populacional e demanda por energia elétrica. Atualmente contém uma população de mais de um bilhão de habitantes, é um país emergente, embora ainda mergulhado na miséria, onde estima-se que de 15% a 35% dos indianos vivem abaixo da linha de pobreza, ou seja, mais de 300 milhões de pessoas (GUHA, 2008). Cabe ainda destacar que é um país com alta taxa de mortalidade e elevado índice de analfabetismo, além dos contínuos problemas sociais enfrentados, há também problemas ambientais cada vez maiores devido à falta de preocupação do governo, população e empresários. A área deste estudo elegida compreende ao noroeste da Índia (Figura 1).

Figura 1: Região estudada



Fonte: Adaptado do artigo publicado (Capítulo II).

O carvão indiano pertence a duas formações geológicas, por esse motivo mostram características contrastantes, podendo ser devido ao seu ambiente de formação geológica. Presentemente, a Índia possui cerca de 10% de toda reserva mundial de carvão, tendo por consequência, carvão suficiente para os próximos 200 anos. A região de Meghalaya, no nordeste da Índia, possui as melhores reservas de carvão com maior poder calorífico, entretanto uma séria dificuldade para o beneficiamento desse minério, devido a elevada concentração de enxofre orgânico (Saikia et al., 2014). Tal fato acaba gerando graves implicações na saúde humana e ao meio ambiente.

A maioria das usinas elétricas da Índia é abastecida por carvão, devido à abundância deste mineral no país e conseqüentemente o baixo valor agregado. Entretanto a exposição ao carvão e seus efeitos para a saúde e para o meio ambiente vem sendo estudados com maior empenho nos últimos anos tanto por pesquisadores indianos como estrangeiros, tal como o presente estudo. Com base nesse contexto, é preciso considerar a composição do carvão mineral e os possíveis níveis de tolerância de tais elementos para apresentar propostas de mudanças e melhorias na área.

Nos dias de hoje, a preocupação com a saúde humana, tornou-se um potencial objeto de estudo e de preocupação para pesquisadores que estudam e buscam recuperar os impactos ambientais antrópicos (Levandowski et al., 2009; Oliveira et al., 2012a,b).

Sabe-se que atualmente, existem minas clandestinas de carvão em diversas regiões do mundo, sendo os impactos para a saúde das pessoas que trabalham nessas minas ainda pouco explorado, sendo necessária uma análise ampla e abrangente sobre tal tema. O contexto cultural e ético que envolve este tema implicará em aprofundamento de questões de saúde, o que, posteriormente, com estudos mais aprofundados espera-se relevância de interesses para pesquisadores locais. Para tal, o presente trabalho inicia com um conhecimento básico sobre a geoquímica médica dos carvões indianos.

1.1 Justificativa

Nos dias atuais muitos países ainda necessitam do carvão como fonte de energia, dentre eles, a Índia, o qual se tornou o objeto de estudo. O país produz grande quantidade desse mineral, usado principalmente para a geração de energia elétrica.

Embora o carvão indiano, em geral, apresente baixo poder calorífico, a região estudada (Meghalaya) possui as melhores reservas de carvão do país, e, conseqüentemente, com maior poder calorífico.

A escassez de estudos abordando tal tema levou ao interesse de realizar e de iniciar este, avaliando a geoquímica das cinzas volantes do carvão afim de que posteriormente seja avaliado seus efeitos e impactos sobre o meio ambiente, e, principalmente, sobre a saúde humana.

Para esta caracterização foram utilizadas diferentes e avançadas técnicas integradas, pois cada uma destas direciona o resultado de acordo com o objetivo buscado. Instigar novos pesquisadores e continuar os estudos acerca desses resultados também justifica a proposta desta dissertação.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal, analisar a composição geoquímica dos carvões minerais e das cinzas volantes geradas durante a combustão na usina termoelétrica de Meghalaya, para embasar futuras pesquisas relacionadas aos riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

1.2.2 Objetivos específicos

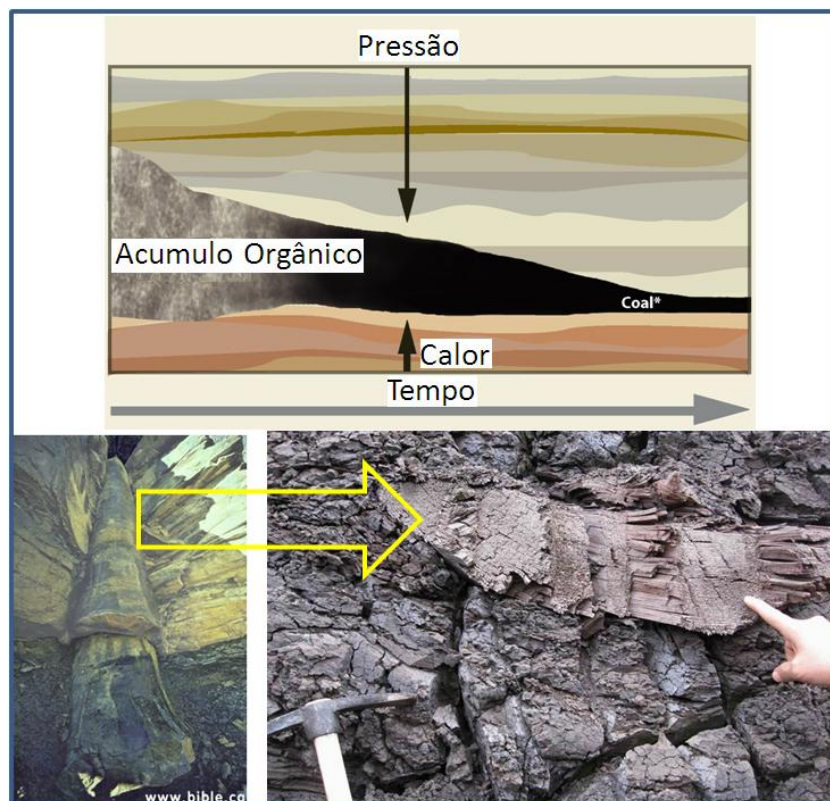
- Obter a geoquímica das amostras das cinzas do carvão da região de Meghalaya, Índia;
- Analisar a petrologia e nano-mineralogia das amostras de cinzas volantes do carvão mineral, utilizando técnicas microscópicas avançadas;
- Identificar possíveis riscos à saúde ocupacional dos trabalhadores;

1.3 REFERENCIAL TEÓRICO

1.3.1 Carvão Mineral

O carvão é um sedimento orgânico formado pela compactação de matéria vegetal durante milhares de anos. Para formação do carvão mineral são necessárias condições ambientais adequadas que permitam que uma grande quantidade de matéria orgânica seja acumulada e não seja totalmente decomposta (Figura 2). Em outras palavras, o processo da formação do carvão compreende um enriquecimento relativo de carbono fixo ao custo de outros elementos, como hidrogênio e oxigênio, expulsos sob a forma de água e interação com fungos e bactérias (Oliveira, 2012). A qualidade deste mineral aumenta em proporção direta ao seu poder calorífico (Levandowski, 2009).

Figura 2 – Formação do Carvão Mineral



Fonte: Autoria própria

A mineração do carvão libera grande quantidade de material particulado e contaminantes no meio ambiente, sendo que as quantidades dependem diretamente da formação do mesmo (Ribeiro et al., 2010, 2013). Estas substâncias, uma vez liberadas ao meio ambiente, podem tornar-se uma fonte de potencial contaminação do ambiente e, por conseguinte ao ser humano. Dentre os elementos químicos presentes no carvão encontram-se metais pesados, tais como: cádmio, chumbo, cobre, mercúrio, níquel, zinco (ROHR, 2012).

Com base em estudos atuais, como o de Araújo (2011), o carvão tem um papel relevante na geração de energia mundial. Aproximadamente, 41% da energia elétrica é gerada através da termoelectricidade a carvão mineral. Países como África do Sul e Polônia, têm a maior representatividade no consumo de carvão mineral, onde é utilizado mais de 90% deste combustível fóssil, para geração de energia em seus respectivos países. Por este motivo, é importante adquirir conhecimento de sua estrutura e de seu potencial de dano à saúde e ao meio ambiente.

Quanto aos aspectos negativos estão: a observância de alguns compostos químicos gerados através da combustão do carvão e a extração nas minas, podendo ser prejudiciais à saúde das pessoas ao entorno destas (Kronmabuer et al., 2013; Quispe et al., 2012). Durante a formação das drenagens das minas, as águas ácidas são lançadas no meio externo, provocando a elevação de concentrações de sulfatos, metais e componentes orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos além da contínua redução do pH no local de drenagem, sempre quando haja presença de sulfetos de ferro e formação de alguns minerais secundários ácidos (Silva et al., 2011a,b,c).

Outro aspecto agravante é quanto à exploração do trabalho infantil para trabalhar em minas de carvão mineral clandestinas, dado exemplo de uma pequena população estudada numa região da Índia (KILSBY, 2010).

1.3.2 O Carvão na Índia

O carvão, abundante na Índia, fornece energia elétrica a baixo custo no país. Na década de 70, o governo indiano incentivou o uso do carvão para geração de energia elétrica, pois o carvão tornara-se um produto barato e de fácil acesso. Consequentemente, este governo nacionalizou as minas de carvão garantindo total autonomia de decisão e fornecimento. Esta foi uma das estratégias do governo para incentivar o crescimento econômico do país, o qual acreditava que com a intervenção do Estado, haveria uma melhoria social num país de

pobreza e desigualdade extrema (CHAKRAVARTY, 1987). Em 1975 foi criada, pelo governo, a maior empresa de energia do país, a National Thermal Power Corporation (NTPC), com o objetivo de acelerar o desenvolvimento de energia do país.

Por muitos anos, a produção de energia através do carvão esteve em alta, porém na década de 90, houve uma desaceleração deste setor. Devido às crises que foram enfrentadas, houve um incentivo na privatização. O governo indiano controlou por muito tempo o consumo de energia do país, com o objetivo de acabar com as desigualdades de consumo entre diferentes áreas. Nos dias de hoje, o governo ainda exerce um poder sob as usinas de geração de energia (CHIKKATUR, 2008).

O governo dominou por algum tempo, o setor de energia elétrica. Atualmente, a Índia está se voltando cada vez mais ao setor privado para a geração desta energia, para poder dar continuidade ao seu rápido crescimento econômico, pois o governo mostrou-se incapaz de atender à crescente demanda. A Índia é um dos países que concentram as maiores reservas de carvão no mundo, sendo também um dos maiores produtores apresentando, entre 1990 e 2007, um aumento de 114% na produção do mesmo e nesse mesmo período, um aumento no consumo de 117% (HECK, 2008). No entanto, depende fortemente das importações de carvão, devido à má gestão e uma burocracia onerosa de exploração de carvão, produção e geração de energia.

O crescimento econômico do país tem atraído olhares do mundo todo e possíveis mudanças futuras em diversos setores, dentre eles o de produção de energia e conseqüentemente o do setor de minas. O governo não controla mais a geração de energia com base no carvão, porém ainda realiza a supervisão das minas. Demais questões são avaliadas pelo Ministério de Meio Ambiente e Florestas.

1.3.3 Nanomineralogia

As nanopartículas sempre estiveram presentes no ambiente e nas manufaturas humanas, entretanto, nas últimas décadas, um grande número de investigações envolvendo materiais nanoestruturados tem sido observado. O termo “nano” é empregado quando se trata de tamanhos da ordem de um bilionésimo do metro, ou seja, quando pensamos em materiais nanoestruturados estamos nos referindo a materiais com dimensões extremamente pequenas, os quais são constituídos por um número bastante reduzido de átomos (Cerqueira et al., 2011, 2012). Sendo assim, uma nanopartícula tem um conceito consensual que a define “como um

corpo tendo uma dimensão de 100 nm ou menor”. É importante salientar que a relação entre propriedades de partículas metálicas e seu tamanho é conhecida desde o século XIX, quando Faraday demonstrou que a cor de partículas coloidais de ouro pode ser modificada mudando seu tamanho. Entretanto, o interesse em nanopartículas foi significativo apenas nas últimas décadas, especialmente como absorvedoras de elementos voláteis em processos de combustão de material orgânico como biomassa, cana de açúcar, petróleo ou carvão mineral.

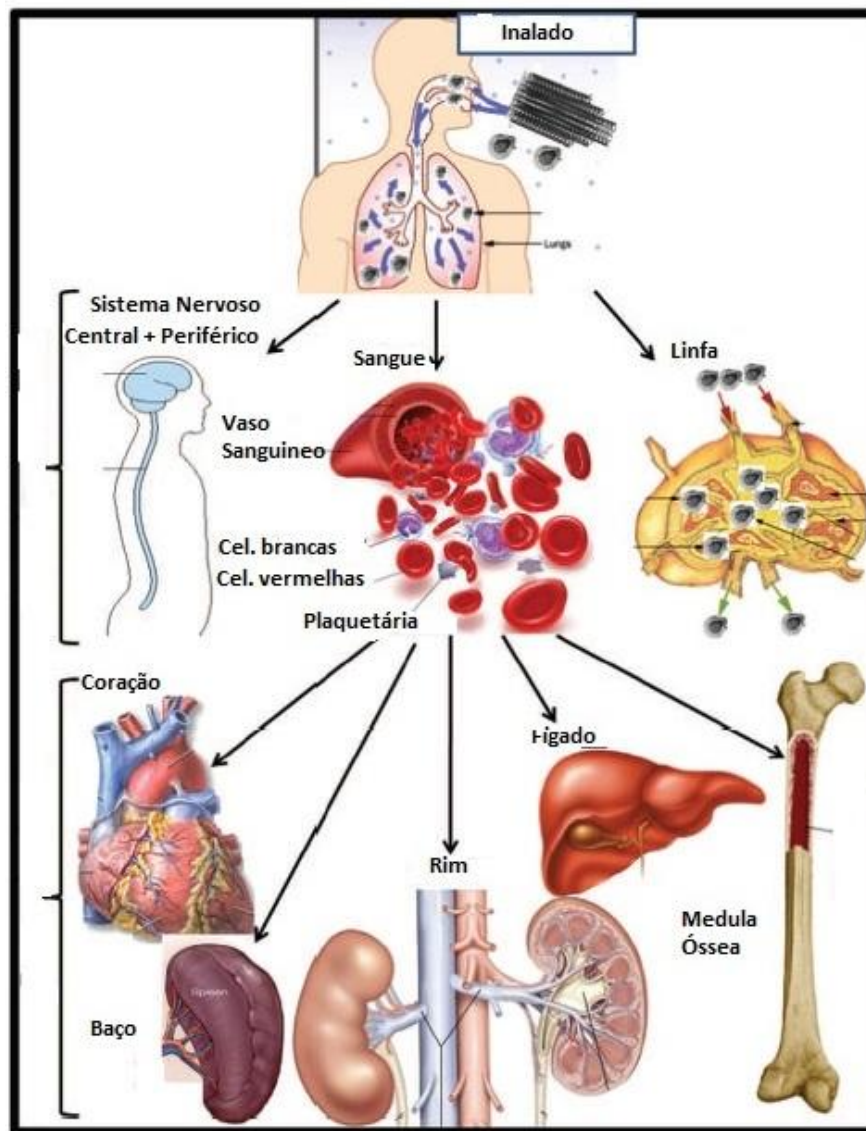
Na escala das nanopartículas, as propriedades físicas, químicas e até mesmo mecânicas diferem das propriedades do material de origem. Diante de um número cada vez maior de publicações, podemos dizer que Nanociência e Nanotecnologia constituem uma área emergente do conhecimento científico, apresentando um grande impacto na nossa sociedade, que se acredita incomparável a qualquer outro desenvolvimento tecnológico na história da humanidade até o presente momento. Por esse motivo, a importância de estudá-las para a geoquímica de carvões minerais e cinzas volantes (LQUES, 2014). Mesmo porque são poucos os estudos sobre carvão e seus sub-produtos que abordam a ocorrência e formação de nanopartículas apesar de que muitas das abordadas possuem elevado valor agregado como os fullerenos e nano-tubos de carbono (Kronbauer et al., 2013; Quispe et al., 2012; Ribeiro et al., 2010, 2013; Saikia et al., 2014).

Partículas ultrafinas e nanominerais estão presentes no ambiente devido a diferentes causas naturais e antrópicas (Oliveira et al., 2012a; Cerqueira et al., 2012). No entanto, as nanopartículas presentes na atmosfera, de vulcões, solos e até mesmo água, não apresentam tantos problemas quanto as que se formam a partir da combustão do carvão nas usinas termoelétricas (SILVA, et al. 2011). Existem fundamentalmente duas implicações que são as principais responsáveis pela variação nas propriedades de nanopartículas. A primeira está relacionada à fração de átomos de superfície. Dado que os átomos na superfície de uma nanopartícula têm menor número de átomos vizinhos coordenados no material estendido, isso implica que esses átomos de superfície possuem um número de coordenação menor. Com isso, tais átomos são menos estáveis termodinamicamente, apresentando elevada energia, e portanto são mais susceptíveis a formar ligações o que na combustão do carvão é importante para proporcionar a sorção de elementos mais voláteis como arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio, selênio (Kronbauer et al., 2013; Ribeiro et al., 2010, 2013). A segunda implicação é o efeito de confinamento quântico, que está diretamente relacionado com variações nas propriedades óticas e eletrônicas de uma nanopartícula. Este fenômeno pode ser explicado através de uma aproximação ao “modelo da partícula na caixa”, onde o tamanho da caixa é dado pelas dimensões das nanopartículas (Oliveira, 2005; Roduner, 2006).

Algumas pesquisas mais detalhadas sobre as propriedades e aplicações das nanopartículas somente são possíveis quando o material nanoestruturado apresenta tamanho, morfologia, cristalinidade e composição química bem definidas. Estes materiais precisam apresentar pelo menos uma dimensão em escala nanométrica, sendo que podemos citar como exemplos as nanopartículas (incluindo *quantum dots*), grafenos, nanofios, nanotubos, fulerenos, super-cristais (sistemas condensados construídos pelo arranjo tridimensional de unidades nanométricas), entre outros (DANIEL & ASTRUS, 2004).

Recentemente um interessante estudo sobre nanopartículas em carvões e seus subprodutos (Saikia et al. 2014), observou que as nanopartículas, entre 1-100 nm, provocam mais danos à saúde, do que partículas maiores, entre 100 – 1000 nm. Quanto menor a partícula, a probabilidade de entrar nas vias aéreas e chegar até os pulmões aumenta. Através deste, essas partículas espalham-se rapidamente para os sistemas, como Sistema Nervoso Central (SNC), Sistema Nervoso Periférico (SNP), Sistema Linfático e Sangue, conforme esquematizado na figura 3.

Figura 3: Simulação da distribuição de nanopartículas no corpo humano



Fonte: SILVA, et al. 2011

As nanopartículas, em geral, formadas durante a combustão do carvão mineral, por apresentarem uma elevada área superficial são termodinamicamente instáveis. Por tanto uma maneira que encontram durante a combustão, de minimizar essa energia, é justamente diminuindo a área superficial, ou seja, as partículas tendem a se aglomerar (Ribeiro et al., 2010; Kronbauer et al., 2013). Cabe destacar que, as nanopartículas formadas durante a combustão do carvão, atraem-se mutuamente, mesmo a longas distâncias, sendo mais um fator que favorece a condensação dessas partículas em grandes aglomerados.

Segundo, Oberdorster et al. 2005, dependendo do tamanho e da estrutura física das partículas nanométricas, elas se depositam em diferentes regiões do trato respiratório. Ainda, dependendo do material caracterizado nas cinzas volantes a propriedade patogênica pode resultar em diferentes efeitos.

É importante estudar a composição das nanopartículas, para reconhecer seus efeitos. Para tal, é necessário considerar quais os processos que podem influenciar no reconhecimento de tais elementos, como: estabilidade térmica, composição química, dentre outros.

1.3.4 Considerações toxicológicas dos principais elementos em estudo

Ao se obter a geoquímica do carvão e das cinzas volantes, alguns elementos serão identificados, e, portanto, suas características mais específicas serão estudadas na presente dissertação afim de embasar os posteriores estudos toxicológicos que serão desenvolvidos com o material em estudo.

Alguns elementos presentes nos carvões e seus sub-produtos, em pequenas proporções são de grande importância para pesquisas na área da saúde, entretanto, altas concentrações destes, podem se tornar um grande passivo ambiental (TSUTIYA, 2000). Alguns elementos como o cromo e cobre tem propriedades químicas diferentes e apresentam resultados toxicológicos semelhantes (KHANSARIA et al., 2005).

Os metais são, em geral definidos pelas propriedades físicas do elemento no estado sólido. Propriedades gerais dos metais incluem alta refletividade, elevada condutividade elétrica, alta condutividade térmica e maleabilidade e força mecânica. Uma característica toxicológica importante dos metais é que eles podem reagir em sistemas biológicos perdendo um ou mais elétrons para formar cátions (Klaassen e Watkins III).

Como espécies elementais, os metais não são biodegradáveis. Essa indestrutibilidade combinada com a bioacumulação contribui para grande preocupação com relação aos metais como agentes tóxicos. A solubilidade do material a ser estudado parece influenciar na toxicidade de muitos metais inalados, pois aumenta a biodisponibilidade do metal. No entanto a insolubilidade pode também ser um fator crítico para determinar a toxicidade, pois aumenta o tempo de retenção dentro dos pulmões (Klaassen e Watkins III).

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) são uma classe contaminante em áreas carboníferas. São formados por compostos orgânicos e tem dois ou mais anéis carbônicos condensados. Tem uma grande diversidade de efeitos tóxicos, dentre os principais, podemos citar os carcinogênicos (RIBEIRO, et al.,2013). Nestes hidrocarbonetos existe um grande acúmulo de metais devido à queima e ao beneficiamento de carvão (ZHANG et al.,2007).

Sendo uma das rochas mais complexas da natureza, dado que em algumas circunstâncias, o carvão mineral poderá apresentar alguns elementos geologicamente especiais em elevadas concentrações no mesmo, como por exemplo, o urânio. Com o aumento do uso de carvão no país estudado, cresce juntamente o impacto na saúde humana devido a exposição de oligoelementos potencialmente perigosos, liberadas nas cercanias da mineração de carvão, tornando uma grande preocupação a comunidade em geral (FINKELMAN., 2006). Em diversos estudos, vários países estabeleceram índices de padrões de qualidade de ar, com o intuito de moderar a utilização desta energia com altas concentrações de Cl, Pb, Hg, Cd, Se, Mn, Ni, Cu, Zn, F, Cr, Sb, Co, Mo, Be, V, Tl, Th, U, e Ag (REN et al., 1999). Serão abordados os principais elementos tóxicos em área de mineração carbonífera segundo estudos prévios (FINKELMAN, 2006). Neste contexto, descreve-se a seguir as principais propriedades e toxicologia dos elementos mais expressivos, em estudo, na presente dissertação.

O arsênio é utilizado como agente conservante em pesticidas. Também é encontrado em depósitos de enxofre, sendo abundantemente em resíduos que contenham pirita. O arsênio em conjunto com o hidrogênio forma a arsenamina (AsH_3) que é um elemento volátil e com efeitos potencialmente letais (GRAU, 2003). Atuais pesquisas epidemiológicas avaliaram a contaminação de arsênico na água, concluindo sobre os sérios riscos que a comunidade poderia sofrer com câncer de bexiga e pulmão devido a ingestão de água contaminada. (GIBB et al., 2010)

O contato humano com o boro se dá através da ingestão de alimentos como vegetais e frutas, água, ar e produtos de consumo, atingindo a cadeia alimentar. Este elemento apresenta toxicidade de restrição ambiental importante, limitando a produtividade das culturas em todo o mundo, podendo causar estresses abióticos (ARDIC et al., 2009). Entretanto, para o CONAMA, a ingestão de alimentos como peixe e carnes não aumentará os níveis de boro no organismo, não sendo um elemento acumulativo. Sendo assim, o boro não é representado como uma substância tóxica ou bioacumulativa (CONAMA, 2005).

O Berílio é de grande relevância para os estudos espaciais, pois é utilizado para fabricação de reatores nucleares, combustível para mísseis, como por exemplo, veículos e instrumentos óticos. Ao inalar em alta quantidade ($100 \mu g/m^3$), pode levar o indivíduo a morte, devido a inflamação do sistema respiratório ocasionando uma pneumonia aguda (GRAU, 2003). Segundo a Agência Internacional de Pesquisas Sobre o Câncer, é considerado um elemento cancerígeno (IARC).

Baseado em estudos anteriores, foi comprovado que o cádmio é um agente carcinogênico. A intoxicação por absorção gastrointestinal ou por inalação, segundo a Agência Internacional de Pesquisas Sobre o Câncer (IARC), causa complicações no sistema respiratório e renal. Este elemento ainda pode ocasionar o surgimento de tumores em vários órgãos, quando administrado em cobaias de laboratório (OLIVEIRA, 2012).

O chumbo é um composto muito insolúvel, devido a sua imobilidade, raramente poderia haver riscos de contaminação de Pb (OLIVEIRA, 2012). Entretanto, o seu excesso pode causar danos renais e no sistema nervoso central, pois o mesmo é encontrado em todos os tecidos (GRAU, 2003). Segundo, Oliveira 2007, a concentração de chumbo no sangue humano é uma indicação recente de absorção do metal.

Ao ligar às partículas do solo ou sedimento com as partículas de cobalto as plantas e animais passam a absorvê-lo e acumulá-lo. A ingestão de altas concentrações de cobalto tem como consequência vômitos, problemas de visão, de coração e de tireóide. Além do risco da radiação dos isótopos radiativos do cobalto, causando esterilidade, coma e morte. Esta radiação é usada para destruir tumores em pacientes com câncer (OLIVEIRA, 2007).

O cromo é encontrado em animais, solo, rochas e plantas principalmente na forma trivalente (Cr^{3+}). A exposição a este pode causar sintomas como: diarreia, choque cardiovascular, problema gastrointestinal e vômitos. A toxicidade pode ocorrer lentamente por exposição contínua a um composto em baixas concentrações. O elemento mais perigoso é o Cr hexavalente (Cr^{6+}), causando atrofia da mucosa nasal, problemas circulatórios, trato gastrointestinal, entre outros. Esse processo tóxico pode ser lento e levar meses para aparecer. Segundo Velma (2009), o material genético de animais pode ser afetado através de ligações cruzadas entre aminoácidos de proteínas do DNA, adutos Cr-DNA e adutos radical-DNA.

Segundo o Relatório Tóxico da Administração Regional do Centro de Portugal, a acumulação de cobre nos tecidos é a causa do distúrbio genético da doença de Wilson. Entre suas manifestações incluem cirrose, anemia hemolítica e alterações neurológicas. Quando o cobre age com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), leva a fragmentação do DNA, desestabilizando a cromatina (OSÓRIO, 2011).

O acúmulo de ferro produz alterações patológicas, tendo o fígado como o mais prejudicado, podendo causar principalmente cirrose. A dose letal média para o homem é estimada em 200-250mg/kg para concentrações superiores a 1.000 $\mu\text{g}/\text{dl}$, pode levar o indivíduo a óbito (SCHVARTSMAN, 1985). Este elemento pode atacar diretamente o intestino causando vômitos, diarreia e náuseas. Segundo Proudfoot 1986, o ferro também

causa problemas renais, cardiovascular, sistema nervoso central devido ao encapsulamento do ferro pelas células do sistema retículo endotelial.

Podem ocorrer efeitos nocivos do lítio no rim, nas glândulas tireóide e paratireóide, pele e malformações congênitas, gerando náusea, vômitos e dores abdominais (OERLINGHAUSEN et al., 2012). Os sintomas de toxicidade se dá através da incapacidade de coordenação motora, convulsões e, em casos mais graves envolvem o sistema nervoso central, incluindo confusão mental (RISTIC et al., 2012)

A toxicidade do manganês ataca principalmente o sistema nervoso central, afetando também sistema respiratório, cardíaco e reprodutor. Ocasiona também o manganismo, sintomas similares à doença de Parkinson, que produz efeito neuro psiquiátrico que é caracterizada por um comportamento compulsivo (YOSHIKAWA, 2003).

O níquel, segundo o Relatório Tóxico da Administração Regional do Centro de Portugal, é um elemento que pode levar a reações asmatiforme e sua maior toxicidade ocorre quando é combinado com monóxido de carbono, ocasionando cefaleias, cianose e pneumonia. É considerado elemento carcinogênico das vias respiratórias. De acordo com estudos anteriores, as concentrações se dão na atmosfera devido a queima de combustíveis fósseis como o carvão (GRAU, 2003).

Segundo Imura et. al. (2012), pesquisas em ratos de laboratório com intoxicação do vanádio, ocorreu a necrose e perda de células epiteliais da mucosa do intestino. Yamazaki 2004, constatou o acúmulo do elemento em órgãos, como rins, causando uma toxicidade a longo prazo, causando efeitos como vômitos e diarreias.

O zinco é classificado pela Environmental Protection Agency - USA (EPA) como não cancerígeno e em relação a muitos elementos metálicos, o zinco é relativamente inofensivo. Ao ser ingerido em altas doses, acima de 12 gramas em 48 horas, pode causar efeitos maléficos nos rins e fígado. Seus sintomas se caracterizam por diarreias, úlcera e ataca o sistema imunológico. Alguns estudos, contrariando a EPA, relatam que o zinco causa câncer de próstata (GRAU, 2003).

1.3.5 Carvão mineral versus estresse oxidativo e dano ao DNA

É conhecido que durante a trituração do carvão tanto no beneficiamento como antes de entrar nas caldeiras das termoelétricas, produzem-se enormes quantidades de material particulado. A inalação continua de partículas deste pó é uma importante fonte celular e não celular de espécies reativas do oxigênio (ERO) no pulmão, pelo que podem estar

significativamente envolvidas no dano de células alvo deste tecido, de outras linhagens celulares e de importantes macromoléculas como o DNA logo de se difundir e circular pela corrente sanguínea (Schins e Borm, 1999). Os alvos de ataque das ERO são macromoléculas como os lipídios (peroxidação lipídica), proteínas, carboidratos e ácidos nucléicos (DNA).

As ERO compreendem numerosos radicais, entre os quais estão os radicais hidroxílicos (OH^\cdot), superóxidos (O_2^\cdot), óxidos de nitrogênio (NO^\cdot , NO_2^\cdot) e radicais peroxílicos (ROO^\cdot), muitos dos quais induzem mutações pontuais e aberrações cromossômicas nas células, produzidas principalmente pela indução de alterações e modificações oxidativas. Tais mudanças podem incluir a indução de rompimentos de cadeia simples no DNA, modificação oxidativa do DNA, modificação de bases, mudanças nas sequências, ativação das quinases, ativação de proto-oncogenes e a inativação de genes supressores de tumores (Cooke et al., 2003).

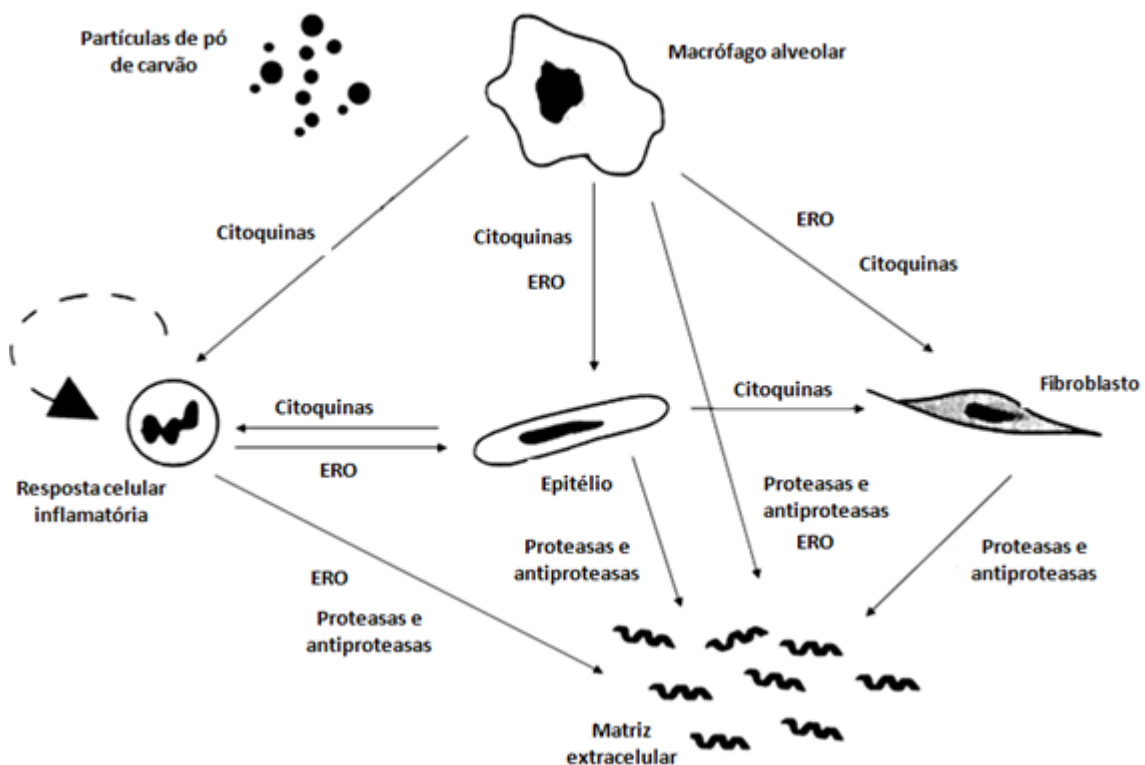


Figura X: Principais vias associadas com o desenvolvimento de doenças pulmonares induzidas pelo pó de carvão. Adaptado de Schins & Borm, (1999).

Estudos mostram que metais como ferro, cobre, cromo e vanádio são capazes de catalisar o início do ciclo redox dentro da célula (pela reação de Feton), gerando Espécies Reativas de Oxigênio (ERO) ou radicais livres, enquanto cádmio, mercúrio, níquel e chumbo,

reduzem o nível da glutatina e dos grupamentos – SH proteicos. Como consequência disto ocorrem peroxidação lipídica, danos no DNA e alterações na homeostase do cálcio e dos grupamentos sulfidríla (Stohs e Bagchi, 1995). Os macrófagos são outras fontes importantes de EROS em resposta dos metais pesados. Outros dados sugerem que íons de metais podem elevar a produção de Fator de Necrose Tumoral alfa e ativar a proteína quinase C, assim como introduzir a produção de proteínas de estresse e apoptose (Stohs e Bagchi, 1995). Desta maneira, alguns dos mecanismos associados com toxicidade dos metais são similares aos efeitos produzidos por muitos xenobióticos orgânicos. As diferenças específicas na toxicidade dos íons de metais podem estar relacionadas com as diferenças de solubilidade, absorção, transporte reatividade química e formação de compostos complexos dentro do organismo (Stohs e Bagchi, 1995).

Os fatores relacionados com a exposição incluem a dose, a via, a duração e a frequência de exposição. A exposição a metais podem, por sua vez reduzir a toxicidade, como em respostas relacionadas ao estresse oxidativo induzido por metais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras

As amostras foram coletadas em uma região no nordeste da Índia, no estado de Meghalaya. As coordenadas exatas do local da coleta são E 92°22'52" e N 25°10'16". Trata-se de uma área privativa com cerca de seis hectares e esta usina termelétrica, fornece energia há uma fábrica de cimento.

As amostras de carvão foram caracterizadas pelas suas propriedades físicas e químicas. As amostras das cinzas volantes foram coletadas a partir de um tubo de descarga da usina, que possui um precipitador eletrostático. A seguir as técnicas usadas para obtenção dos resultados serão apresentadas.

2.1.1 Análise Petrográfica

Tanto para as amostras de carvão, quanto para as cinzas volantes a petrografia foi realizada em partículas esféricas, lixadas e polidas para uma granulometria de 0,05 µm. Um microscópio de reflexão de luz Leitz Orthoplan equipado com uma 50-x reflected light oil-

immersion foi utilizado. A nomenclatura para a petrografia do carvão, que será utilizada é a recomendada por Taylor et. al (1998) e ICCP (1998, 2000), enquanto que a nomenclatura utilizada para as cinzas volantes, será a recomendada por Hower (2012).

2.1.2 Difração de raios-X (XRD)

Na difração de Raios-X é estudado a estrutura cristalina e molecular dos sólidos estruturados fixos. Atualmente, devido aos desenvolvimentos de uma grande quantidade de acessórios que podem ser agregados, tornou-se uma ferramenta relevante por parte da comunidade científica fazendo com que a DRX seja de grande utilidade. As avaliações de risco pelas emissões de nanopartículas das usinas indianas, onde é capaz de ser observada uma interação com outros elementos voláteis perigosos ao meio ambiente, torna esta técnica a mais indicada para análise. As amostras foram homogeneizadas, compactadas e centrifugadas, para se obter uma superfície uniforme para viabilidade de análise pela DRX (Oliveira et al., 2012a, 2012b). As amostras foram analisadas com um difratômetro Philips “PW1710”, Vertical “PW1820/00” com um intervalo de contagem a cada 3 segundos por etapa, usando o programa Match (©2003–2011 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany) para análise de semi-quantificação na Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigação e ao Desenvolvimento Tecnológico (RIAIDT), da Universidade de Santiago de Compostela – Espanha.

2.1.3 Microscopias

Através das análises de FE-SEM/EDS obtêm-se observações das superfícies dos minerais, através de imagens ampliadas com resolução em escala nanométrica (até 50nm), a pressão variável. Funciona basicamente com a incidência de um feixe eletrônico sobre uma amostra condutora, o feixe eletrônico fixa um ponto e 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, 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.

Todos os procedimentos de preparação e análises foram desenvolvidos nas dependências da Rede de Infraestruturas de Apoio á Investigação e ao Desenvolvimento Tecnológico (RIAIDT), da Universidade de Santiago de Compostela – Espanha, com um FE-SEM da Zeiss Model ULTRA com composição de carga e tal como publicado em anteriores estudos (SILVA et al., 2010a; SILVA et al, 2011a,b,c,d; OLIVEIRA et al., 2011a,b). Com

esse equipamento foi possível estudar especialmente as morfologias de nano-partículas de até 50nm com boa qualidade de resolução de imagem e obtenção da composição química aproximada mediante EDS (Silva e Boit, 2011).

Para partículas inferiores a 50nm foi necessário utilizar a HR-TEM/EDS, (JEOL, modelo 2010P de 200 keV) e fonte de iluminação, com feixe eletrônico que é dirigido e focalizado mediante lentes eletromagnéticas. A realização deste processo é no interior de uma coluna, em condições de alto vácuo, de modo que os elétrons acelerados sigam trajetórias retas, salvo que se inter-relacionam com os átomos presentes na amostra. No choque dos elétrons com os átomos da amostra faz com que estes percam velocidade e variem a sua trajetória. Os elétrons que não chocam com a amostra projetam-se sobre uma tela fluorescente. Quando se forma a imagem, as áreas que mais desviam os elétrons apareceram mais escuras (seja por solapamento de partículas ou por elementos de elevado peso molecular), comparadas com as que desviam menos (estando bem dispersadas e caso não contenham elementos atômicos pesados). No emprego desta analítica, visou-se estudar nanominerais e nanoestruturas de até 0,1nm devido a elevada importância ambiental e para a saúde humana, podendo assim, diagnosticar um melhor panorama dos impactos ambientais gerados por elementos perigosos (Cerqueira et al. de 2012, 2011).

Foi utilizado uma grade de Au no HR-TEM para acompanhar as mudanças de Mo e Cu, Sulfatos e Sulfuretos e partículas ultrafinas. Análises sobre a cristalinidade e simetria dos nano-minerais e elementos voláteis perigosos foi obtida através de difração de elétrons padrões em uma área selecionada (selected área electron diffraction - SAED) ou difração de micro modo (microbeam diffraction - MBD), de modo que os espaçamentos foram comparados com o International Centre for Diffraction Data (ICDD) inorganic compound powder diffraction file (PDF). Com isso é possível identificar as fases cristalinas.

Estas análises foram realizadas tanto no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, desde que retiradas às frações magnéticas, as quais foram desdobradas no Centro de Apoio Científico e Tecnológico á Investigación- CACTI da Universidad de Vigo.

2.1.4 Espectrometria Mössbauer

Por ser uma técnica nuclear não-destrutiva, estudos científicos estão utilizando a Espectrometria Mössbauer, na investigação das propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas de diferentes minerais presentes em carvões de diversos países (Silva et al., 2010a; Silva et al., 2011c). Trata-se de uma poderosa ferramenta de caracterização de materiais, particularmente magnéticos, ligas metálicas e minerais contendo ferro. Nesta dissertação as

amostras de carvão e de cinzas foram analisadas em temperatura ambiente, através de procedimentos descritos pela literatura especializada. (Foreesten et. al, 2009; Waanders et al.,2009).

Os espectros foram feitos com o auxílio de um espectrômetro de Mössbauer Halder, capaz de operar em modo de aceleração constante convencional usando um contador proporcional preenchido com gás Xe a 2 atm. As amostras foram colocadas entre as placas de Perspex e depois irradiadas com raios γ a partir de um 50 mCi ^{57}Co (Rh) fonte radioativa para se obter um espectro Mössbauer à temperatura ambiente. Os dados foram recolhidos em um analisador de multi-canal para a obtenção de um espectro de taxa de contagem contra velocidade fonte. Por mínimos quadrados sobreposição de formas de linha, deslocamentos isoméricos lorentzianas, dividindo quadripolar, e / ou de campo magnético hiperfina de cada componente foi determinada com referência ao centróide do espectro de uma folha de ferro- α padrão, à temperatura ambiente. A quantidade de cada constituinte presente foi determinada a partir das áreas sob os picos relevantes e comparados com os resultados de literatura (Silva et al. 2012a, 2012b).

REFERÊNCIAS

- ANEEL. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/08-carvao%282%29.pdf>. Acesso dia 28 de setembro de 2013.
- 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.
- ARAÚJO, Luís Paulo de Oliveira. 2011. **CARVÃO MINERAL**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=2263>.
- ARDIC, M.et. al. The effects of boron toxicity on root antioxidant systems of two chickpea (*Cicer arietinum* L.) cultivars. **Plant Soil**. v. 314:99–108, 2009.
- CERQUEIRA B. et al. Effects of vegetation on chemical and mineralogical characteristics of soils developed on a decantation bank from a copper mine. **Science of the Total Environment**., v. 421, p. 220-229, 2012.
- CERQUEIRA B. et al. Time of flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: a preliminary study of the distribution of Cu²⁺and Cu²⁺/Pb²⁺ on a Bt horizon surfaces. **J Hazard Mater.**, v. 195, p. 422-31, 2011.
- CHAKRAVARTY, S. **Development planning: the Indian experience**. Oxford: Claredon Press, 1987.
- CHIKKATUR, Ananth P. **A Resource and Technology Assessment of Coal Utilization in India** Coal Initiative Reports Kennedy School of Government,Harvard University Cambridge, October 2008.
- CIGANA, Caio. **Novos Lances para um Tesouro Gaúcho**. Zero-Hora.Porto Alegre, 25 de agosto de 2013, Caderno Dinheiro. Página 04 – 05.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, disponível em: http://novo.mp.ro.gov.br/c/document_library/get_file?uuid=36ba5026-f7d8-4381-b984-3f6915382973&groupId=561198. Acesso dia 10 de outubro de 2013.
- Cooke M.S, Evans M.D, Dizdaroglu M., Lunec J. Oxidative DNA damage: mechanisms, mutation, and disease *FASEB J*. 10:1195-214, 2003.
- Cutruneo, C.M.N.L.; Oliveira, M.L.S.; Ward, C.R.; Hower, J.C.; de Brum, I.A.S.; Sampaio, C.H.; Kautzmann, R.M.; Taffarel, S.R.; Teixeira, E.C.; Silva, L.F.O. A mineralogical and geochemical study of three Brazilian coal cleaning rejects: Demonstration of electron beam applications. *International Journal of Coal Geology*, v. 130, p. 33-52, 2014.
- DANIEL, M-C., ASTRUS, D., Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis and

nanotechnology, *Chemical Reviews*, v. 104, p. 293-346, 2004.

Dias, C.L.; Oliveira, M.L.S.; Hower, J.C.; Taffarel, S.R.; Kautzmann, R.M.; Silva, L.F.O. Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 122, p. 50-60, 2014.

FINKELMAN RB. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: Levels of confidence. **Fuel Proc Tech.** v.39, p. 21-34, 2006.

GIBB, H., et. al. Utility of Recent Studies to Assess the National Research Council 2001 Estimates of Cancer Risk from Ingested Arsenic. **Environmental Health Perspectives.** March; v. 119(3): 284–290, 2011.

GRAY, S, Woolf AD. **Citrus aurantium used for weight loss by an adolescent with anorexia nervosa.** *J Adolesc Health* 2005; 37: 415-416

GRAU, Maria Dolores Moreno. Toxicología Ambiental: Evaluación de riesgo para salud humana. Ed McGraw-Hill/Teramericana de España, S. A. U. v.1., p 199 – 220. 2003.

GUHA, Ramachndra. **India After Gandhi.** Nova York: Harper Perennial, 2008

HECK, Felipe Rossetti. **AS MUDANÇAS ESTRUTURAIS DA INDÚSTRIA MUNDIAL DO CARVÃO: 1990 – 2007.** Monografia de Bacharelado, UFRJ, 2008.

IARC. Disponível em: <http://www.iarc.fr/en/publications/index.php>. Acesso em 22 de setembro de 2013.

IMURA, H. Vanadium Toxicity in Mice : Possible Impairment of Lipid Metabolism and Mucosal Epithelial Cell Necrosis in the Small Intestine. **Toxicol Pathol** published online 6 December 2012.

KILSBY, RACHAEL et al. **Investigation of Child Trafficking in the Coal Mines of Jaintia Hills District, Meghalaya India.** 2010.

KHANSARI, E. F.; et. al. Heavy metals content of canned tuna fish. **Food Chemistry.** V. 93, p. 293 – 296. 2005.

Klaassen, C.D & Watkins III. Fundamentos em toxicologia de Casarett e Doull. 2 ed. Mc Graw Hill, 2012.

Kronbauer, M.A.; Izquierdo, M.; Dai, S.; Waanders, F.B.; Wagner, N.J.; Mastalerz, M.; Hower, J.C.; Oliveira, M.L.S.; Taffarel, S.R.; Bizani, D.; Silva, L.F.O. Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: A synoptic view. *Science of the Total Environment*, v. 456-457, p. 95-103, 2013.

Laboratório de Química do Estado Sólido. Disponível em : http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_responde/lqes_responde_nanoparticula.html. Acesso em 13 de outubro, 2014.

LEVANDOWSKI, J.H., **Petrologia e geoquímica das camadas de carvão e sua relação com gás natural determinado no poço CBM 001-ST-RS, Bacia do Paraná.** 2009. Porto Alegre: UFRGS, 81f. 2009.

OBERDORSTER, G., OBERDORSTER, E, OBERDORSTER , J. **Nanotoxicology: an emerging discipline volving from studies of ultrafine particles.** Environ Health Perspect 2005;113:823–39.

OERLINGHAUSEN, B. M. Commentary on a recent review of lithium toxicity: what are its implications for clinical practice? **BMC Medicine.** V 10:p 132, 2012.

OLIVEIRA, Marcos Leandro Silva. Tese de Doutorado. Universidade de Santiago de Compostela. **Caracterização Geoquímica do Carvão utilizado na Central Termelétrica de Santa Catarina – Brasil, e seus possíveis impactos ambientais.** 2012.

OLIVEIRA MLS. et al. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. **Science of the Total Environment,** v. 430, p. 34-47, 2012a.

OLIVEIRA MLS. et al. Mineralogy and Leaching Characteristics of Beneficiated Coal Products from Santa Catarina, Brazil. **International Journal of Coal Geology.** v. 94, p. 314-325, 2012b.

OLIVEIRA, M., M., Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: Síntese, caracterização e propriedades. Tese de Doutorado, Universidade federal do Paraná, 2005.

OSÓRIO, FLÁVIO HENRIQUE TINCANI. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. **Avaliação da Qualidade da Água do Rio Tubarão Através de Biomarcadores.** 2011.

PROUDFOOT, A. T. et al. **Paraquat poisoning: significance of plasma-paraquat concentrations.** Lancet, v. 314, n. 8138, p. 330-2, 1986.

Quispe, D.; Pérez-López, R.; Silva, L.F.O.; Nieto, J.M. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel*, v. 94, p. 495-503, 2012.

Relatório Tóxico da Administração Regional do Centro de Portugal. Disponível em: <http://www.arscentro.min-saude.pt/Paginas/inicio.aspx>. Acesso em 28 de agosto de 2014.

Ribeiro, J.; DaBoit, K.; Flores, D.; Ward, C.R.; Silva, L.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.

Ribeiro, J.; Taffarel, S. R.; Sampaio, C. H.; Flores, D.; Silva, L.F.O. Mineral speciation and fate of some hazardous contaminants in coal waste pile from anthracite mining in Portugal. *International Journal of Coal Geology*, v. 109-110, p. 15-23, 2013.

RIBEIRO, Joana, et al. **Influence of the anthracite properties in the degree of graphitization attained after head treatment.** Rio de Janeiro. Carbon 2013.

RISTIC, N et. al., **Cadmium toxicity related to cysteine metabolism and glutathione levels in tissues.** *Comparative Biochemistry Physiology*. Parc C, New York, v. 142, p. 128-35, 2006.

RODUNER, E., Size matters: why nanomaterials are different, *Chemical Society Reviews*, v. 35, p. 583-592, 2006

ROHR, Paula. Tese de Doutorado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Avaliação do Risco Ocupacional de Trabalhadores em Minas de Carvão de Candiota (RS) – Porto Alegre – Brasil.** 2012.

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

Saikia, B.K.; Ward, C. R.; Oliveira, M.L.S.; Hower, J.C.; Braga, M.; Silva, L.F. Geochemistry and nano-mineralogy of two medium-sulfur Northeast Indian coals. *International Journal of Coal Geology*, v. 122, p. 1, 2014.

SAIKIA, Binoy K.; Dutta, Arju M.; Saikia, Lakshi; Ahmed, Shahid; Baruah, Bimala P.; **Ultrasonic assisted cleaning of high sulphur Indian coals in water and mixed alkali.** *Fuel Processing Technology* 123 (2014) 107–113.

SCHVARTSMAN, S. *Intoxicações Agudas.* 3ªEd. São Paulo: Sarvier, 1985 p. 241-248.

SILVA LFO. Brazilian Coal Mining Residues and Sulphide Oxidation by Fenton's Reaction: an accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. **Journal of Hazardous Materials.** v. 186, p. 516-525, 2011a.

SILVA LFO, WOLLENSCHLAGER M, OLIVEIRA MLS. A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region, Brazil. **Environ Geochem Health.** v. 33, p. 55-65, 2011b.

SILVA LFO. et al. Leaching of potential hazardous elements of Coal Cleaning Rejects. **Environmental Monitoring and Assessment. Environmental Monitoring and Assessment.** v. 175. p. 109-126, 2011c.

SILVA LFO. et al. Coal Cleaning Residues and Fe-minerals Implications. **Environ Monit Assessm.** v. 172, p. 367-78, 2011d.

SILVA LFO, Boit KM. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottomash: implications for human health effects. *Environ Monit Assess (Print)* 2011;174:187–97.

Singh, N. P., McCoy, M. T., Tice, R. R. and Schneider, E. L. A simple technique for quantitation of low levels of DNA damage in individual cells. *Exp. Cell Res.*, 175 184–191, 1988.

Stohs, S.J., and Bagchi, D. Oxidative mechanism in the toxicity of metal ions. *Free Radic. Biol. Med* 18, 321-336, 1995.

TSUTIYA, M. T. Metais pesados: o principal fator limitante para o uso agrícola de biossólidos das estações de tratamento de esgoto. In: **20 Congresso Brasileiro de 73 Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999, Rio de Janeiro. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.** Rio de Janeiro: ABES, 1999.

VELMA, V. et al. Ecotoxicology of hexavalent chromium in freshwater fish: a critical review. **Rev. Environ. Health.** V. 24, p. 129-145. 2009.

YAMAZAKI, R. K. Dissertação de Mestrado: Redução da glicemia em ratos diabéticos tratados com sais de vanádio peroxidados: Identificação de proteínas intracelulares envolvidas no mecanismo de ação em músculo sóleo. **Universidade Federal do Paraná.** 2004.

YOSHIKAWA, M. **Hypoglycemic, Gastric Emptying Inhibitory, and Gastroprotective Principles and New Oleanane-Type Triterpene Oligoglycosides, Calendasaponins A, B, C, and D, from Egyptian Calendula officinalis.** *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 49, n. 7, 2003, p. 863 – 870.

ZHANG, C, et. al., **Mesenchymal Stem Cell- Mediated Functional Tooth Regeneration in Swine.** *PLoS ONE* 2006;1(79):1-8

CAPÍTULO II

RESULTADOS NA FORMA
DE ARTIGO APRESENTADO



Nano-mineralogical investigation of coal and fly ashes from coal-based captive power plant (India): An introduction of occupational health hazards



Marcos L.S. Oliveira^{a,b}, Fabiane Marostega^a, Silvio R. Taffarel^a, Binoy K. Saikia^c, Frans B. Waanders^d, Kátia DaBoit^e, Bimala P. Baruah^c, Luis F.O. Silva^{a,e,*}

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

^b Development Department of Touristic Opportunities, Catarinense Institute of Environmental Research and Human Development – IPADHC, Capivari de Baixo, Santa Catarina, Brazil

^c Coal Chemistry Division, CSIR-North East Institute of Science & Technology, Jorhat 785006, India

^d School of Chemical and Minerals Engineering, North West University (Potchefstroom campus), Potchefstroom 2531, South Africa

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

HIGHLIGHTS

- We research changes in the level of ultrafine and nanoparticles about coal-ash quality.
- Increasing dates will increase human health quality in this Indian coal area.
- Welfare effects depend on ex-ante or ex-post assumptions about quality information.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 July 2013

Received in revised form 21 August 2013

Accepted 13 September 2013

Available online xxxx

Editor: P. Kassomenos

Keywords:

Indian coal ashes

Nano-mineralogy

ABSTRACT

Coal derived nano-particles has been received much concern recently around the world for their adverse effects on human health and the environment during their utilization. In this investigation the mineral matter present in some industrially important Indian coals and their ash samples are addressed. Coal and fly ash samples from the coal-based captive power plant in Meghalaya (India) were collected for different characterization and nano-mineralogy studies. An integrated application of advanced characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), High Resolution-Transmission Electron microscopy (HR-TEM)/(Energy Dispersive Spectroscopy) EDS/(selected-area diffraction pattern) SAED, Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)/EDS analysis, and Mössbauer spectroscopy were used to know their extent of risks to the human health when present in coal and fly ash. The study has revealed that the coals contain mainly clay minerals, whilst glass fragments, spinel, quartz, and other minerals in lesser quantities were found to be present in the coal fly ash. Fly ash carbons were

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

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

present as chars. Indian coal fly ash also found to contain nanominerals and ultrafine particles. The coal-fired power plants are observed to be the largest anthropogenic source of Hg emitted to the atmosphere and expected to increase its production in near future years. The Multi Walled Carbon Nano-Tubes (MWCNTs) are detected in our fly ashes, which contains residual carbonaceous matter responsible for the Hg capture/encapsulation. This detailed investigation on the inter-relationship between the minerals present in the samples and their ash components will also be useful for fulfilling the clean coal technology principles.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Currently, India has about 10% of the world's coal reserves. At the Rate of production, India has enough coal for the next 200 years (Saikia and Ninomiya, 2011). The Palaeocene coals from the Northeast India region (Meghalaya) are the best non-coking coal reserves in the country with <20% mineral matter present. Faced with limited power resources in the Meghalaya State, Meghalaya Power Limited (MPL) has set up a coal-based captive power plant, located at Lumshnong, 125 km from the Shillong, capital of Meghalaya, India (the project site is located at coordinates: E 92°22'52" and N 25°10'16"). The project is on a private land, covering a total area of approximately 6 ha. The area comprises of an operational area, green-belt area and open area designated for different purposes. The thermal power plant consists of one travelling grate boiler and one condensing steam turbine of nominal capacity of 8 MW (gross). The plant generally supplies power to a cement plant and, at present, about 6–8 metric tons of fly ash/day are produced in this coal-based thermal power plant.

1.1. Coal fly ash and health hazards

The utilization of coal fly ash (CFA) is in increasing order used for concrete production, as a substitute material for Portland cement and sand; waste stabilization and solidification; cement clinker production; as a substitute material for clay; as aggregate substitute material (e.g. for brick production); mineral filler in asphaltic concrete; and agricultural uses, such as soil amendment, fertilizer, cattle feeders, and soil stabilization in stock feed yards. A number of engineering and environmental benefits are also accrued by replacing conventional building materials. The CFAs have so far been considered as by-product or as an industrial waste; however, it has other potential markets like blended cement or concrete. In new or combined processes high grade and expensive materials for multiple specialized applications can be manufacture. Thus, information and new ideas on the mineralogy of the coal ash up to a nano-level will surely benefit the innovative utilization, handling, storage, and disposal. Coal and CFAs contain trace concentrations of hazardous volatile elements (HVEs) and other substances that are known to be detrimental to, when present in sufficient quantities (Silva et al., 2009a, 2009b). The coal contains environmental toxins in significant amounts, depending upon the coal forming environment and some of the elements observed include As, Ba, Be, B, Cd, Cr, Co, Cu, F, Pb, Mn, Ni, Se, Sr, Th, V, and Zn (MCCRM, 2006). The presence of mineral matter in the Indian pulverized coal may diversely affect the behaviour of the emitted particles during combustion and could also influence the level of un-burnt carbon in ash experienced in power plants (Saikia and Ninomiya, 2011). Coal-derived nano-particles have been known to have adverse effects on human health and the environment (Zhao et al., 2006; Hower et al., 2008; Silva et al., 2011a) and mainly originate from the heterogeneous nature of the mineral matter present in CFAs and are formed by complex physical and chemical processes, involving vaporization, condensation, melting, fragmentation, and coalescence (Takuwa et al., 2006). Approximately 10% of the mass of coal burned in Northeast India consists of un-burnable mineral materials that becomes ash, with a resultant 10 times increase in concentration of most trace elements in the coal ash (Saikia and Ninomiya, 2011). The fly ash is one of the residues generated in combustion, and comprises

of fine particles that are transported with the flue gases into the environment. In an industrial context, CFAs usually refers to ash produced during combustion of coal and is generally captured by electrostatic precipitators or other particle filtration equipment, before the flue gases reach the stacks of coal-fired power plants. Depending upon the source and composition of the coal being burned, the components of CFAs vary considerably, but all CFAs include substantial amounts of SiO₂ (both amorphous and crystalline) and Al₂O₃, with lesser amounts of CaO. The CFA studied in this investigation is mainly used locally for cement and brick making. Therefore, a more detailed study on the mineralogy of the CFAs is required to determine possible useful applications and risks of exposure, particularly re-suspension of ultrafine/nano-particles to the environment. Though the volatility of trace elements (TEs) during pyrolysis and their mode of occurrence in north-east Indian coals have been reported (Khare and Baruah, 2010), the combined SEM-TEM-EDS study for identification of nano-minerals has not been done for these coals.

A number of investigations have been conducted on characterization of coal-derived particles (Chen et al., 2005a, 2005b, 2004; Casuccio et al., 2004). However, much less is known about the occupational health effects from coal utilization (Guidotti, 1979). India's coal-fired plants emit more than 110,000 tons of particulate matter, 4.3 million tons of SO₂, and 1.2 million tons of NO_x per year. The pollution intensity of Indian power plants (i.e., grams of pollutant per kWh) also depends on the ash and sulphur content of the coal burned. The high ash content of Indian coal may lead to high PM emissions. Measuring the health effects of air pollution emissions requires estimating the impact of emissions on ambient air quality and using dose–response functions to relate population-weighted changes in concentrations to health endpoints. Cropper et al. presented the statistics for the distribution of deaths attributable to directly emitted PM_{2.5}, SO₂ and NO_x from the power plants, in which approximately 500 deaths are associated with their exposures (Cropper et al., 2012). Coal ash is a toxic threat to our health and environment. Nano-particles including ultrafine particles are thought to induce more severe health impacts than larger particles. Thus, the investigation of coal minerals in their nano-levels is utmost essential to predict and improve their hazards to human health (DunXi et al., 2009).

2. Experimental section

Indian coal belongs to two geological formations, i.e., Gondwana and Tertiary (Behera, 1991; Chandra et al., 1997; Das Gupta, 1999). Coals found in these two geological formations show contrasting characters, may be due to their environment of deposition. Meghalaya coals belong to the Tertiary sequence of NE India. The coals used in Meghalaya Power Limited plant are from Bapung (latitude 25023'–25028' N; longitude 92018'–92028' E) and Sutunga (latitude 25020'–25022' N; longitude 92026'30"–92026'32" E) Coalfields, Jaintia Hills, Meghalaya (India). These are high-sulphur tertiary coals and have lower ash content than the other good quality coals of the country and their calorific value exceeds some of the best grade coal, but the problematic aspect is their high sulphur content. The microhardness of vitrinite of the Bapung coal-field measured on perpendicular to bedding plane varies from 20.2 to 27.6 and hardness increases towards bottom seam which indicates coal is harder towards the bottom seam. The vitrinites is of low rank

as imprint of the diagonal cross is discernible frequently under the microscope. Additionally, the Meghalaya coals are abnormal in nature and the causes of abnormality may be weathering and oxidation triggered by marine environmental effect. In addition the workable coal seams of the Jaintia Hills are located at Jarain, 16 km south of Jowai, Bapung, 11 km east of Jowai, Sutunga, 24 km east-south-east of Jowai, and Lakadong, 16 km north-east of Jaintiapur. Meghalaya in NE India, has limited reserves of about 640 million tons of coal, of which Garo Hills alone has a share of 360 million tons. The annual production is about 35 lakh tons and the coal is mostly of the sub-bituminous type.

The climate of the study site is monsoonic. The rainy season occurs during mid-May to September and about 80% of the total annual rainfall occurs during this period. October and November is the transition period (autumn) between rainy and winter seasons. The period between December and February is characterized by cold and dry weather conditions. The summer season i.e., March to mid-May is the warm period. The annual rainfall ranges from 379 cm to 791 cm with an average of 585 cm per year.

The coal samples were characterized for their physical and chemical properties using standard procedures (ASTM, 1991, 1996) (see Table 1). The power plant is equipped with an Electrostatic Precipitator (ESP) and the CFA samples in this study were collected from the travelling gate discharge chute.

The petrological studies for both the coal and fly ash samples were conducted on particulate pellets, ground and polished to a final 0.05- μm finish. Reflected light microscopy with a Leitz Orthoplan microscope, using a 50-x reflected-light oil-immersion objective yielded the petrographic information of the samples. The coal petrographic nomenclature reported here, followed the established procedures as reported in Taylor et al. (1998) (Taylor et al., 1998) and ICCP (1998, 2001) (ICCP, 1998, 2001), whereas for CFA, nomenclature, as reported by Hower (2012) (Hower, 2012), was followed.

Coal and CFAs were analysed for their basic chemistry (proximate and ultimate analyses, as appropriate), major oxides, and a suite of minor and trace elements were analysed at the University of Kentucky Centre for Applied Energy Research, following the ASTM, 1991 standards (ASTM, 1991) (Table 1).

Risk assessments of anthropogenic emissions of ultrafine/nano-particles and nano-minerals from Indian coal power plants require appropriate analytical methods to monitor the processes taking place and to be able to observe their interactions with other materials and hazardous volatile elements in the environment. For this reason, the major crystalline mineralogy of ashes was evaluated by X-ray powder diffraction (XRD) at the Unidade de Raios X – RIAIDT of University of Santiago de Compostela (Spain). The CFAs were homogenized and compacted on the sample holder to obtain a uniform surface, required

for this technique (Oliveira et al., 2012a, 2012b). The sample was spun during the data collection in order to get the best peak profile and to minimize the preferred orientation effect. The samples were analysed with a Philips powder diffractometer fitted with a Philips “PW1710” control unit, Vertical Philips “PW1820/00” goniometer and FR590 EnrafNonius generator. The instrument was equipped with a graphite diffracted-beam monochromator and Cu-K α radiation source $\lambda(\text{K}\alpha_1) = 1.5406 \text{ \AA}$, operating at 40 kV and 30 mA. The XRD pattern has been collected by measuring the scintillation response to Cu K α radiation versus the 2θ value over a 2θ range of 2–65, with a step size of 0.02° and counting time of 3 s per step. The semi-quantification of the individual crystalline phase (minerals) in each sample was determined using the program Match! (©2003–2011 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany).

For the electron beam methods, a FE-SEM (Zeiss Model ULTRA plus with charge compensation) and HR-TEM (200-keV JEOL-2010F; equipped with a scanning-STEM unit) was used to characterize the extent of sintering and/or agglomeration in the coal ash containing the ultrafine, nano-particles, and nano-minerals to be able to identify the presence of high hazardous elements (Cerqueira et al., 2012, 2011). The HR-TEM and FE-SEM with EDS capabilities provide a view of the nano-particle morphology to allow the estimation of the sample composition (Silva and Boit, 2011). An Au-grid in the HR-TEM was utilized in order to track changes in the Mo and Cu contents caused by Mo-Cu-rich nano-minerals (e.g. Fe-oxides, sulphates, and sulphides) and ultra-fine particles. Information about the crystallinity and symmetry of the nano-minerals and hazardous volatile elements (HVEs) of ultrafine/nano-particles nature was obtained by utilizing a microbeam diffraction mode (MBD), selected-area diffraction pattern (SAED), and fast Fourier transformation (FFT) of the HR-TEM images. The d -spacing obtained were compared with the International Centre for Diffraction Data sheets (ICDD, 2011) (ICDD, 2011) for the inorganic compound powder diffraction file (PDF) database to identify the crystalline phases. The detection limit of the EDS (coupled with FE-SEM and HR-TEM) analyses is $\sim 1 \text{ wt.}\%$, making it useful method for characterization of major elements ($> 1\%$) in the detected individual ultrafine particles only (Silva et al., 2011d). It was not used for analysis of trace elements in the samples.

The coal and CFAs samples were analysed at room temperature using transmission Mössbauer spectroscopy with procedures reported by Waanders et al. (2009) (Waanders et al., 2009). In this procedure, only the Fe-components can be identified and the presence of a particular mineral is reported in terms of the relative abundances of each mineral in each sample. The Mössbauer spectra were obtained with the aid of a Halder Mössbauer spectrometer, operating in conventional constant acceleration mode, using a proportional counter filled with Xe-

Table 1
Physico-chemical characteristics of coal and CFA (wt.%).

Samples (wt.%)	Ash	Moisture	VM	FC	C	H	N	S _{total}	O								
Bapung coal	5.56	1.93	47.55	45	71.7	5.68	0.16	4.93	12.01								
Sutnga coal	6.89	2.72	43.27	47.1	73	5.15	0.21	5.14	9.65								
Nagaon fly ash	65.39	1.9	–	–	26.7	0.81	<0.1	0.94	6.19								
Shyam Century ash	82.16	1.49	–	–	12.4	0.52	<0.1	0.46	4.51								
Samples (wt.%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃							
Bapung coal	50.33	38.94	8.41	0.54	0.31	0.06	0.5	0.13	1.74	0.14							
Sutnga coal	39.22	22.36	32.18	1.19	0.44	0.27	0.91	0.04	2.95	1.13							
Nagaon fly ash	60.15	23.89	11.63	0.88	0.83	0.41	1.82	0.05	1.31	0.54							
Shyam century ash	52.74	33.43	10.67	0.61	0.32	0.05	0.62	0.07	2.07	0.09							
Samples (ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Zr	No	Cd	Sb	Ba	Pb	Hg*
Bapung coal	398	117	147	32	74	168	185	95	75	265	<1	77	1	<1	312	93	0.36
Sutnga coal	742	158	258	91	76	68	199	172	1	178	<1	<1	1	9	574	44	0.15
Nagaon fly ash	343	172	232	41	146	65	152	43	80	540	7	40	1	2	555	54	0.29
Shyam century ash	471	129	381	39	77	80	189	49	86	375	<1	56	1	2	449	61	0.99

* Whole coal basis.

gas to 2 atm and a 50 mCi⁵⁷Co (Rh) radioactive source to obtain a room temperature Mössbauer spectrum. The finely ground samples were placed between Perspex plates for the experimental procedure. The data was collected in a multi-channel analyser (MCA) to obtain a spectrum of count rate against source velocity. A least-squares fitting program was used and by superimposing Lorentzian line shapes, the isomer shifts, quadrupole splitting, and/or hyperfine magnetic field of each constituent was determined with reference to the centroid of the spectrum of a standard α -iron foil at room temperature. The amount of each constituent present was determined from the areas under the relevant peaks and compared with results from literatures (Silva et al., 2012a, 2012b).

3. Results and discussion

3.1. Petrology of the coal and coal fly ash samples

The high volatile bituminous coals, Bapung (C) and Sutunga (B), were found to be dominated by collotelinite and other vitrinite-group macerals, with relatively abundant fusinite and semifusinite among the inertinite-group macerals. Clay was the most abundant mineral in both coals (Table S2). The most abundant constituent in both the CFA samples was found to be glass (See, Table S3, Supporting data), with partially-vitrified rock fragments (Fig. 1A), spinel (Fig. 1B), and quartz while other minerals (Fig. 1C) present were found in lesser quantities. Fly ash carbons were present as chars (Fig. 2A), possibly from the incomplete combustion of the low-rank coals, identified as isotropic coke (Fig. 2B), inertinite (Fig. 2B–D), and anisotropic coke (Fig. 2E). The isotropic and anisotropic cokes represent the melting of vitrinite and re-polymerization of the thermoplastic melt, a carbon form typical of the combustion of bituminous coals.

3.2. Chemistry of the coal and coal fly ash (CFA)

In general, the coal and CFAs studied were dominated by the presence of SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃ (Table 1). The very high C concentrations

in the fly ash samples indicate the incomplete and poor combustion of the coals in the power plant. Furthermore the production of Fe was also observed to be high in the power plant, which is also evident from the higher amounts of spinel (impure magnetite) in the CFAs of the plant (See Table S3, supporting data). The concentration of As, Hg, V and others hazardous elements were seen to be high in both the CFA samples, indicating their possible release during combustion. Arsenic was found to have decreased to 43 and 49 ppm respectively in the CFA samples from the two coals investigated. Mercury on the other hand increased, consistent with observations in other reports (Kostova et al., 2011). More or less distinct trends can also be seen for other HVEs (e.g. Cd, V, Ni, Mo, Co, Zn and Pb). Thus, in the present study an understanding of the content, modes of occurrence, origin, and the mechanisms that may affect the transfer of Hg and other HVEs from the Indian CFAs to the atmosphere can be followed. This in turn will help in designing the appropriate technology for combustion, control, and management of stack emissions and solid coal wastes in power plants.

However, these low-rank coals have different chemical properties in comparison to other Indian coals. They have strong caking properties, low softening temperature, high swelling index, high volatile matter, and high sulphur contents (Saikia, 2010). The Indian coal fly ashes have major content of SiO₂, considerable amounts of oxides of Ca, Mg, K, P, and S; micronutrients (V, Cr, Co, Ni, As, Rb, Sr, Ba, Cu, Zn, Mn, Fe) and a low content of N. These fly ashes are pozzolanic in nature, and suitable for concrete use. The characteristics are also comparable with the standard fly ash specifications for concrete use of most of the countries (French and Smitham, 2007).

3.3. Nano-mineralogy of coals and CFA

The HR-TEM/SAED/FFT/EDS study of the coal samples revealed regions with a stacked, layered microcrystalline arrangement with lattice fringes ranging from 2.3 to 3.4 Å (Fig. 3). The FE-SEM and HR-TEM, coupled with EDS analyses, also provided a satisfactory technique that can be used for the elemental analysis or chemical characterization of

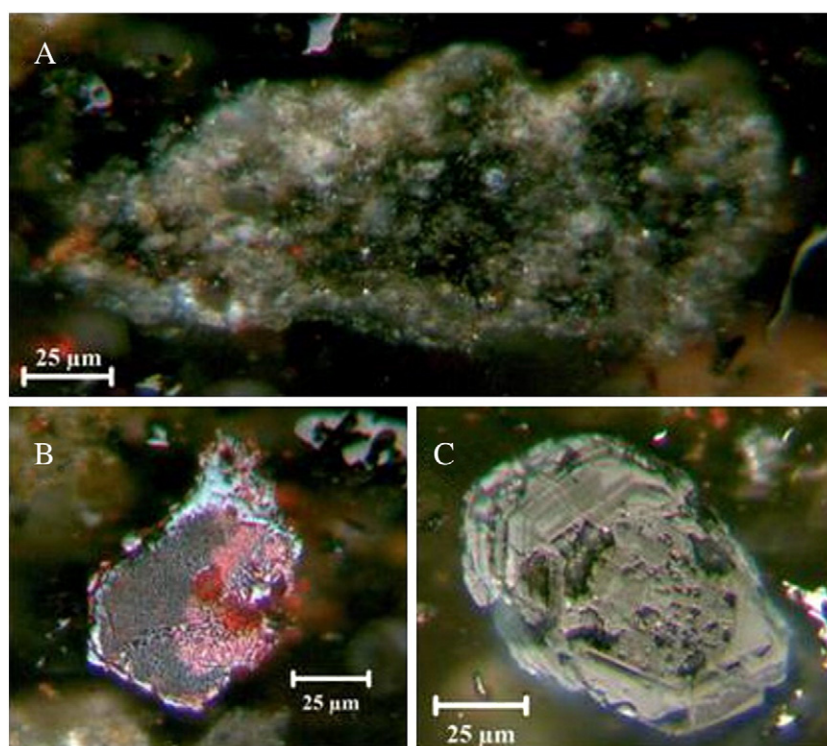


Fig. 1. A/Rock fragment with vitrified outer edge. Nagaon 02. Scale = 25 μ B/Spinel.Nagaon 04. Scale = 25 μ ; C/Zircon. Nagaon 16. Scale = 25 μ .

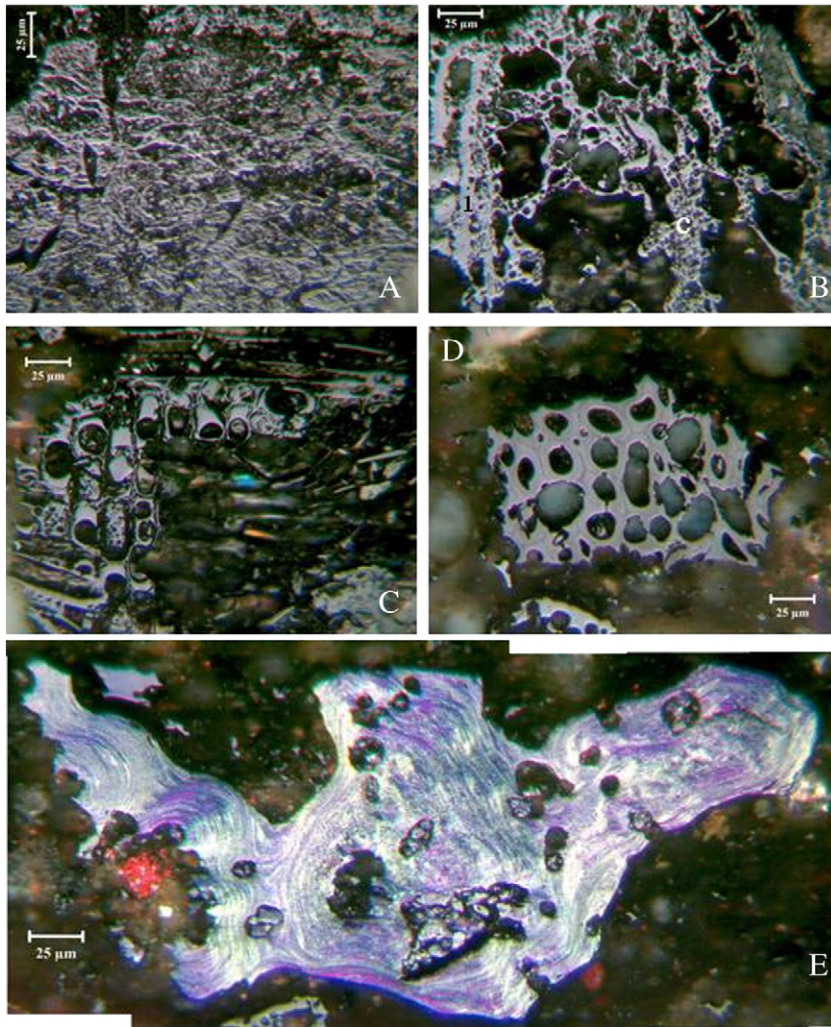


Fig. 2. A/Isotropic char, possibly derived from the combustion of a low-rank coal. Shyam 13. Scale = 25 µ; B/Inertinite (i) and isotropic coke (c). Shyam 09. Scale = 25 microns; C/Inertinite. Shyam 02. Scale = 25 µ; D/Inertinite showing remnant cell structure. Shyam 08. Scale = 25 µ; E/Anisotropic coke. Shyam 04. Scale = 25 µ.

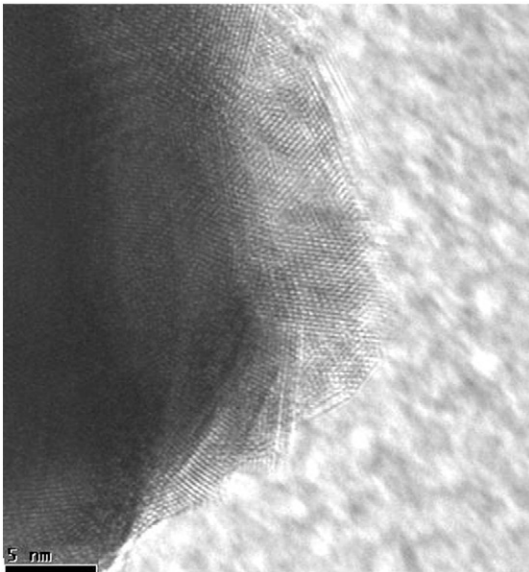


Fig. 3. HR-TEM image of carbonaceous matter showing lattice fringes (CFA from Bapung coal).

ash samples containing amorphous clays, anatase, and hazardous elements (e.g. Cu and Cr, (Fig. 4)). During feed coal combustion, minerals contained within the raw pulverized coal were melted to glass and fine and ultrafine liquid droplets were emitted and released along with the flue gases, where they underwent rapid solidification forming small glassy fly ash spheres. Additionally, a small amount of ultrafine particles were formed through nucleation, typical of a sublimation reaction of gaseous phases present in the flue gases (Seames, 2003). Similar to previous observations (Silva and Boit, 2011; Quispe et al., 2012), the present HR-TEM, FE-SEM, and EDS analyses revealed a variety of particle morphologies, with the vast majority of particles being spherical with variable chemical compositions.

The excellent correlation between P, Nd, Ce, La, and Th suggests that the fine particle illustrated in Fig. 5 is probably monazite, containing mixed amorphous/crystalline phases. A similar correlation also exists among Al, Si, and C, suggesting that amorphous aluminosilicates and residual carbonaceous matter are present around this particle.

The HR-TEM images (Fig. 4) and EDS analysis show the presence of dark magnetic spheres along with a small amount of carbonaceous matter containing HVEs (e.g. As, Cd, Hg, V, Ni, Mo, and Pb), Fe-sulphates, and amorphous Al-Si-glass particles with Cr and Fe-sulphates. The spinel formulae obtained from EDS analysis corresponds with Mössbauer findings and magnetic susceptibility measurements, conducted by Gomes et al. (1999). Pyrite was found to be the most abundant residual sulphide mineral in the Indian CFAs (after magnetic separation). The grains

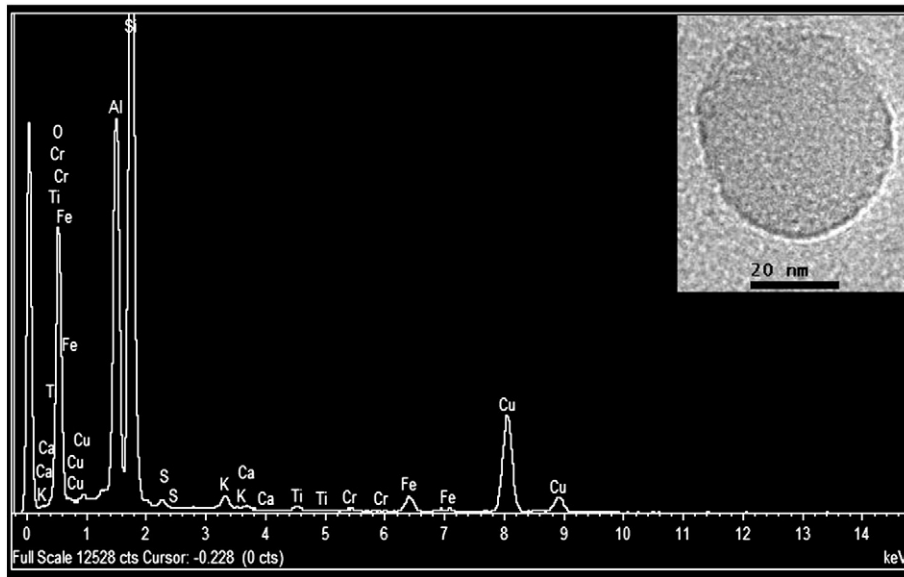


Fig. 4. Al–Si–O–Fe–K–Ca nanosphere from Sutinga coal contains hazardous elements (Cu and Cr) and anatase (TiO₂).

contain rounded crystalline and/or amorphous nanoparticles consisting of HVEs. However, significant distortion of the As-rich matrix in the vicinity of the most abundant crystalline HVE pyrite nanoparticles were observed from the HR-TEM images, EDS, MBD, FFT, and SAED patterns. A sharp boundary between the ordered and distorted areas in the matrix was also detected. The chances of formation of the other nanoparticles as liquids are increased by the recognition of amorphous nanoparticles in residual pyrite in the fly ash investigated, which is dependent on the thermal stability and is directly related to the

chemical composition, as the HVEs such As, Hg, Ni, and Sb can produce phases with low melting temperatures. The HVE-rich nanoparticle-bearing minerals and nano-minerals thus have amorphous inclusions and porosity, which changed their composition and structure during heating. Different elements or combinations of elements behave differently, especially at high temperatures, as observed from the Indian coal power plant samples.

Thus, the present study of the nano-scale HVE-rich nano-minerals provides confidence in the interpretation of the chemical data, which

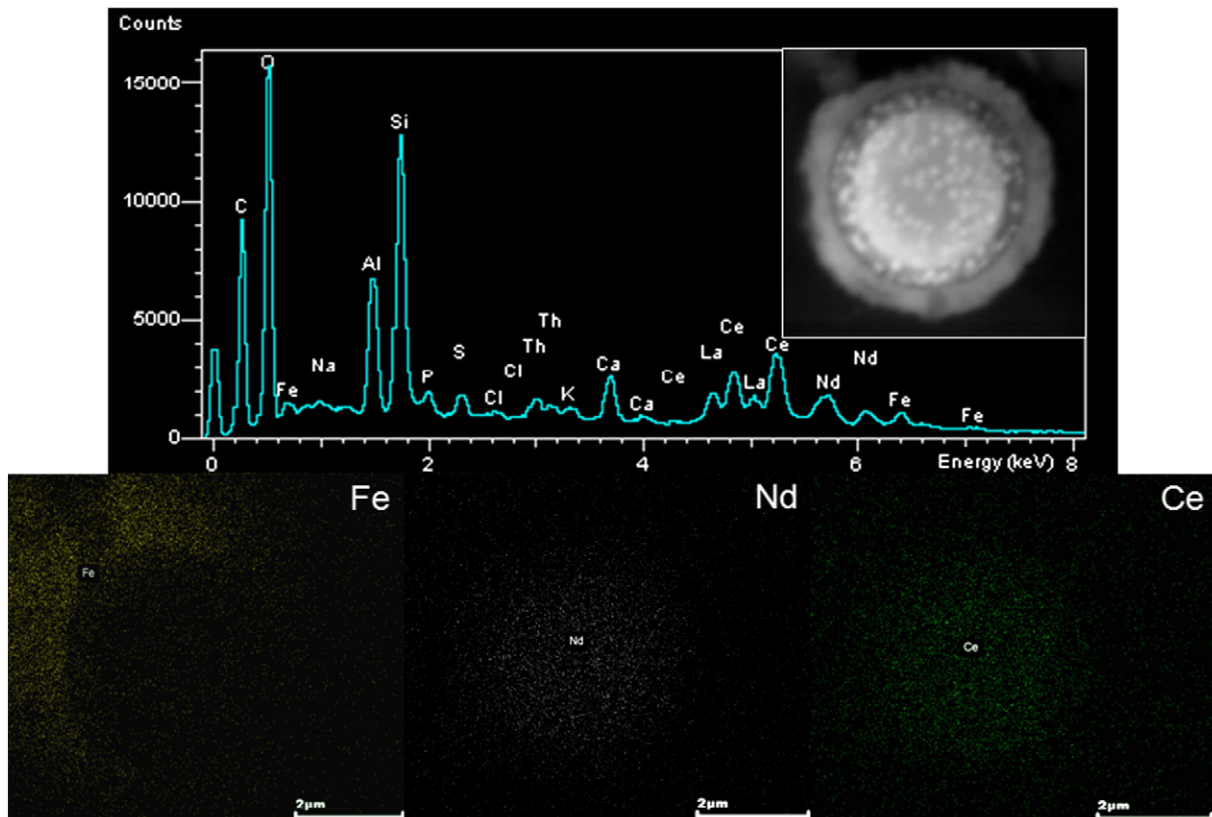


Fig. 5. EDS mapping of P–Nd–Ce–La–Th particle in Shyam CFA.

also allows conclusions about substitutions occurring in nanoparticle structures. It is now understood that the relatively high concentrations of the HVEs are mostly due to the abundant ultrafine particles and secondary nano-minerals as indicated by electron microprobe measurement. The ash samples were classified as complex heterogeneous materials that are difficult to characterize as they are composed both of residual carbonaceous material and of inorganic materials that are frequently associated with hazardous elements. The ash samples consisted mostly of amorphous and crystalline SiO_2 . Aluminium oxide (Al_2O_3) and hematite (Fe_2O_3) were also present and the particles were generally highly heterogeneous, consisting of a mixture of agglomerated glassy particles along with various identifiable crystalline phases such as quartz, mullite, and various Fe-oxides (See Table S4, supporting data). The SiO_2 : Al_2O_3 ratio, governed by the mineral content of the feed coals, was approximately 2:1. Tendencies to form glass/clay agglomerates are governed by the swelling index of the fuel, ash chemistry, and operating temperatures (Van Dyk et al., 2009). In the present study, agglomeration was identified by the presence of spherical-shaped particles and rounding of edges, however, in general, the identified agglomeration was associated with particle growth. EDS analysis from the Indian fly ash samples confirmed the presence of Si–O, Si–Al–O, and Fe–S–O (the contents in the sub-micron sizes were however greatly reduced) phases and complex species with included hazardous elements (Ti, Ni, and Cr) in non-stoichiometric ratios. The elemental compositions of individual sized particles were compared and it indicates significant variation of particulate matter composition with power plant processes at high temperature.

Depending upon the different combustion technologies, the parameters such as temperature, atmosphere, heating rates, and other mineral interactions are maintained to handle different amounts of ash (Van Dyk et al., 2009; Ninomiya et al., 2009; Nel et al., 2011; Lind, 1999). Moreover, the transformation of excluded mineral matter can affect the ash formation and can have an influence on the particle size distribution of the consequent fly ash (Nel et al., 2011). The FE-SEM/EDS and HR-TEM/SAED/FFT/EDS analyses showed the typical formation of mesh-like structure by the elongate, relatively large crystals of anorthite and smaller, more needle-like crystals of mullite with homogeneous or micro-crystalline material filling the interstices. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) may represent either product of solid-state reaction or crystallization from molten SiO_2 – Al_2O_3 material, formed during the coal-firing from the power plant process (See Table S4, supporting data). With respect to solid-state reactions, the kaolinite present in the original coal (See Table S4, supporting data) undergoes several intermediate temperature-driven changes (kaolinite \rightarrow metakaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) \rightarrow aluminium silicon spinel ($\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$) before forming mullite and cristobalite, with temperatures exceeding ≈ 1050 °C, required for the final transformation step (Zhao et al., 2010). This process mimics the natural formation of mullite within a refractory material of the system (Osmond-McLeod et al., 2011). Alternatively, mullite, cristobalite, and anorthite will also crystallize upon cooling of the CaO – SiO_2 – Al_2O_3 melt (Osborn and Muan, 1960; Gentile and Foster, 1963).

3.4. Fe-Nanomineralogy in Coal and CFA

Small to large particles of pyrrhotite and/or iron oxide, apparently derived from pyrite within the coal, also occur in all fly ash samples. The most significant mineral changes appear to be dehydroxylation of the clay minerals, particularly kaolinite in the raw coal. Other minor amorphous glasses are Fe-rich, formed by the interaction of clay residues and pyrite and/or pyrrhotite and, possibly, iron oxides. The mechanism of the complex Fe-nano-mineral transformations mainly consist of the following steps: (1) the oxidation of sulphides (e.g. pyrite containing As, Cu, Hg, Ni and Sb), sulphates (e.g. jarosite containing As, (Fig. 6)), magnetite (e.g. Fig. 7 phase containing Hg) to hematite, and hydroxides (e.g. goethite containing several HVEs; (Fig. 6)); (2) the total dehydration and dehydroxylation of water-containing minerals,

such as rozenite, Fe-hydrosulphates, and Fe-amorphous clay minerals; (3) the formation of hematite, Fe-silicates, and Fe-amorphous matter; and (4) the loss of HVEs (As, Cd, Hg, Pb, S, Sb). However, the residual char also produces some amorphous phases and Fe-minerals during CFA generation. The proportion of Fe-sulphide minerals in the Indian fly ash was lower than that of coal because of the oxidation to Fe-oxide, sulphates, and oxyhydroxides as was observed by XRD, Mössbauer, FE-SEM/EDS, and HR-TEM/EDS/SAED/FFT analyses.

Advanced environmental studies on CFAs have recognized the importance of nano-sulphates and iron nano-hydroxides to metal sorption and the fate of transportation (Hower et al., 2008; Silva et al., 2011b, 2011c; L.F. Silva et al., 2011), but only recently it has been shown that the Fe-hydroxide mineral structure, stability, and reactivity may change as a function of particle size. Glass and nano-minerals with Fe–Al nano- (hydr) oxides (e.g. hematite, goethite, magnetite; Fig. 6B, C, D) and nano-sulphates (e.g. jarosite, Fig. 5A) in ultrafine/nanoparticles might act as major absorption sites for hazardous elements. Traditionally, investigators have compared element sorption edges on different mineral samples without accounting for the differences in specific surface area within the reaction vessels (Ponnurangam et al., 2012). Additionally, differences in metal (e.g. Zn^{2+}) adsorption complex structure and in formation of metal-containing precipitates with (nano) particle size have been observed (Ha et al., 2009). In general, the Indian fly ash studied has particle-size-dependent shifts in sorption edges and could be a function of the experimental design. The nano-hematite characteristics identified by the HR-TEM/SAED/FFT/EDS analysis revealed individual nanoparticle sizes for the different ash samples ranging between 1.9, 8.6, 20.1, 25.6, and 40 nm, with the 40 nm particles distinctly rhombohedral in shape as also observed by others (Madden and Hochella, 2005), whereas, the 8.6-nm particles were rounded or rounded hexagonal and the 1.9-nm particles were primarily globular (Table S5, supporting data). As shown in Fig. 6B, lattice fringes were apparent on the HR-TEM nano-hematite images.

Mössbauer spectra indicated that the main Fe-component in the Bapung coal sample was jarosite (See Table S6, supporting data), consistent with the XRD data shown in Table S4, (supporting data) and Mössbauer parameters reported by Stevens et al. (1998) (Stevens et al., 1998). In addition to the jarosite, about 12% pyrite was observed, indicated in Table S4 (supporting data) to have been observed by means of HR-TEM analyses. The ferrous sulphate in the Sutinga coal sample could not be quantified as specifically being ferricopiapite ($\text{Fe}^{3+}_{0.66}\text{Fe}^{2+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$). The glassy or amorphous phase in the CFAs contained iron in both the Fe^{2+} and Fe^{3+} state with a combined relative intensity of 36% and 27% for the Nagaon and Shyam CFA samples, respectively. In both samples, hematite was found to be the remaining Fe compound, consistent with XRD results. The Fe^{3+} component identified in the glass component can also contain the Jarosite as the MS parameters overlap ($IS = 0.4$ and $QS = 1.0$ mm/s). A possible few % (<5%) can be contributed to Jarosite in the fly ash sample. The sample must have thus weathered to some extent to produce the Jarosite. Goethite and pyrite, as reported in Table S4 (supporting data), were not detected by Mössbauer spectroscopy, due to the low abundance of these minerals in the samples. The typical Mössbauer spectra for these coal and fly ash sample are shown in Fig. 8.

3.5. Nanomineralogy and health hazards

Because many people work in close proximity of the power plant and the presence of a large population nearby, coal ash can pose significant risks to human health through the inhalation of ultrafine/nanoparticles, ingestion of coal and fly ash particles (Silva et al., 2011a; Silva and Boit, 2011) or through dermal contact. The associated exposure to these ultrafine/nano-particles released during combustion may also cause lung cancer, heart disease, asthma, and/or increased mortality (Zanobetti and Schwartz, 2007). Ultrafine/nano-particles of fly ash and coal can be easily suspended and re-suspended by wind erosion or

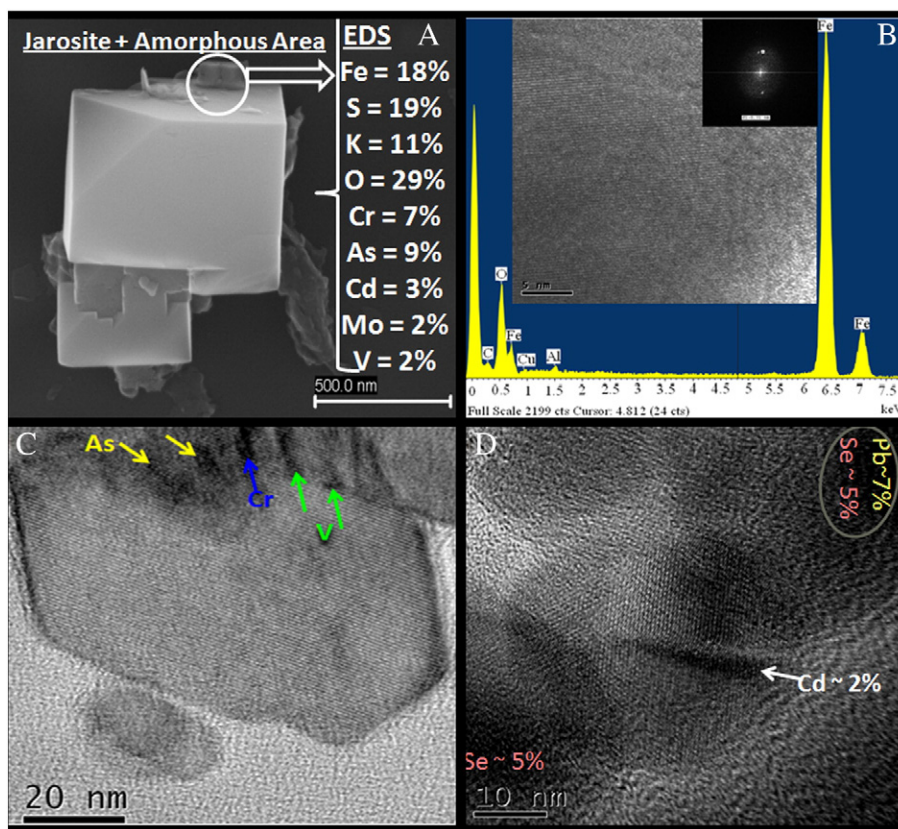


Fig. 6. Principals Fe-nanominerals contain hazardous elements. (A) FE-SEM image of jarosite and chemical composition of jarosite plus amorphous area detected in Bapung coal; (B) Hematite from Shyam CFA; (C) Goethite from Sutinga CFA; and (D) magnetite from Shyam CFA.

the action of human feet, contributing to the release of particulate matter in the air (Schmidt, 2010), such as particles with $(PM)_{10}$ (aerodynamic diameter $<10 \mu\text{m}$, Fig. 5), $PM_{2.5}$ ($<2.5 \mu\text{m}$), suspended ultrafine particulates ($<100 \mu\text{m}$, Figs. 3–8), and carbonaceous nanoparticles (Fig. 3). Vaporization of metals also plays a crucial role on the formation of nano and sub-micron sized particles in the Indian coal ash. Thus, hazardous pollutant elements (e.g. As, Cd, Cr, Se, and Zr) in these particle-size fractions of CFAs, pose specific risks to humans through inhalation with the involuntary ingestion of finer particles in the CFAs more likely than

via hand to the mouth or by dermal contact (Hower et al., 2008; Silva et al., 2011a).

The CFA nanoparticles presently observed may form various strong aggregate types. Forces at the mineral–water interface may drive aggregation, particularly at ionic strengths high enough to cause collapse of the double layer (Stumm, 1992); Gilbert et al. (2009) (Gilbert et al., 2009) showed that the mechanism of aggregation (pH, ionic strength, drying, and freezing) of ferrihydrite nanoparticles affected the sorption, retention, and speciation of elements. It may also remove the reactive surface area from contact with a metal sorbate (Barton et al., 2011). It has been linked to slow metal adsorption kinetics to nano-particulate Fe nano-(hydr)oxyhydroxides (Hofmann et al., 2005) and, in general, it can also greatly affect nanoparticle mobility through porous media (Guzman et al., 2006), thus affecting the mobility of absorbed hazardous elements from the Indian ash samples.

In some previous studies, abundant multiwall carbon nano-tubes (MWCNTs) in coal-combustion ashes were reported (Silva et al., 2011b, 2011c). In addition, during spontaneous coal combustion and combustion in coal power plants, the processes, such as interactions with natural organic matter (Ribeiro et al., 2010; Silva et al., 2010a), may also alter the surface chemistry of carbon nanotubes, and, thus, their environmental behaviour and the risks they may pose to humans or ecological receptors. The MWCNTs are also observed to be present in the Indian coal fly ashes under study (Fig. 7). Given the large amount of coal ash already produced in India and the expected increased production in future years, understanding the effects that different surface characteristics of MWCNTs assemblages may have on the environmental bioaccumulation behaviour and toxic effects, is critical. A profound challenge in determining the bioaccumulation potential of carbon nano-tubes is an accurate quantification of their masses in environmentally relevant media (e.g., soil and sediment), organisms, and human health. The MWCNTs from Indian ash are the principal mechanism for Hg capture/encapsulation.

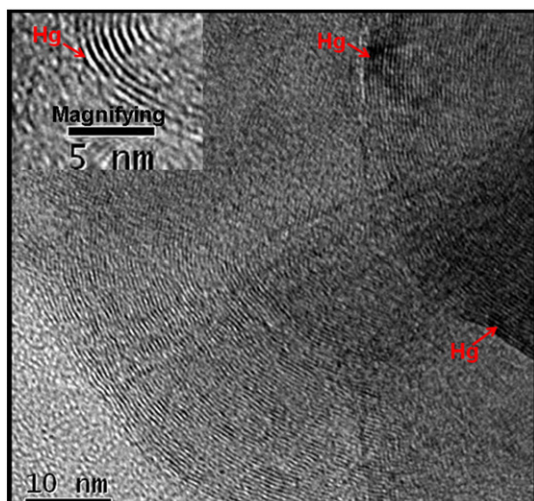


Fig. 7. Illustration of HR-TEM image and selected area magnification of MWCNTs from all researched Indian CFA contain Hg encapsulated by walls.

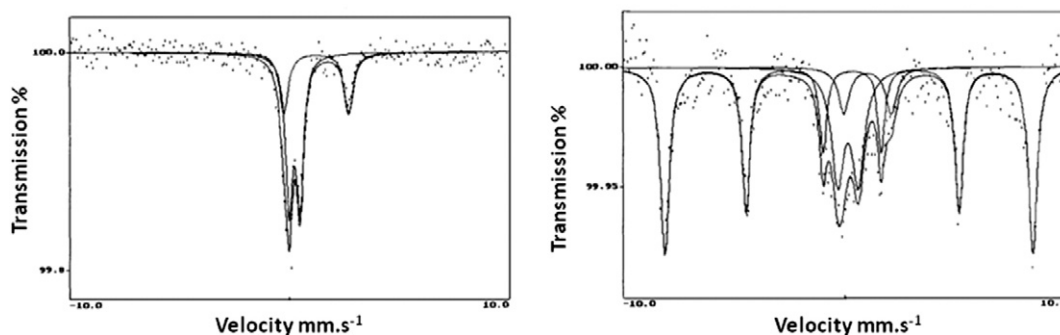


Fig. 8. Mössbauer spectra of (left) Sutinga coal sample and (right) Nagaon fly ash sample.

4. Conclusions

In this study, an integrated application of advanced mineralogical techniques such as XRD, HR-TEM/EDS/SAED, FE-SEM/EDS analyses and Mössbauer spectroscopy have been used and shown to be a powerful investigative tools for understanding the behaviour of coal mineral matter in an Indian coal power plant process, where the minerals, and inorganic elements in the coal show significant transformations, the nature of which depends not only on the mineralogy and/or bulk chemistry but, also, the mineral association and transformation in different parts of the mass to bind the largely un-reacted rock fragments together. Based on hazardous elements concentrations and loadings distributed, the enrichment of minor elements in ultrafine/nano coal ashes particles were also detected in the present study, which are important for assessments risk of contaminated urban areas around an Indian power plant area. The concentrations of hazardous elements in different ultrafine/nano particle fractions and bulk ashes samples demonstrated that, when the same amount of ash material was ingested, the intake of elements was higher from the ingestion of fine particles <100 µm than bulk ashes, the ratios of which could be indicated clearly by using the current integrated approach. This is important in conducting a realistic assessment of the human and environmental health risks from coal burning. The Indian CFA-nanoparticles were found to form various strong aggregate types, containing amorphous phases along with many hazardous volatile elements such as Cu, Cr, Ni, Cd, and Ti, among others. The studies also showed that the particles of pyrrhotite and/or iron oxide were apparently derived from pyrite within the coal and, thereby, occur in the CFAs. MWCNTs were found in the Indian CFAs and could be the basis for Hg encapsulation.

Conflict of interest

The authors have not conflict of interest.

Acknowledgements

The SEM and HR-TEM research for this study was carried out with support from the IPADH and UNILASLLE. The authors thank the Electron Microscopy Centre of the Federal University of Rio Grande do Sul for the analyses. Authors are also thankful to Prof J C Hower, University of Kentucky, Centre for Applied Energy Research for his help in petrology analysis. Luis F. O. Silva and Marcos L.S. Oliveira benefited from a scholarship financed by CNPq (project: 573531/2008-0). Authors (BKS and BPB) are thankful to the Director, CSIR-NEIST, Jorhat for his permission to do this collaboration.

Appendix A. Supplementary data

Supporting data. Some related Tables are given in supporting data. This material is available free of charge via the Internet at <http://www.journals.elsevier.com/science-of-the-total-environment>

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.040>.

References

- ASTM. Annual book of ASTM standards, section 5, petroleum products, lubricants and fossil fuels, volume 05.05 gaseous fuels, coal and coke; D 2797. Standard practice for preparing coal samples for microscopical analysis by reflected light. American Society for Testing and Materials; 1991:308–10.
- ASTM. Standard test methods for collection of a gross sample of coal; D2234-89. Annual book of ASTM standards, Gaseous fuels; coal and coke, v 5.05. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials; 1996. p. 236–47.
- Barton LE, Grant KE, Kosel T, Quicksall AN, Maurice PA. Size-dependent Pb sorption to nanohematite in the presence and absence of a microbial siderophore. *Environ Sci Technol* 2011;45:3231–7.
- Behera P 1991. Geology of the Ib-valley coalfield with special reference to spontaneous combustibility of different coalseams; Unpubl. Ph.D Thesis, Indian School of Mines, Dhanbad, India.
- Casuccio GS, Schlaegle SF, Lersch TL, Huffman GP, Chen Y, Shah N. Measurement of fine particulate matter using electron microscopy techniques. *Fuel Process Technol* 2004;85:763–79.
- Cerqueira B, Vega FA, Serra C, Silva LFO, Andrade ML. Time of flight secondary ion mass spectrometry and high-resolution transmission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: A preliminary study of the distribution of Cu²⁺ and Cu²⁺/Pb²⁺ on a Bt horizon surfaces. *J Hazard Mater* 2011;422–31.
- Cerqueira B, Vega FA, Silva LFO, Andrade L. Effects of vegetation on chemical and mineralogical characteristics of soils developed on a decantation bank from a copper mine. *Sci Total Environ* 2012;421–422:220–9.
- Chandra D, Rajaratnam S, Handique GK. Coalification trend of oligocene coals of Northeast India. *Int J Coal Geol* 1997;69(3):251–6.
- Chen Y, Shah N, Huggins FE, Huffman GP, Linak WP, Miller CA. Investigation of primary fine particulate matter from coal combustion by computer-controlled scanning electron microscopy. *Fuel Process Technol* 2004;85:743–61.
- Chen Y, Shah N, Braun A, Huggins FE, Huffman GP. Electron microscopy investigation of carbonaceous particulate matter generated by combustion of fossil fuels. *Energy Fuel* 2005a;19:1644–51.
- Chen Y, Shah N, Huggins FE, Huffman GP. Transmission electron microscopy investigation of ultrafine coal fly ash particles. *Environ Sci Technol* 2005b;39:1144–51.
- Cropper M, Shama G, Kabir M, Alex L, Ian P. Air pollution control in India: getting the prices right. Discussion paper. Washington, DC: Resources for the Future; 2012.
- Das Gupta S. Studies on vegetal and microbiological processes in coal mining affected areas. Ph.D. Thesis Shillong, India: North Eastern Hill University; 1999.
- DunXi Yu, Xu MingHou, Yao Hong, Liu XiaoWei, Ke Z, Chang W, et al. Physicochemical properties and potential health effects of nanoparticles from pulverized coal combustion. *Chin Sci Bull* 2009;54:1243–50.
- French D, Smitham J. Fly ash characteristics and feed coal properties. Research Report, 73. CSIRO Technology, Australian Black coal utilization Research Limited; 2007.
- Gentile AL, Foster WR. Calcium hexaluminate and its stability relations in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂. *Am Ceram Soc J* 1963;46:74–6.
- Gilbert B, Ono RK, Ching KA, Kim CSJ. The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake. *Colloid Interface Sci* 2009;339: 285–95.
- Gomes S, Francois M, Abdelmoula M, Refait P, Pellissier C, Evrard O. Characterization of magnetite in silico-aluminous fly ash by SEM, TEM, XRD, magnetic susceptibility, and Mössbauer spectroscopy. *Cem Concr Res* 1999;29:1705–11.
- Guidotti TL. Health implications of increased coal use in the western states (Environmental Health). *West J Med* 1979;131:70–6.
- Guzman KAD, Finnegan MP, Banfield JF. Influence of surface potential on aggregation and transport of titania nanoparticles. *Environ Sci Technol* 2006;40:7688–93.
- Ha J, Farges F, Trainor T, Brown GE. Interaction of Zn(II) with hematite nanoparticles and microparticles: Part 2. ATRFTIR and EXAFS study of the aqueous Zn(II)/oxalate/hematite ternary system. *Langmuir* 2009;25:5586–93.
- Hofmann A, Van Beinum W, Meeussen JC, Kretzschmar RJ. Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates II. Comparison of experimental results and model predictions. *Colloid Interface Sci* 2005;283:29–40.

- Hower JC. Petrographic examination of coal-combustion fly ash. *Int J Coal Geol* 2012;92:90–7.
- Hower JC, Graham U, Dozier A, Tseng M, Khatri R. Association of the sites of heavy metals 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>, 2011. [Accessed: 20 March 2011].
- International Committee for Coal and Organic Petrology. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 1998;77:349–58.
- International Committee for Coal and Organic Petrology. New inertinite classification (ICCP system 1994). *Fuel* 2001;80:459–71.
- Khare P, Baruah BP. Chemometric analysis of trace elements distribution in raw and thermally treated high sulphur coals. *Fuel Process Technol* 2010;91:1691–701.
- Kostova IJ, Hower JC, Mastalerz M, Vassilev SV. Mercury capture by selected Bulgarian fly ashes: influence of coal rank and fly ash carbon pore structure on capture efficiency. *Appl Geochem* 2011;26:18–27.
- Lind T. Ash formation in circulating fluidised bed combustion of coal and solid biomass. Doctor of Technology ThesisEspoo, Finland: Helsinki University of Technology; 1999.
- Madden AS, Hochella MF. A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles. *Cosmochim Acta* 2005;69:389–98.
- Managing Coal Combustion Residues in Mines (MCCRM). Committee on mine placement of coal combustion wastes. National Research Council of the National Academies; 2006.
- Nel MV, Strydom CA, Schobert HH, Beukes JP, Bunt JR. Comparison of sintering and compressive strength tendencies of a model coal mineral mixture heat-treated in inert and oxidizing atmospheres. *Fuel Process Technol* 2011;92:1042–51.
- Ninomiya Y, Wang Q, Xu S, Mizuno K, Awaya I. Effect of additives on the reduction of PM_{2.5} emissions during pulverized coal combustion. *Energy Fuel* 2009;23:3412–7.
- 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* 2012a;94:314–25.
- Oliveira MLS, Ward CR, Izquierdo M, Sampaio C, deBrum IAS, Kautzmann RM, et al. Chemical composition and minerals in pyrite ash of an abandoned sulphuric acid production plant. *Sci Total Environ* 2012b;430:34–47.
- Osborn EF, Muan A. Phase equilibrium diagrams of the oxide systems, the system CaO–Al₂O₃–SiO₂. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society and the Edward Orton Jr. Ceramic Foundation; 1960 [Plate 1].
- Osmond-McLeod MJ, Poland CA, Murphy F, Waddington L, Morris H, Hawkins SC, et al. Durability and inflammogenic impact of carbon nanotubes compared with asbestos fibres. *Part Fibre Toxicol* 2011;8:15. <http://dx.doi.org/10.1186/1743-8977-8-15>.
- Ponnurangam S, Chernyshova IV, Somasundaran P. Rational design of interfacial properties of ferric (hydr)oxide nanoparticles by adsorption of fatty acids from aqueous solutions. *Langmuir* 2012;28:10661–71.
- Quispe D, Perez-Lopez R, Silva LFO, Nieto JM. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa 3 Catarina power plant (Brazil). *Fuel* 2012;94:495–503.
- Ribeiro J, Flores D, Ward CW, Silva LFO. Identification of nanominerals and nanoparticles in burning coal waste piles from Portugal. *Sci Total Environ* 2010;408:6032–41.
- Saikia BK. Some aspects of structural investigation of Assam (India) coal. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing; 2010.
- Saikia BK, Ninomiya Y. An investigation on the heterogeneous nature of mineral matters in Assam (India) coal by CCSEM technique. *Fuel Process Technol* 2011;92:1068–77.
- Schmidt CW. Lead in air adjusting to a new standard. *Environ Health Perspect* 2010;118:76–9.
- Seames WS. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion. *Fuel Process Technol* 2003;81:109–25.
- Silva LFO, Boit KM. Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects. *Environ Monit Assess (Print)* 2011;174:187–97.
- Silva LFO, Oliveira MLS, Boit KM, Finkelman RB. Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns. *Environ Geochem Health* 2009a;31:475–85.
- Silva LFO, Moreno T, Querol X. An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. *Sci Total Environ* 2009b;407:4972–4.
- Silva LFO, DaBoit K, Serra C, Mardon SM, Hower JC. Fullerenes and metallofullerenes in coal-fired stoker fly ash. *Coal Combust Gasification Prod* 2010a;2:66–79.
- Silva LFO, Querol X, da Boit KM, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, 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* 2011b;186:516–25.
- Silva LFO, Oliveira MLS, Neace Erika R, O'Keefe JMK, Henke Kevin R, Hower JC. Nanominerals and ultrafine particles in sublimates from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA. *Int J Coal Geol* 2011c;85:237–45.
- Silva LF, Izquierdo M, Querol X, Finkelman RB, Oliveira MLS, Wollenschlager M, et al. Leaching of potential hazardous elements of coal cleaning rejects. *Environ Monit Assess* 2011a;175:109–26.
- Silva LFO, Wollenschlager M, Oliveira MLS. A preliminary study of coal mining drainage and environmental health in the Santa Catarina region. *Environ Geochem Health* 2011d;33:55–65.
- Silva LFO, Oliveira MLS, Philippi V, Serra C, Dai S, Xue W, et al. Geochemistry of carbon nanotube assemblages in coal fire soot, Ruth Mullins fire, Perry County, Kentucky. *Int J Coal Geol* 2011e. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2011.04.003>.
- 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* 2012a;416:513–26.
- Silva LFO, Sampaio CH, Guedes A, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Madariaga JM. Multianalytical approaches to the characterisation of minerals associated with coals and the diagnosis of their potential risk by using combined instrumental microspectroscopic techniques and thermodynamic speciation. *Fuel* 2012b;94:52–63.
- Stevens JG, Khasanov AM, Miller JW, Pollak H, Li Z, editors. Mössbauer mineral handbook. Ashville, USA: Mössbauer Effect Data Centre, University of North Carolina; 1998. p. 527.
- Stumm W. Chemistry of the solid–water interface: processes at the mineral–water and particle–water interface in natural systems. New York: Wiley Interscience; 1992428.
- Takuwa T, Mkilaha I, Naruse ISN. Fine particle formation from co-combustion of sewage sludge and bituminous coal. *Fuel* 2006;85:671–86.
- Taylor GH, Teichmüller M, Davis A, Diessel CFK, Littke R, Robert P. Organic petrology. Berlin: Gebrüder Borntraeger; 1998704.
- Van Dyk JC, Waanders FB, Benson SA, Laumb ML, Hack K. Viscosity predictions of the slag composition of gasified coal, utilizing fact sage equilibrium modelling. *Fuel* 2009;88:67–74.
- Waanders FB, van Dyk JC, Prinsloo CB. The characterisation of three different coal samples by means of various analytical techniques. *Hyperfine Interact* 2009;190:109–14.
- Zanobetti A, Schwartz J. Particulate air pollution, progression, and survival after myocardial infarction. *Environ Health Perspect* 2007;115:769–75.
- Zhao Y, Wang S, Aunan K, Martin Seip H, Hao J. Air pollution and lung cancer risks in China: a meta-analysis. *Sci Total Environ* 2006;366:500–13.
- Zhao Y, Wang SX, Nielsen CP, Li XH, Hao JM. Establishment of a database of emission factors for atmospheric pollutants from Chinese coal-fired power plants. *Atmos Environ* 2010;44:1515–23.

CAPÍTULO III

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, uma aplicação integrada de técnicas mineralógicas avançadas (DRX, HR – TEM / EDS / SAED, FE – SEM / EDS) foi utilizada e comprovou ser uma poderosa ferramenta multi-analítica para a investigação e compreensão do comportamento do carvão mineral e das cinzas volantes, no processo de uma usina a carvão da Índia, onde os minerais e os elementos inorgânicos do carvão, apresentam transformações significativas e, por consequência, reagem de acordo com o meio em questão.

De acordo com as concentrações, os elementos potencialmente carcinogênicos, encontram-se distribuídos nas partículas ultrafinas e nanopartículas em múltiplas formas de ocorrências. Tal fato, é importante para auxiliar na avaliação de riscos à saúde em áreas urbanas, mais precisamente nas áreas próximas ou em torno das usinas termoeletrica indianas.

As concentrações dos elementos perigosos em diferentes frações de partículas ultrafinas/nanopartículas e nas amostras das cinzas de carvão demonstraram que, quando a mesma quantidade de material das cinzas foi ingerido, a concentração de elementos foi maior a partir da ingestão de partículas finas (<100) das cinzas volantes. Isso é importante na realização de uma avaliação real dos riscos à saúde humana e ambiental da queima de carvão.

Verificou-se que as cinzas volantes indianas foram formadas a partir de vários tipos de reações, contendo fases amorfas, juntamente com muitos elementos voláteis perigosos, tais como: As, Cd, Hg, Pb, Se, entre muitos outros. Os resultados demonstraram também, que as partículas de pirrotita e/ou óxido de ferro foram aparentemente derivados da pirita no interior do carvão e, assim, ocorrem nas cinzas volantes do carvão muitas vezes encapsuladas por partículas maiores que ao romperem puderam ser observadas com o uso do microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo, bem como, com o microscópio eletrônico de transmissão.

Com o presente trabalho, pretende-se servir de base para futuros estudos, onde se possam realizar comparações de elementos encontrados em uma usina indiana, com elementos encontrados em usinas brasileiras, com a finalidade de analisar as propriedades e de estudar seus efeitos para o ambiente e para a saúde.