



UNILASALLE
CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE



MARCEL FERREIRA BRAGA

**INVESTIGAÇÃO SOBRE A GEOQUÍMICA DAS CINZAS E NANO-
MINERALOGIA DE CARVÕES COM MÉDIO TEOR DE ENXOFRE DO NORTE
DA ÍNDIA**

CANOAS, 2014

MARCEL FERREIRA BRAGA

**INVESTIGAÇÃO SOBRE A GEOQUÍMICA DAS CINZAS E NANO-
MINERALOGIA DE CARVÕES COM MÉDIO TEOR DE ENXOFRE DO NORTE
DA ÍNDIA**

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. Luis Felipe Silva Oliveira

Prof. Dr Marcos Leandro Silva Oliveira

CANOAS, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M813i Braga, Marcel Ferreira.

Investigação sobre a geoquímica das cinzas e nano-mineralogia com médio teor de enxofre do Norte da Índia [manuscrito] / Marcel Ferreira Braga. – 2014.

48f. ; 30 cm.

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

“Orientação: Prof. Dr. Luís Felipe Silva Oliveira”.

1. Meio ambiente. 2. Carvão. 3. Impacto ambiental. 4. Geoquímica.
I. Oliveira, Luís Felipe. II. Título.

CDU: 504:553.94

Bibliotecário responsável: Melissa Rodrigues Martins - CRB 10/1380

MARCEL FERREIRA BRAGA

DISSERTAÇÃO

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.

Aprovado pela banca examinadora em XX de XXX de 2014.

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dra. Gelsa Edith Navarro Hidalgo

Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel

Prof.^a Dra. Katia Da Boit Martinello

APRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado, intitulada **“INVESTIGAÇÃO SOBRE A GEOQUÍMICA DAS CINZAS E NANO-MINERALOGIA DE CARVÕES COM MÉDIO TEOR DE ENXOFRES DO NORTE DA ÍNDIA”** foi desenvolvida entre Julho de 2013 e Agosto de 2014 no Centro Universitário La Salle.

A dissertação é composta das seguintes partes:

- **Capítulo I: Aspectos introdutórios**

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

- **Capítulo II: resultados na forma de artigo científico publicado.**

Artigo publicado intitulado **“GEOCHEMISTRY AND NANO-MINERALOGY OF TWO MEDIUM-SULFUR NORTHEAST INDIAN COALS”**, autores: Binoy K. Saikia, Colin R. Ward, Marcos L.S. Oliveira, James C. Hower, Bimala P. Baruah, Marcel Braga, Luis F. Silva. Publicado na International Journal of Coal Geology 121 (2014) 26–34.

- **Capítulo III: Considerações finais.**

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

RESUMO

Atualmente a Índia possui 10% de toda reserva mundial de carvão, mas destaca-se a má qualidade do carvão indiano, que possui alto teor de cinzas e grande concentração de enxofre orgânico, leva ao aumento da poluição atmosférica devido à falta de controle das termelétricas. Na Índia é possível encontrar carvões de diferentes idades geológicas, dos períodos do Permiano e Cenozóico, que possuem características contrastantes (SAIKIA, 2014). A Índia é um país totalmente dependente do carvão para geração de energia, por isso é necessários que sejam feitos estudos para se obter um melhor conhecimento sobre a geoquímica deste carvão. Este estudo tem como objetivo fazer um estudo químico e mineralógico para que se obtenha uma base de dados que possa embasar futuras pesquisas sobre os possíveis impactos a saúde e ao meio ambiente gerados pela combustão deste carvão. A petrologia, mineralogia e geoquímica inorgânica de amostras de carvão com alto teor de enxofre, provenientes da Região nordeste da Índia tem sido estudado através do uso de diversos equipamentos como microscopia óptica, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM/SAED) e técnicas de análise químicas. Os estudos revelam que nanopartículas de ferro estão presentes no carvão indiano, incluindo nanopirita, hidróxidos de ferro e uma pequena quantidade de esfalerita. A pirita está presente no carvão na forma de franboidais e cristais cúbicos assimétricos, contendo também elementos tóxicos como As, Pb e Se identificados via EDS. A matéria mineral encontrada nas cinzas do carvão, obtidas a partir da combustão a baixa temperatura, são dominadas por minerais carbonatos (calcita, dolomita e ankerita), caulinita, ilita e quartzo. Os sulfatos de ferro encontrados são a tschermigite, balssanite e gesso também estão presentes, provavelmente resultantes do processo de incineração.

Palavras-chave: Enxofre Orgânico, Índia, Carvão, Nano partículas.

ABSTRACT

Actually India have around 10% of the global reserve of coal, but stands out the bad quality of the Indian coal, that have a high content of ash and a big concentration of organic sulfur, leading to increase due the lack of control in the power plants. In India is possible find coal of different geological ages, of Permian and Cenozoic, which have distinct characteristics (SAIKIA, 2014). India is a country totally dependent of coal for the electric generation, that is why is necessary are made study to give a better knowledge of the geochemistry of the coal. This research have the objective make a chemical and mineralogical study to have a data base which can base future researches about possible impacts on health and the environment generated by the combustion of this coal. The petrology, mineralogy, and inorganic geochemistry of contrasting high-sulfur, vitrinite-rich subbituminous to bituminous coals from the North Eastern Region (NER) of India have been studied using a combination of optical microscopy, quantitative X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM/SAED), and chemical analysis techniques. The study reveals that the Fe nano-particles are present in Indian high-sulfur Tertiary coals including nano-pyrite, Fe-oxyhydroxides and a small amount of sphalerite. The pyrite is present as framboids and unsymmetrical cubic crystals (rhombohedral). They contain potentially hazardous elements viz. As, Pb, and Se identified by EDS techniques. Mineral-matter residues isolated from the coals by low-temperature oxygen-plasma ashing are dominated by carbonate minerals (calcite, dolomite, ankerite), pyrite and pyrite oxidation products (jarosite and coquimbite), kaolinite, illite, and quartz. Sulfate-bearing phases such as tschermigite, bassanite and gypsum are also present, probably as artifacts of the plasma-ashing process.

Keywords: Organic Sulfur, India, Coal, Nano-particles.

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
CAPÍTULO I	12
1.1 Justificativa.....	15
1.2 Objetivos	15
1.2.1 <i>Objetivo Geral</i>	15
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	16
1.3 Carvão mineral.....	17
1.4 Histórico da geração de energia a partir do carvão na Índia.....	19
1.5 Carvão com alto teor de enxofre	20
1.6 Nano- partículas geradas na combustão do carvão	23
1.7 Ocorrência de alguns elementos perigosos em carvões indianos.....	23
1.8 Cinzas	24
2. MATERIAIS E MÉTODOS	26
2.1 Amostras	26
2.2 Métodos para análise do carvão	26
2.2.1 <i>Análise Petrográfica</i>	26
2.2.2 <i>Mineralogia</i>	27
2.2.3 <i>Caracterização química</i>	27
Referências	29
CAPÍTULO II.....	36
CAPITULO III.....	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Natureza dos materiais inorgânicos presentes em carvões.....	13
Figura 2 – Formação do carvão mineral.....	14

Publicações geradas durante a realização da Dissertação

Periódicos

1. Binoy K. Saikia , Colin R. Ward , Marcos L.S. Oliveira, James C. Hower , Bimala P. Baruah, Marcel Braga, Luis F. Silva. Geochemistry and nano-mineralogy of two medium-sulfur northeast Indian coals. *International Journal of Coal Geology*, 121, 26-34.
2. Karine O. Garcia, Elba C. Teixeira, Dayana M. Agudelo-Castañeda, Marcel Braga, Priscila G. Alabarse, Flavio Wiegand, Rubens M. Kautzmann, Luis F.O. Silva, 2014. Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁ near an area of heavy-duty traffic. *Science of the Total Environment* 479–480 (2014) 57–65.

Eventos Científicos

1. **BRAGA, M. F. ; BOIT, K. ; RAMOS, C. G. ; DALMORA, A. ; HIDALGO, G. E. N. .** IMPLICAÇÕES DOS RESÍDUOS DE CARVÃO E MINERAIS FERROSOS EM FECHAMENTO DE MINAS EM SANTA CATARINA, BRASIL. In: IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014, Porto Alegre, RS. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014.
2. **BRAGA, M. F. ; BOIT, K. ; LEO, F. B. ; MELLO, A. G. ; HIDALGO, G. E. N. .** INTERAÇÃO DO SOLO E FRACIONAMENTO DE CÁDMIO COLOCADOS EM SOLOS PROVENIENTES DA GALICIA, ESPANHA: PREVENÇÃO AMBIENTAL EM FECHAMENTO DE MINAS. In: IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014, Porto Alegre, RS. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014.
3. **BRAGA, M. F. ; BOIT, K. ; RAMOS, C. G. ; DALMORA, A. ; HIDALGO, G. E. N. .** ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR ÍONS SECUNDÁRIOS (TOF-SIMS) E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO: UM PRÉVIO ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE Cu²⁺ E Cu²⁺/Pb²⁺ NA SUPERFÍCIE DE SOLOS MINERADOS. In: IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014, Porto Alegre, RS. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental - Energia e Ambiente, 2014.
4. **BRAGA, MARCEL ; FILHO, E. ; RAMOS, C. G. ; SILVA, G. S. E. ; LOPES, G. G. ; Luis F. Silva.** DIRECT IDENTIFICATION OF HAZARDOUS ELEMENTS IN ULTRA-FINE AND NANOMINERALS FROM COAL FLY ASH OBTAINED IN THE DIESEL CO-FIRING. In: International Congress on Water, Waste and Energy Management, 2014, O Porto. International Congress on Water, Waste and Energy Management, 2014.

5. **BRAGA, MARCEL** ; RAMOS, C. G. ; LOPES, G. G. ; HOWER, J. C. ; Luis F. Silva . SUBLIMATES AND GASEOUS EMISSIONS FROM THE TRUMAN SHEPHERD COAL FIRE, FLOYD COUNTY, KENTUCKY: A RE-INVESTIGATION FOLLOWING ATTEMPTED MITIGATION OF THE FIRE. In: International Congress on Water, Waste and Energy Management, 2014, O Porto. International Congress on Water, Waste and Energy Management, 2014.
6. **BRAGA, MARCEL** ; MELLO, A. G. ; PIVA, G. P.; RAMOS, C. G.; KAUTZMANN, RUBENS M; Mine Closure Solutions 2014. NANO-MINERALOGICAL STUDY OF COAL AND FLY ASHES FROM COAL-BASED CAPTIVE POWER PLANT (INDIA). 2014. (Congresso).
7. **BRAGA, MARCEL** ; SILVA, A. N. ; DIAS, C. L.; PIVA, G. P.; TAFFAREL, S. R.; Mine Closure Solutions 2014. EVALUATION OF ENVIRONMENTAL POLLUTION AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF SEDIMENT RIVERS FROM BRASILIAN COAL MINING ACID DRAINAGE. 2014. (Congresso).
8. PIVA, G. P.; MELLO, A. G. ; **BRAGA, MARCEL** ; RAMOS, C. G.; TAFFAREL, S. R.; Mine Closure Solutions 2014. PERIOD OF FLIGHT SECONDARY ION MASS SPECTROMETRY AND HIGH-RESOLUTION TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY/ENERGY DISPERSIVE SPECTROSCOPY: A PRIOR STUDY OF THE DISTRIBUTION OF Cu^{2+} AND Cu^{2+} / Pb^{2+} ON A Bt HORIZON SURFACE. 2014. (Congresso).
9. PIVA, G. P.; MODESTO, R. B.; **BRAGA, MARCEL** ; NORDIN, A. P.; TAFFAREL, S. R.; Mine Closure Solutions 2014. MINERAL SPECIATION AND DISPOSAL OF SOME HAZARDOUS CONTAMINANTS IN COAL WASTE PILE FROM ANTHRACITE MINING IN PORTUGAL. 2014. (Congresso).
10. DIAS, C. L.; SILVA, A. N. ; **BRAGA, MARCEL** ; PIVA, G. P.; SILVA, LUIS F.; Mine Closure Solutions 2014. LEACHING AND MINERALOGY CHARACTERISTICS OF BENEFICIATED COAL PRODUCTS FROM SANTA CATARINA STATE, BRASIL. 2014. (Congresso).

CAPÍTULO I

Aspectos introdutórios,
objetivos, revisão
bibliográfica e metodologia.

INTRODUÇÃO

A Índia é um país com mais de um bilhão de habitantes, possuindo uma área de 7,9 milhões de km², destaca-se por ser um dos países emergentes mais importantes do mundo ficando atrás somente da China. Embora ainda sejam consideradas altas as taxas de analfabetismo, a pobreza vem diminuindo, graças ao desenvolvimento do país nos últimos anos. Crescimento esse proporcionado em grande parte devido à abundância e utilização do carvão na matriz energética desse país, o que diminui e muito o custo operacional das indústrias, por ser essa a fonte de energia mais barata até o presente momento.

Atualmente a Índia possui 10% de toda reserva mundial de carvão possuindo uma estimativa de 200 anos de utilização deste carvão, com bases nas atuais demandas. A partir de 1970 a demanda de carvão nas termoeletricas aumentou drasticamente, chegando a consumir um total de 80% do carvão produzido no país. A maior parte deste volume de carvão é transportada através de ferrovias e uma melhora na infraestrutura do transporte é necessária para um futuro desenvolvimento na utilização do carvão mineral.

Toda exploração, desenvolvimento de novas tecnologias e vendas de carvão na Índia, está sob responsabilidade do governo, que possui um órgão específico que é o Ministério do Carvão. Tal ministério também administra as principais empresas mineradoras, isso só foi possível após o governo nacionalizar praticamente todas as minas de carvão nos anos de 1972 e 1973. Atualmente mais de 90% do carvão produzido pertence a três maiores mineradoras do país que são a Coal India Limited (CIL), Singareni Colliery Company Limited (SCCL) e Neyveli Lignite Corporation (NLC), enquanto apenas uma pequena parte é destinada para a exploração privada (CHIKKATUR, 2008).

Embora seja o Ministério do Carvão que libere a exploração de novas jazidas de carvão, é o Ministério de Minas através do Serviço Geológico Indiano (GSI) que lideram as pesquisas e mapeamento de novas minas de carvão. Tal fato faz com que muitas vezes existam conflitos na extração e utilização desse minério.

Apesar da eficiência das usinas de carvão na Índia tenha aumentado consideravelmente com o passar dos anos, a tecnologia utilizada continuou praticamente a mesma por três décadas, sendo que até os dias de hoje a eficiência das usinas ainda é pequena, com uma média de apenas 29% em todo o país (CHIKKATUR, 2008). Alguns fatores são atribuídos a essa baixa eficiência como o baixo investimento em novas tecnologias e a falta de manutenção das usinas. Além do fato de que em média o carvão indiano ser de baixo poder calorífico e conter alto teor de cinzas, em comparação com carvões da Colômbia, dos Estados

Unidos e da China, por exemplo, o carvão indiano possui a metade do poder calorífico (CHIKKATUR, 2008).

Dentro do setor de energia produzida a partir de carvão, existem também grandes preocupações ambientais, as principais são: poluição do ar através do lançamento de gases gerados a partir da combustão do carvão; impactos de acidificação das águas e a degradação do solo utilizado para o depósito das cinzas. Destaca-se a má qualidade do carvão indiano, que possui alto teor de cinzas e grande concentração de enxofre orgânico, leva ao aumento da poluição atmosférica devido à falta de controle das termelétricas em sua maioria.

Na Índia é possível encontrar carvões de diferentes idades geológicas, dos períodos do Permiano e Cenozóico (SAIKIA, 2014). Estes carvões possuem características contrastantes devido ao ambiente em que ocorreu a deposição e ao grau de carbonização.

O carvão formado na era Cenozóica proveniente da região norte da Índia, possui importante papel na economia do país. As reservas totais de carvão nos jazimentos do Oligoceno e do Paleoceno é de aproximadamente 1.100 Mt (SAIKIA, 2009). Estes depósitos de carvões possuem um acúmulo não muito comum de enxofre orgânico (75-90% do enxofre total), contendo uma pequena quantidade de sulfetos de ferro, e merece uma atenção especial em relação ao beneficiamento para utilização em termoelétricas e seus aspectos relacionados ao meio ambiente, devido a dificuldade de ser beneficiado se comparado com carvões que contenham o enxofre majoritariamente como pirita, marcassita e outros sulfetos.

De modo geral o carvão indiano tem sido utilizado desde pequenas quantidades para aquecimento doméstico e preparo de alimentos em fornos, como em grandes quantidades em centrais termoelétricas e em grandes indústrias (Saikia, 2009). O estudo deste carvão é necessário para entender as questões ambientais associadas aos seus usos nas indústrias, e para proporcionar um uso energético mais eficiente, ambos decorrentes do adequado beneficiamento. Para que se haja um melhor entendimento das condições de utilização, precisa-se analisar a petrologia, composição química e mineralógica do carvão em comparação com um quadro global de carvões de distintas áreas geológicas.

O estudo em questão faz uso da microscopia eletrônica de transmissão de elevada resolução (high-resolution transmission electron microscopy-HR-TEM) para ilustrar a presença de nanopartículas presentes nesses carvões, com alto teor de enxofre. O teste de lixiviação é utilizado para verificar a mobilidade dos elementos potencialmente perigosos nas amostras em investigação.

A partir deste trabalho será possível comparar os processos de beneficiamento existentes na Índia e no Brasil a fim de se criar uma nova base de dados para o

desenvolvimento de novas técnicas de beneficiamento. Isto se deve as diferenças entre os carvões nacionais e indianos, pois o carvão brasileiro apresenta índices elevados de sulfetos e baixa concentração de enxofre orgânico, enquanto o carvão da Índia apresenta como principal característica a alta concentração de enxofre ligada organicamente a matriz do carvão. Este estudo também tem como objetivo ampliar as colaborações internacionais para grupo um interdisciplinar.

1.1 Justificativa

A Índia é um país que depende muito das termoelétricas a carvão para a geração de energia elétrica, sendo através destas usinas que a maior parte da eletricidade do país é gerada, por tanto se deve obter um melhor conhecimento técnico-científico sobre os carvões que vêm sendo utilizados.

Embora os indianos sejam beneficiados pelas grandes reservas de carvão que são suficientes para suprir as demandas das termoelétricas, o carvão mineral indiano em geral possui muitas impurezas e também um baixo poder calorífico, fazendo com que uma maior quantidade de carvão seja utilizada para gerar a eletricidade necessária ao país, e conseqüentemente acabam liberando uma maior quantidade de material particulado na atmosfera devido à baixa eficiência dos equipamentos de retenção destas centrais, por serem na maioria dos casos equipamentos obsoletos.

Por tais razões é preciso realizar um estudo sobre a geoquímica deste carvão, para que se possa desenvolver um método de beneficiamento mais eficaz, e também identificar os possíveis impactos ao meio ambiente e saúde da população que está diariamente exposta e esta poluição.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo geral, analisar a mineralogia e a química de amostras de carvões e cinzas geradas pela combustão, para embasar futuras pesquisas sobre os possíveis impactos ao meio ambiente e á saúde humana.

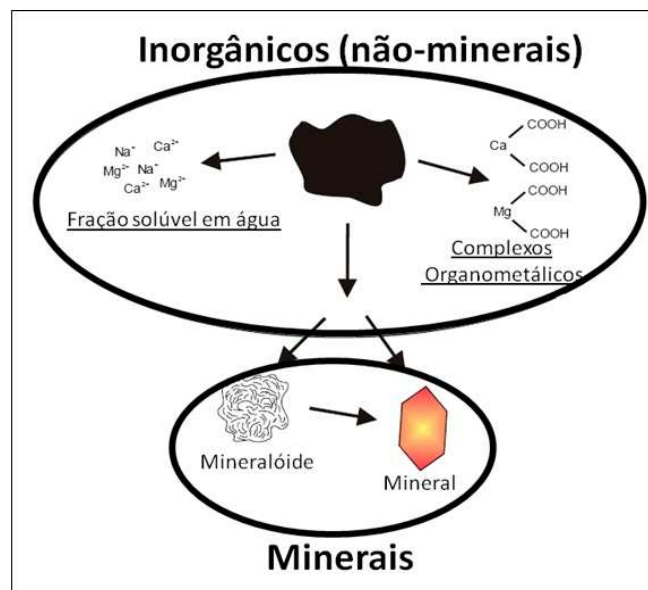
1.2.2 *Objetivos específicos*

- Analise petrográfica e química de duas amostras de carvão indiano;
- Análise petrográfica e química das amostras de cinza quanto aos constituintes majoritários e elementos traços;
- Identificar possíveis contaminantes e riscos de poluição atmosférica;
- Identificar possíveis impactos que a queima deste carvão pode causar ao meio ambiente local;
- Conhecer a mobilidade dos elementos presentes nas amostras de carvão indiano.

1.3 Carvão mineral

O carvão é um combustível de alta complexidade, que é formado amplamente, mas não exclusivamente por depósitos de plantas e material inorgânico (Figura 1). Esses depósitos formam primeiramente a turfa, e para que essa turfa consiga de transformar em carvão necessita-se de condições físicas e químicas favoráveis.

Figura 1 - Natureza dos materiais inorgânicos presentes em carvões.



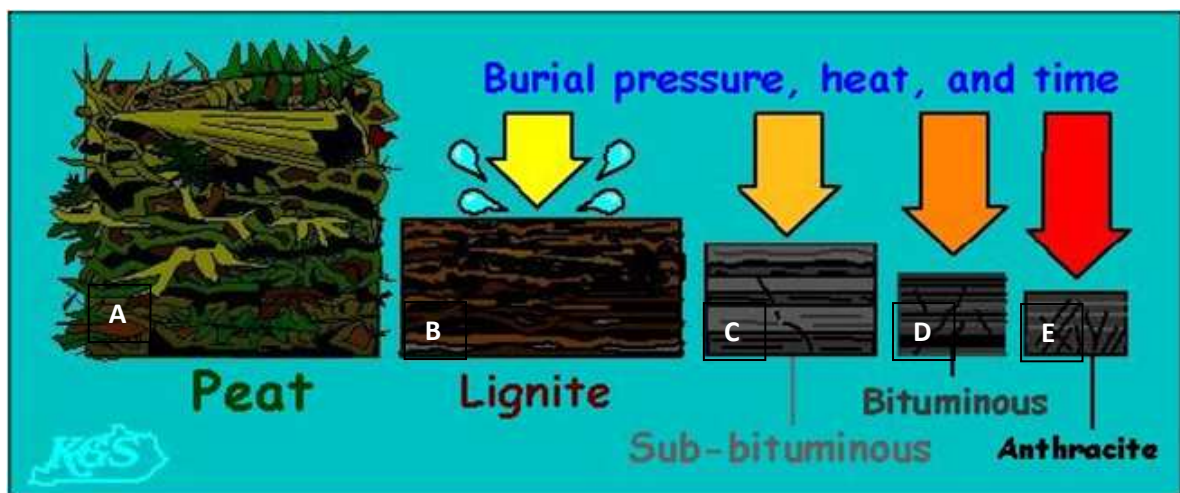
Fonte: Ward, 2007.

Basicamente o carvão possui três parâmetros fundamentais da sua composição, que são determinados pelo ambiente de deposição e/ou pela sua evolução com o passar do tempo. São eles: a petrologia orgânica que trata dos componentes orgânicos, levando em consideração também a geoquímica orgânica e dos macerais e não-macerais orgânicos que estão incorporados a estrutura do carvão; petrologia inorgânica que trata da parte dos minerais, sejam eles cristalinos ou amorfos, ou quaisquer componente inorgânico associado a estrutura dos macerais; o rank do carvão que reflete o máximo de temperatura durante o maior período de tempo que o carvão consegue suportar, que indiretamente indica a profundidade e gradiente geotérmico que prevaleceu durante todo o período de carbonificação (O'KEEFE, 2013).

Uma das condições necessárias para a formação do carvão é que a matéria orgânica não seja totalmente decomposta, para que a ela passe pelo processo de carbonificação, que nada mais é que o enriquecimento relativo do carbono. Ambientes como pântanos são propícios para formação das turfeiras, pois, são pobres em oxigênio, favorecendo a formação

de carvões húmicos, que são aqueles formados amplamente por deposição de florestas e vegetais, e necessitando de condições específicas para sua formação e uma delas é a pequena presença de oxigênio. Considerando o nível de maturação os carvões húmicos são classificados da seguinte maneira: turfa, linhito, sub-betuminoso, betuminoso, semi-antracito, antracito. Após a compactação desta matéria orgânica conhecida como turfa, ocorrem processos bioquímicos e geoquímicos, onde o carbono irá aumentar, enquanto hidrogênio e oxigênio tendem a diminuir, então se novos soterramentos acontecerem e as condições de pressão e temperatura forem favoráveis a turfa passará ao estágio de linhito que possui um baixo poder calorífico que varia de 4.000 a 6.000 quilocalorias/Kg (Mendonça Filho, 2010). Após a formação do linhito o carvão passa para o estágio de sub-betuminoso. E com a continuidade do processo o carvão passa ao rank de betuminoso, de qualidade média a alta, e o carvão de maior poder calorífico possuindo em torno de 8.500 a 9.000 quilocalorias/Kg e melhor qualidade que forma-se posteriormente é conhecido como antracito (Figura 2).

Figura 2 - Formação do carvão mineral. (A) Turfa; (B) Linhito; (C) Sub-Betuminoso; (D) Betuminoso; (E) Antracito.



Fonte: Symes, 1995.

1.4 Histórico da geração de energia a partir do carvão na Índia

A geração de energia a partir de carvão é à base da matriz energética na Índia, e grande parte permanece sob o controle do governo. A produção de eletricidade termoeleétrica na Índia teve início no ano de 1899, após a independência da Índia o consumo da energia elétrica foi controlado de maneira rígida pelo governo, com o objetivo de acabar com as desigualdades no país, o governo providenciou políticas de maneira que a energia para as áreas rurais e pequenas aldeias fosse mais barata, já que o consumo de energia era maior nas áreas urbanas em relação ao resto do país (CHIKKATUR, 2008). Nas décadas de 50 e 60 o planejamento do governo indiano estava concentrado no desenvolvimento da irrigação do setor energético, havendo uma maior ênfase da produção de eletricidade a partir da construção de usinas hidroelétricas, enquanto as termoeleétricas que produziram energia através do carvão eram importadas e tinham capacidade inferior a 100 MW.

Nos anos 70 a crise do petróleo fez com que o carvão indiano ficasse mais barato, fazendo com que o governo incentivasse o uso do carvão que era explorado na Índia em diversos setores da indústria principalmente na geração de energia elétrica (CHAKRAVARTY, 1974; PANDE, 1980). Então o governo nacionalizou as minas de carvão, afim de garantir o fornecimento das indústrias e consolidar a produção de energia elétrica a partir de carvão. E em 1975 foi criado o National Thermal Power Corporation um órgão público que teria a função de auxiliar e facilitar a instalação de usinas termoeleétricas.

Assim a produção de energia elétrica na Índia teve um grande salto na década de 1980, a capacidade de geração de energia cresceu a uma taxa de 10%. Mas a partir da década de 1990, esse crescimento sofreu uma desaceleração e o setor ficou focado então em questões mais institucionais. Apesar do setor de energia estar sob controle do governo, ele passou por drásticas mudanças no final dos anos 90. Os State Electricity Boards (SEBs) que possuíam a maior capacidade de geração de energia, sofreram grandes perdas financeiras. Começaram a ocorrer muitas perdas de transmissão e a rede de distribuição se tornou ineficiente. Buscando uma melhora na sua situação financeira os SEBs iniciaram uma reestruturação institucional, mesmo sustentados pelo Banco Mundial as privatizações foram incentivadas. No ano de 2003 o governo indiano inicia a reestruturação do setor energético, os SEBs então passam a ser privatizados, tornando-se uma grande mudança para um país que acreditava na geração de energia como uma maneira de incentivar o progresso social, através da participação ativa do Estado. Então o governo deixa de controlar a geração de energia com base no carvão e fica

somente com a supervisão das minas, com exceção de questões ambientais como a regulamentação dos impactos ambientais da mineração e a fixação de multas que ficam sob o controle do Ministério do Meio Ambiente e Florestas.

1.5 Carvão com alto teor de enxofre

Dentre os contaminantes presentes no carvão, o enxofre é um dos que possui maior relevância, pois, o dióxido de enxofre gerado durante a combustão do carvão é principal formador de chuva ácida. A ocorrência de enxofre no carvão varia entre 0,5% a 5%, ele é considerado com baixo teor de enxofre quando possui menos de 1% já quando a concentração de enxofre varia de 1% a até 3% ele é considerado um carvão com teor médio de enxofre, e com alto teor de enxofre quando a concentração ultrapassa os 3% (CHOU, 2012).

Carvões com alto teor de enxofre possuem mais elementos traços do que carvões com menor teor de enxofre (Baruah et al 2006), então é importante entender as distribuições dos elementos traços ao redor dos sulfetos, pois ajudará a avaliar as implicações ao meio ambiente durante a mineração e o uso deste minério.

A geoquímica do enxofre presente no carvão é controlada pelo ambiente de sedimentação, acumulação de matéria orgânica que irão gerar a turfa. Em carvões com menor teor de enxofre, este é derivado basicamente das plantas que deram origem a turfa, não sofrendo alterações pela água marinha rica em sulfatos. Quando o teor de enxofre é alto, significa que a fonte primária de enxofre foi a água do mar. Isto se dá devido a inundações de água marinha (CHOU, 2012).

Compostos de enxofre orgânicos podem ser formados durante o início do processo de formação do carvão, quando os restos de matéria orgânica são decompostos por atividades bacterianas (CHOU, 2012). O enxofre elemental também pode desempenhar um importante papel na formação de compostos de enxofre orgânicos.

O total de enxofre orgânico normalmente é calculado através da determinação da concentração do enxofre total menos a soma do enxofre piritoso mais o sulfático (ASTM, 1989). Já o enxofre piritoso é calculado através da extração do ferro por ácido nítrico, porém podem ocorrer erros no uso desta técnica, porque ferro não-piritoso pode ser extraído ou a extração pode ser incompleta, levando a erros na quantificação do enxofre total e do enxofre orgânico, por isso técnicas que determinam o enxofre orgânico e elemental diretamente estão sendo desenvolvidas, porém ainda não estão disponíveis para a ciência analítica.

O teor de enxofre do carvão é um parâmetro de controle importante, quanto a sua utilização em centrais térmicas. O enxofre presente no carvão proveniente do Nordeste

indiano geralmente ocorre na forma orgânica (BARUAH et al, 2007). O enxofre orgânico está ligado quimicamente aos átomos de carbono na estrutura do carvão. O enxofre piritoso ocorre no carvão como grãos do mineral pirita (FeS_2). Os carvões indianos geralmente contêm de 2% a 8% de enxofre total, onde 75-90% está ligado organicamente, enquanto o resto está em forma inorgânica como enxofre sulfático e enxofre piritoso (BARUAH et al, 2007). No entanto, a quantidade de formas de enxofre em diferentes carvões é muito variável, dependendo das condições geológicas. Vários pesquisadores realizaram investigações sobre os diferentes aspectos da ocorrência e distribuição de enxofre em vários carvões ricos nesses elementos (HAMOR - VIDO E HAMOR, 2007; WARD et al, 2007;. TURNER E RICHARDSON, 2004; CHOU, 2012; SHAO et al, 2003;. DAI et al, 2013).

Carvões com altos teores de enxofre podem ser encontrados no mundo todo, com exceção da Austrália (YUROVSKII, 1960). Enxofre orgânico, enxofre piritoso e os sulfatos são as principais formas de ocorrência do enxofre no carvão. Atualmente várias regulamentações ambientais restringem as emissões de dióxido de enxofre, gerado durante a combustão do carvão nas usinas termoeletricas, por isso algumas tecnologias para remoção deste enxofre estão sendo desenvolvidas. O enxofre inorgânico presente no carvão ocorre em sua maioria na forma de pirita, que durante o processo de mineração ele fica exposto ao ambiente, então esses rejeitos são oxidados e hidrolisados formando a chamada drenagem ácida de minas. No nordeste indiano, existe um grande depósito de carvão com alto teor de enxofre orgânico e com menores quantidades de enxofre inorgânico, fazendo com que a formação das drenagens ácidas nessa região seja bem comum.

O carvão é um combustível composto principalmente por matéria orgânica e inorgânica, tornando-o um material heterogêneo complexo. As mudanças que ocorrem durante o aquecimento do carvão, influenciam diretamente na tecnologia usada para a sua transformação em energia, porque durante esse aquecimento uma série de mudanças físicas e químicas ocorrem, gerando então uma decomposição térmica. Essa decomposição térmica vem sendo estudada (HAYKIRI-ACMA et al. 2006), pois todos os carvões liberam material volátil durante o seu aquecimento, a quantidade liberada depende das condições do aquecimento, como temperatura e pressão. Assim o poder calorífico do carvão depende de sua composição química, especialmente do carbono e do H_2 combustível.

O carvão com alto teor de enxofre sofre alterações durante o aquecimento, estas alterações dependem das condições do aquecimento, a transformação deste enxofre durante o seu uso em uma termoeletrica é o processo que gera as maiores preocupações para o meio ambiente e para a saúde humana. A ocorrência do enxofre orgânico presente no carvão é nas

formas aromáticas e alifáticas, a distribuição deste tipo de enxofre varia de carvão para carvão. Tais transformações do enxofre durante o tratamento térmico já foram estudadas e relatadas em prévios estudos (MIURA, 2000; SAXEN, 1990; WANZL, 1988). A pirita libera enxofre a uma temperatura de 350°C, logo o enxofre liberado se liga ao hidrogênio para formar H₂S. Esse enxofre também é capturado pela matriz orgânica e por minerais para formar novas fases mineralógicas amorfas principalmente compostas de Ca, Na e Fe (LIU, 2004). A maior quantidade de enxofre começa a ser liberada, durante a combustão do carvão entre 600 e 800°C.

O enxofre presente no carvão parecem apresentar-se na forma de tióis alifáticos ou aromáticos, sulfetos alifáticos ou mistos, dissulfetos alifáticos ou aromáticos, compostos heterocíclicos do tipo tiofênico (BHATNAGAR et al. 1940, CHAUDHURY et al. 1952, IYENGER et al. 1960; RODRIGUEZ et al. 1996). A presença de cinco tipos de enxofre orgânico nos carvões indianos já havia sido descrito por Kumar et al. 1992, ao avaliar a extrema dificuldade de separá-los da matriz do carvão, a menos que algum produto químico externo ou interno rompa os laços que os prendem. Uma serie de processos foram desenvolvidos (MEYERS, 1979) a fim de remover esse enxofre a um nível aceitável, para que não prejudique no poder calorífico do carvão. Vários químicos tentaram criar métodos capazes de desulfurizar estes carvões, Baruah et al. 1987 relatou que 31% do enxofre orgânico pode ser removido por hidrogenação suave usando tetralina como solvente, mas o carvão resultante após esse processo se tornava viscoso e com um elevado grau de dissolução. Mukheriee e Borthakur (2001) observaram a remoção de 10% do enxofre orgânico e a remoção completa do enxofre inorgânico, usado uma solução aquosa de hidróxido de sódio, seguido de ácido. Mukheriee et al. 2001 relatou a remoção de 5% de enxofre orgânico e uma remoção de até 78% de inorgânico, através de um tratamento de peróxido de hidrogênio na presença de ácido sulfúrico.

1.6 Nano- partículas geradas na combustão do carvão

Partículas com dimensões entre 1-100nm são consideradas nanopartículas, já partículas ultrafinas são aquelas que ficam entre 100-1000nm. Partículas de dimensões nano ou ultrafinas provocam mais danos a saúde humana do que partículas com tamanhos maiores (SAIKIA et al. 2014). Exposições de longa duração a este tipo de partículas são responsáveis por causarem inflamações de maior gravidade, do que se comparadas a partículas de igual composição química, porém com tamanho maior. A interação das nanopartículas com as células causam a geração de radicais livres que possuem importante papel na toxicidade das nanopartículas (SILVA et al. 2012). Devidos a suas pequenas dimensões, as nanopartículas podem circular livremente em um organismo e gerar diferentes tipos de complicações a saúde humana, dependendo do nível de absorção, inalação, exposição cutânea e/ou ingestão. A investigação da matéria mineral do carvão usado pela indústria no norte da Índia e a avaliação das nanopartículas presentes neste estudo, são extremamente necessárias para prevenir e reduzir os possíveis perigos a saúde humana e os impactos ambientais relacionados (CHINESE SCIENCE BULLETIN, 2009)

O carvão cenozóico proveniente do norte da Índia possui uma alta concentração de enxofre orgânico e baixo poder calorífico. Estas condições impedem que às usinas termelétricas utilizem o carvão diretamente nos seus processos devido às regulamentações ambientais estarem começando a serem mais rigorosas. É preciso, portanto, desenvolver tecnologias de beneficiamento de carvões com alto enxofre orgânico para proporcionar uma melhor utilização dos carvões existente em tal área.

É necessário conhecer a matéria mineral deste carvão assim como nanominerais associados, para que se possam desenvolver tecnologias que sejam apropriadas para realizar a descontaminação. Requerem-se então técnicas instrumentais avançadas (WARD, 2002; VASSILEV et al.,2003).

1.7 Ocorrência de alguns elementos perigosos em carvões indianos

O carvão possui um grande numero de elementos da tabela periódica (GOLDSCHMIDT, 1954; STACH et al. 1982). Swaine e Goodarzi (1995) propuseram que os elementos traços podiam ser divididos em quatro grupos que representariam sua relevância ambiental no carvão: no primeiro grupo estavam elementos como Cd, Cr, Hg, Se, que são conhecidos por serem perigosos em determinadas circunstâncias, no segundo grupo estavam

B, Cl, F, Mn, Mo, Ni, no terceiro grupo Cu, P, Th, U, V, Zn, e no ultimo grupo Ba, Co, Sb, Sn e Tl elementos que possuem baixa concentração no carvão, por isso são considerados os menos problemáticos. As concentrações dos elementos irão depender da composição da matéria vegetal que deu origem ao carvão, as características do ambiente de deposição e o processo que ocorrem durante a formação do carvão. Por causa dessa complexa e geralmente aleatório modo de ocorrência destes elementos traços, sua concentrações são bastante imprevisíveis, dependendo totalmente das características locais (ZUBOVIC,1966).

Durante a combustão do carvão em usinas termoeletricas a fim de obter em energia elétrica, acaba por liberar os elementos traços presentes no carvão e eles por sua vez geram impactos no meio ambiente. Elementos traços voláteis como As, F, Br, Cl, Cd, Pb, Hg, Sn, Zn, Sb etc. são liberados para a atmosfera na forma de gases durante a combustão do carvão, nas cinzas ficam retidos uma pequena fração dos elementos voláteis e grandes proporções dos elementos tóxicos não voláteis como Cr, V, Zr, Mn, Co, Cu, etc. que são responsáveis pela contaminação da água e do solo (SAIKIA et al. 2008).

Devido a sua origem, o carvão indiano possui alto teor de material inorgânico e os seus principais constituintes são Si, Al, O, Fe, C, N, S e Ca (SAIKIA et al. 2008). O carvão continua sendo a principal fonte de energia na Índia, o que acabou aumentando a relevância desses elementos presentes no carvão durante o processo de combustão, principalmente por causa das preocupações ambientais.

1.8 Cinzas

O carvão não é formado somente por carbono, ele também possui componentes orgânicos e inorgânicos, por tanto quando o carvão é utilizado nas termoeletricas durante o processo de geração de energia, a parte orgânica é consumida durante a combustão e a parte inorgânica que não foi consumida pelas chamas fica nas cinzas. Os elementos tóxicos presentes nas cinzas de carvão acabam contaminando as águas superficiais, águas subterrâneas, solos e ar.

Dentre os tipos de cinzas formados durante a combustão do carvão estão as cinzas volantes e as cinzas pesadas. As cinzas volantes são mais finas e podem facilmente ser liberadas para a atmosfera (AMERICAN COAL ASH ASSOCIATION, 2012). As cinzas volantes podem conter alguns elementos traços que possuem certa relevância em relação ao meio ambiente e a saúde humana, entre eles estão o As, Zn, Se, e P entre muitos outros. As cinzas de fundo são mais pesadas, e normalmente ficam acumuladas no fundo da fornalha (Gottlieb et al. 2010) e são removidas com a água.

Aparentemente pessoas que moram próximos a locais onde há disposição de cinzas de carvão parecem estar sujeitos a adquirirem câncer, devido ao risco da contaminação dos recursos hídricos que sejam próximos a este depósito, um dos principais contaminantes existentes nas cinzas é o arsênio, um elemento carcinogênico (GOTTlieb et al. 2010). As principais consequências a longa exposição dos elementos presentes nas cinzas do carvão são problemas no coração, câncer, problemas pulmonares, impactos no sistema nervoso, etc (U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Amostras

Duas amostras de carvão run-of-mine (ROM) com alto teor de enxofre foram coletadas da formação Tikak Parbat e da formação Moulong Kimong, as mostras foram denominadas de T2 e MK.

A amostra T2 é proveniente da região carbonífera do Makum (latitude 27°13'-27°23' N; longitude 95°35'-96°00' E) localizado a nordeste do distrito de Tinsukia, Assam. A amostra MK foi coletada na região de Moulong Kimong (latitude 26°19'7''; longitude 94°30'44'' E) que fica a sudoeste de Nagaland.

Cada amostra coletada tinha aproximadamente 100 Kg de carvão bruto, ou seja, sem nenhum tipo de beneficiamento. Então as amostras foram reduzidas por um processo de quarteamento, até a obtenção de uma amostra com massa de 1 kg. O restante das amostras foram guardadas para futuras análises.

2.2 Métodos para análise do carvão

Todas as análises realizadas se basearam em procedimentos padrão para análises de carvão (ASTM D3172 e D3176). As análises das fases do enxofre serão feitas a partir de um método padrão (ASTM D2492-02), que quantifica o enxofre total, enxofre piritico e sulfático, calculando assim o enxofre orgânico através da diferença entre o enxofre total e a soma do enxofre piritoso e sulfático.

2.2.1 *Análise Petrográfica*

Um microscópio de reflexão de luz Leitz Orthoplan equipado com uma 50-x reflected-light oil-immersion foi utilizado para identificar e quantificar os diferentes tipos de macerais contidos nas amostras de carvão, o resultado é expresso Vol% de cada maceral encontrado e a nomenclatura que irá ser utilizada é a recomendada pelo Comitê Internacional de carvão e Petrologia Orgânica (ICCP) (ICCP system., 1994). Através desta análise foi feita também a reflectância da vitrina, que é usada pra se conhecer o grau de carbonificação. Para a análise petrográfica dos carvões foram reportadas treze imagens, sendo seis imagens da amostra MK e sete imagens da amostra T2.

O método consiste em medir o percentual de luz branca que é refletida da amostra, que vai mudando de acordo com o grau de carbonificação, e comparando-se a cor da vitrinita com padrões de refletância já conhecidos se é capaz de identificar o grau de carbonificação do carvão.

2.2.2 Mineralogia

Amostras representativas dos carvões MK e T2 foram submetidas à combustão em baixa temperatura, pra isso se usará um low-temperature ash (LTA) seguindo procedimentos Standarts, Australia (2000). O percentual de cinzas obtidas pela LTA foi determinado para cada amostra a fim de quantificar posteriormente os minerais sem que estes fossem alterados geoquimicamente.

Para a análise mineralógica foi utilizado Difração de Raio-X, usando-se um difratômetro Phillips PW1830 com radiação Cu K α . A análise quantitativa das fases minerais presentes no LTA foram realizadas com o software de interpretação SIROQUANTTM.

O estudo da mineralogia de partículas ultrafinas foi realizado por microscopia eletrônica de transmissão(HR-TEM) e microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva de raios-X(MEV/ EDS). EDS foi gravado no modo de imagem TEM e SEM, logo foram quantificadas utilizando o software VisionES, que utiliza o método de película fina para converter a contagem de raios-X de cada elemento em percentagens atômicas ou peso. Os Padrões das difrações eletrônicas das fases cristalinas foram gravadas em modo SAED (área selecionada da difração de elétrons) ou MBD (microbeam diffraction), e os espaçamentos d foram comparados com o banco de dados de difração de compostos inorgânicos do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD) para que fosse possível identificar as fases cristalinas presentes em cada amostra (ICDD, 2011; Silva et al, 2011a; Silva et al, 2011b).

2.2.3 Caracterização química

Porções representativas de cada amostra de carvão ($< 0,212$ mm) foram incineradas a uma temperatura de 815°C, logos as amostras de cinzas serão preparadas para que serem analisadas na forma de pastilhas prensadas de borisilicato, seguindo o método do Norrish e Hutton (1969), para que então fossem analisada por fluorescência de raios-X, utilizando o equipamento Philips PW 2400 e software SuperQ para determinar os elementos majoritários.

Para se determinar os elementos minoritários as amostras de carvão passarão por um processo de extração ácida proposto por Querol et al., 1997. Este processo (em triplicata) envolve a dissolução com HNO_3 quente, após foi feita a digestão do resíduo com HF-HNO_3 , HClO_4 . As soluções que se originaram a partir desta análise foram então analisadas por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado (ICP-AES) e também por espectrometria de massa (ICP-MS) para identificar elementos minoritários e traços. Para comprovar a eficácia dos processos, um carvão de referência internacional (SARM) também passou o mesmo processo. Este processo analítico possui uma margem de erro estimada em 3% e essa margem sobe para 10% para elementos como Cd, Mo, e P.

Com o objetivo de conhecer a mobilidade dos elementos presentes no carvão, foi aplicado um teste de lixiviação, ele possui conformidade com o padrão da União Européia (EN 12457-2:2002). Este teste de lixiviação foi realizado com uma razão de líquido para sólido (L/S) de 10 L/kg, com tempo de agitação de 24 horas e usando água Milli-Q como agente lixiviador. O teste foi realizado em triplicata. As concentrações dos elementos lixiviados foram então determinados por análise de ICP-AES e ICP-MS.

Referências

Alastuey A.; Garcia-Sanchez A.; Lopez F.; Querol X. **Evolution of pyrite mud weathering and mobility of heavy metals in the Guadiamar valley after the Aznalcollar spill, southwest Spain**: The Science of the Total Environment, v.242, 41–55 p, 1999

American Society for Testing and Materials ASTM D3172-89: Proximate Analysis of Coal and Coke. Annual Book of ASTM Standards, Coal and Coke vol. 05.05. 1991

American Society for Testing and Materials ASTM D3176-89: Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke. Annual Book of ASTM Standards, Coal and Coke vol. 05.05. 1991

American Society for Testing and Materials ASTM D2492: Test Method for Forms of Sulfur in Coal. Annual Book of ASTM Standards, Coal and Coke vol. 05.06. 2005

Bajpai,Rajesh; Upreti, Dalip K.; Nayaka, S.; Kumari; B. **Biodiversity, bioaccumulation and physiological changes in lichens growing in the vicinity of coal-based thermal power plant of Raebareli district, north India**. Journal of Hazardous Materials, Volume 174, Issues 1–3, 15 February 2010, p. 429-436

Baruah, B. P.; Khare, Puja **Desulfurization of Oxidized Indian Coals with Solvent Extraction and Alkali Treatment** *Energy Fuels*, 2007, 21 (4), 2156-2164.

Baruah, Bimala P.; Saikia, Binoy K.; Kotoky, Prabhat; Rao, P. Gangadhar **Aqueous Leaching on High Sulfur Sub-bituminous Coals, in Assam, India** *Energy & Fuels* 2006, 20, 1550-1555.

Baruah, B. P.; Borodoloi, C. S.; Saikia, P. C.; Sain, B.; Mazumdar, B. J. *Mines, Met. Fuels* **1987**, 102-123

Bhatnagar, S. S.; Dutta N. L. **Report, Board of Scientific and Industrial Research; Department of Commerce, Govt. of India**, 1940; Vol. 41, pp 16-17.

BHEL, Bharat **Heavy Electricals Limited** Disponível em: <<http://www.bhel.com/home.php>> Acesso dia 3 de novembro de 2013

Borah, R.C.; Ghosh, P.; Rao, P.G. **Devolatilization of coals of North-Eastern India under fluidized bed conditions in oxygen-enriched air**. Fuel Processing Technology, Volume 89, Issue 12, December 2008, p. 1470-1478

Boruah, Rajani K.; Saikia, Binoy K.; Baruah, Bimala P.; Dey, Nibaran C. **X-ray scattering study of the average polycyclic aromatic unit in Ledo coal**. Journal of Applied Crystallography (2008). 41, 27–30.

CENTRO UNIVERSITÁRIO LA SALLE **Manual para Apresentação de Projeto de Pesquisa do Centro Universitário La Salle 3. ed. 2011**. Disponível em: <<https://academicos.unilasalle.edu.br/portal.php>> Acesso em: 1 de dezembro de 2013

Chandra , Debabrata; Chaudhuri, Swapan Gobinda and Ghose, Subrata **Distribution of sulphur in coal seams with special reference to the Tertiary coals of North-Eastern India**. Department of Geology, Central Fuel Research Institute, Dhanbad 828108, India, 1979

Chaudhury, J. K.; Dutta, P. B.; Ghosh, S. R. *J. Sci. Ind. Res.* **1952**, 118, 146

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

Chou, Chen-Lin; **Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins**. International Journal of Coal Geology 100 (2012) 1–13.

Dias, Camila L.; Oliveira, Marcos L.S.; Hower, James C.; Taffarel, Silvio R.; Kautzmann, Rubens M.; Silva, Luis F.O.; **Nanominerals and ultrafine particles from coal fires from Santa Catarina, South Brazil**. International Journal of Coal Geology 122 (2014) 50–60.

Dwivedi, Sourabh; Saquib, Quaiser; Al-Khedhairi, Abdulaziz A.; Ali, Al-Yousef Sulaiman; Musarrat, Javed; **Characterization of coal fly ash nanoparticles and induced oxidative**

DNA damage in human peripheral blood mononuclear cells *Science of the Total Environment* 437 (2012) 331–338.

Finkelman RB. **Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: Levels of confidence.** *Fuel Proc Tech.* v.39, p. 21-34, 1994

Finkelman R.B. **Mode of occurrence of trace elements in coal.** US Geological Survey Open File Report 81-099, 312, 1981.

Finkelman, R. B. **Trace and minor elements in coal.** In M. H. Engel & S. A. Macko (Eds.), *Organic geochemistry* (pp. 593–607). New York: Plenum.,1993

Goldschmidt, V.M., in **Geochemistry Oxford University Press** , Muir, A., Ed., London, 1954

Gottlieb, Barbara; Gilbert, Steven G.; Evans, Lisa Gollin **Coal Ash: The toxic threat to our health and environment.** A Report From Physicians For Social Responsibility and Earthjustice, setembro, 2010.

H. Haykiri-Acma, S. Yaman, S. Kucukbayrak, H. Okutan, **Energy Sources, Part A 28 (2006)** 135–147. Miura, *Fuel Process. Technol.* 62 (2000) 119–135.

Helle, Sonia; Gordon, Alfredo; Alfaro,Guillermo; García, Ximena; Ulloa, Claudia; **Coal blend combustion: link between unburnt carbon in fly ashes and maceral composition** *Fuel Processing Technology* 80 (2003) 209– 223

Holz M., Kalkreuth W., Banerjee I. **Sequence stratigraphy of paralic coal bearing strata: an overview.** *Int. J. Coal Geol.* 48, 147–179, 2002.

IAEA,Country **Nuclear Power Profiles 2013** Edition Disponível em:<http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/CNPP2013_CD/countryprofiles/India/India.htm>Acesso dia 15 de outubro de 2013

Iyenger, M. S.; Guha, S.; Beri, M. L. *Fuel* **1960**, 39, 235.

KÖCHE, José Carlos. **Fundamentos de metodologia científica: teoria da ciência e iniciação à pesquisa**. 21. ed. Petrópolis, RJ: Vozes, 2003.

Kumar, A; Srivastava, S. K. *Fuel* **1992**, 718-719.

Martinello, Kátia; Oliveira, Marcos L.S.; Molossi, Fernando A.; Ramos, Claudete G.; Teixeira, Elba C.; Kautzmann, Rubens M.; Silva, Luis F.O. **Direct identification of hazardous elements in ultra-fine and nanominerals from coal fly ash produced during diesel co-firing**. *Science of the Total Environment* 470–471 (2014) 444–452.

Mastalerz, Maria; Hower, James C.; Drobnik, Agnieszka; Mardon, Sarah M.; Lis, Grzegorz; **From in-situ coal to fly ash: a study of coal mines and power plants from Indiana** *International Journal of Coal Geology* 59 (2004) 171– 192.

Medonça Filho, J.G., Guerra S.M.G., Cazzulo-Klepzig M., Mendonça J., Silva T.F., Menezes T.R., Bongilolo D.E., 2010. **Organic Facies Characterization of a Sedimentary Section from the Santa Catarina Coalfield**. T.S.O.P Annual Meeting, Denver, Colorado, USA, Abstracts, p. 42.

Meyers, R. A. **Introduction to chemical coal cleaning. Symposium on coal cleaning to achieve Energy and environmental goals**; Environmental Protection Agency: Washington, DC, 1979; Vol. II, EPA-600/7-79-098b.

Mukherjee, K.N., Dutta, N.R., Chandra, D. and Singh, M.P., 1992. **Geochemistry of trace elements of Tertiary coals of India**. *Int. J. Coal Geol.*, 20: 99-113. August 21, 1991

Mukherjee, S.; Borthakur, P. C. *Fuel* **2001**, 80, 2038-2041

Mukherjee, S.; Mahiuddin, S.; Borthakur, P. C. *Energy Fuels* **2001**, 15, 1418-1424.

NTPC, **National Thermal Power Corporation** Disponível em: <<http://www.ntpc.co.in/>>
Acesso dia 19 de outubro de 2013

Oliveira, Marcos L.S. **Caracterização geoquímica do carvão utilizado na central termelétrica de Santa Catarina – Brasil, e seus possíveis impactos ambientais** Tese (Doutorado), Universidade Santiago de Compostela, 2012

Oliveira, Marcos L.S.; Marostega, Fabiane; Taffarel, Silvio; R.; Saikia, Binoy K.; Waanders, Frans B.; DaBoit, Kátia; Baruah, Bimala P.; Silva, Luis F.O. **Nano-mineralogical investigation of coal and fly ashes from coal-based captive power plant (India): An introduction of occupational health hazards** Science of The Total Environment, Volumes 468–469, 15 January 2014, Pages 1128-1137

O'Keefe, Jennifer M.K.; Bechtel, Achim; Christanis, Kimon; Dai, Shifeng; DiMichele, William A.; Eble, Cortland F.; Esterle, Joan S.; Mastalerz, Maria; Raymond, L. Anne; Valentim, Bruno V.; Wagner, Nicola J.; Ward, Colin R.; Hower, James C. **On the fundamental difference between coal rank and coal type.** International Journal of Coal Geology, Volume 118, 1 October 2013, p. 58-87

Q. Liu, H. Hu, Q. Zhou, S. Zhu, U. Chen, *Fuel Process. Technol.* 85 (2004) 863–871.

Ribeiro, J.; Silva, T.F.; Filho, J.G. Mendonça; Flores, D.; **Fly ash from coal combustion – An environmental source of organic Compounds.** Applied Geochemistry 44 (2014) 103–110.

Ribeiro, Joana; DaBoit, Kátia; Flores, Deolinda; Kronbauer, Marcio A.; Silva, Luis F.O. **Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron- to nano-particles in anthracite fly ash** Science of the Total Environment 452–453 (2013) 98–107.

Rodriguez, R. A.; Jul, C. C.; Gomez-Limon, D. *Fuel* 1996, 75, 606-612.

Sain, B.; Saikia, P.C.; Baruah, B.P.; Bordoloi, C.S.; Mazumder. B. *Fuel* 1991, 70, 753-755

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.

Saikia, Binoy K.; Khound, Kakoli; Baruah, Bimala P. **Extractive de-sulfurization and de-ashing of high sulfur coals by oxidation with ionic liquids** *Energy Conversion and Management* xxx (2014) xxx–xxx.

Saikia, Binoy K.; Sarmah, Mridusmita; Khare, Puja; Baruah, Bimala P; **Investigation on inorganic constituents in Indian coal and emission characteristics of the particulates (PM_{2.5} and PM₁₀)** *Energy Exploration & Exploitation*. Volume 31, Number 2, 2013, pp. 287–315.

Saikia, B. K.; Goswamee, R. L.; Baruah, B. P.; Baruah, R. K.; **Occurrence of Some Hazardous Metals in Indian Coals**. *Coke and Chemistry*, 2009, Vol. 52, No. 2, pp. 54–59.

Saikia, Binoy K.; Baruah, R. K.; Gogoi, P. K.; **XRD and FT-IR investigations of sub-bituminous Assam coals** *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 30, No. 4, August 2007, pp. 421–426.

Sarah M. Mardon, James C. Hower, Jennifer M.K. O'Keefe, Maria N. Marks, Daniel H. Hedges **Coal combustion by-product quality at two stoker boilers: Coal source vs. fly ash collection system design**. *International Journal of Coal Geology* 75 (2008) 248–254.

S.C. Saxena, *Pror. Energy Combust. Sci.* 66 (1990) 55–94.

Silva, Luis F.O.; DaBoit, Kátia; Sampaio, Carlos H.; Jasper, André; Andrade, Maria L.; Kostova, Irena J.; Waanders, Frans B.; Henke, Kevin R.; Hower, James C.; **The occurrence of hazardous volatile elements and nanoparticles in Bulgarian coal fly ashes and the effect on human health exposure**. *Science of the Total Environment* 416 (2012) 513–526.

Silva, Luis F.O.; Jasper, André; Andrade, Maria L.; Sampaio, Carlos H.; Da, Shifeng; Li, Xiao; Li, Tian; Chen, Weimei; Wang, Xibo; Liu, Huidong; Zhao, Lixin; Hopps, Shelley G.; Jewell, Robert F.; Hower, James C.; **Applied investigation on the interaction of hazardous elements binding on ultrafine and nanoparticles in Chinese anthracite-derived fly ash** *Science of the Total Environment* 419 (2012) 250–264.

Silva, Luis F.O. **Multianalytical approach to understanding implications of coal rejects: Paragenesis and environmental impact**. Tese (Doutorado), Universidade Santiago de Compostela, 2011

Silva LFO, da Boit, Katia M. **Nanominerals and nanoparticles in feed coal and bottom ash: implications for human health effects**. *Environ Monit Assessm.* v. 174, p. 187-97, 2011e.

Silva, L.F.O.; Moreno, T.; Querol, X. **An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash** *Science of the Total Environment* 407 (2009) 4972–4974.

Stach, E., Mackowsky, M.Th., Teichmuller, M., et al., **Stach's Textbook of Coal Petrology**, Gebruder Bornträger Berlin Stuttgart, 1982, pp. 127–140.

Swaine, D.J. and Goodarzi, F., in **Environmental Aspects of Trace Elements of Coal**, Goodarzi, F., Ed., Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995, pp. 1–4.

Symes, R.F., 1995. Rochas e Minerais, ISBN-13: 9789722211031, Ed. Verbo. Ward, C.R., French, D., 2007. **Analysis and Significance of Mineral Matter in Coal** These notes are modified from material presented at the 21st Annual Meeting of The Society for Organic Petrology in Sydney, Australia on 24 September, 2004.

Tiwary, R.K.; Dhar, B.B. **Environmental Pollution From Coal Mining Activities In Damodar River Basin, India**. *Mine Water And The Environment*, Vol.15, June-December Issue, 1994 p.110

W. Wanzl, *Fuel Process. Technol.* 20 (1988) 317–336.

Yurovskii, A. Z. **Sulphur in Coals**; Academy of the Sciences of the USSR, Moscow, Russia, 1960 (English translation by INSDOC, New Delhi, India, 1974)

Zubovic, P., in **Coal Science**, Gould, R.F., Ed., Washington, DC: ACS Advance Chemistry Series, 1966, vol. 55, p. 221.

CAPÍTULO II

GEOCHEMISTRY AND NANO-MINERALOGY OF TWO MEDIUM-SULFUR NORTHEAST INDIAN COALS

Binoy K. Saikia , Colin R. Ward ,
Marcos L.S. Oliveira, James C. Hower,
Bimala P. Baruah, **MARCEL BRAGA**, Luis F. Silva.

International Journal of Coal
Geology, 121, 26-34.



Geochemistry and nano-mineralogy of two medium-sulfur northeast Indian coals



Binoy K. Saikia^{a,*}, Colin R. Ward^b, Marcos L.S. Oliveira^c, James C. Hower^d, Bimala P. Baruah^a, Marcel Braga^c, Luis F. Silva^{c,e}

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

^b School of Biological, Earth and Environmental Sciences, University of New South Wales, Australia

^c 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

^d University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511, United States

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 September 2013

Received in revised form 8 November 2013

Accepted 13 November 2013

Available online 20 November 2013

Keywords:

Trace element

Coal petrology

Nanoparticle

India

ABSTRACT

The petrology, mineralogy, and inorganic geochemistry of two contrasting high-sulfur, vitrinite-rich subbituminous to bituminous coals from the North Eastern Region (NER) of India have been studied using a combination of optical microscopy, quantitative X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM/SAED), and chemical analysis techniques. The study reveals that the Fe nano-particles are present in Indian high-sulfur Tertiary coals including nano-pyrite, Fe-oxyhydroxides and a small amount of sphalerite. The pyrite is present as framboids and unsymmetrical cubic crystals (rhombohedral). They contain potentially hazardous elements viz. As, Pb, and Se measured by EDS techniques. Mineral-matter residues isolated from the coals by low-temperature oxygen-plasma ashing are dominated by carbonate minerals (calcite, dolomite, ankerite), pyrite and pyrite oxidation products (jarosite and coquimbite), kaolinite, illite, and quartz. Sulfate-bearing phases such as tschermigite, bassanite and gypsum are also present, probably as artifacts of the plasma-ashing process.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Coals of both Permian (Gondwana) and Cenozoic age are found in India. The coals of these two geological sequences have contrasting characteristics, due in part to differences in the environment of deposition and in part to differences in coal rank. Gondwana coals are the largest coal resource in India. The Cenozoic coals in the northeast states of India have been playing an important role in the Indian economy for the last few decades. Total resources of these Palaeocene to Oligocene coals are approximately 1100 Mt, which is around 0.37% of India's total coal resources (Saikia, 2009). The northeast Indian coals have unusual physico-chemical attributes with high organic sulfur (75–90% of total sulfur), with lesser amounts of pyritic and sulfate sulfur. Thus, they deserve special attention in view of their cleaner utilization in thermal plants and the consequent environmental issues (Zamuda and Sharpe, 2007). These coals have also been utilized in coke ovens and related industries in the region. A better understanding of the mineral matter of these coals, however, is necessary to address environmental concerns associated with coal-based industries, and to assist more effective energy planning and management.

India's coal-fired plants alone emit more than 0.11 Mt particulate matter, 4.3 Mt SO₂, and 1.2 Mt NO_x per year (Scott et al., 2000). This pollution intensity depends on the mineral matter (ash yield) and sulfur content of the coal burned. Solid residues, such as coal ash, overburden (waste or spoil), or mine rejects from Indian coal processing systems may contain potentially toxic trace elements (Baruah and Khare, 2010; Singh et al., 2011).

1.1. High sulfur coals

A high portion of sulfur in northeast Indian coals occurs in organic form (Baruah et al., 2006). These coals generally contain 2–8% total sulfur, where 75–90% is of organic sulfur, while the rest is in inorganic form viz. sulfate and pyritic sulfur (Baruah and Khare, 2007). However, the amount of forms of sulfur in different coals throughout the world is highly variable, depending on geologic conditions (Chou, 1997). Several researchers have carried out detailed investigations of the occurrence and distribution of sulfur in various high-sulfur coals in the world (Chou, 2012; Dai et al., 2013a,b,c; Hamor-Vido and Hamor, 2007; Shao et al., 2003; Turner and Richardson, 2004; Ward et al., 2007). The geochemical anomalies, mineralogy, isotopic composition, and petrology of high-organic-sulfur coals were also extensively reported by several authors (Dai et al., 2002, 2003, 2008, 2013a; Damste et al., 1999;

* Corresponding author.

E-mail address: bksaikia@gmail.com (B.K. Saikia).

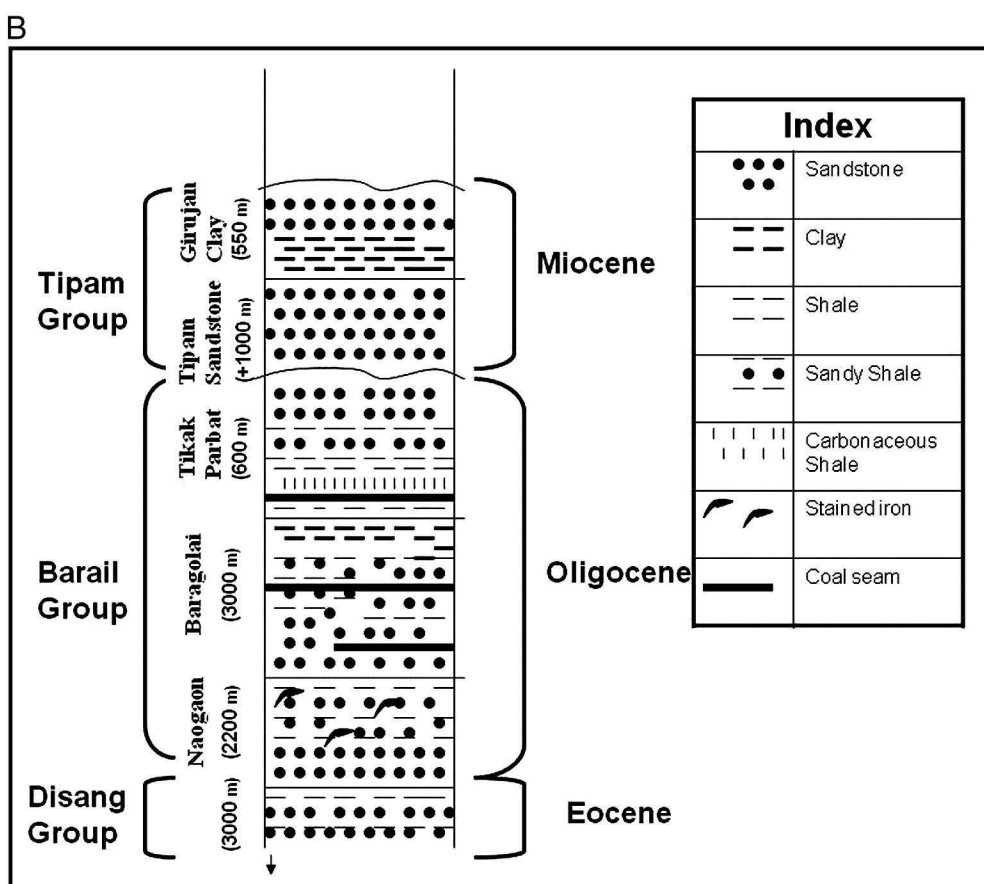
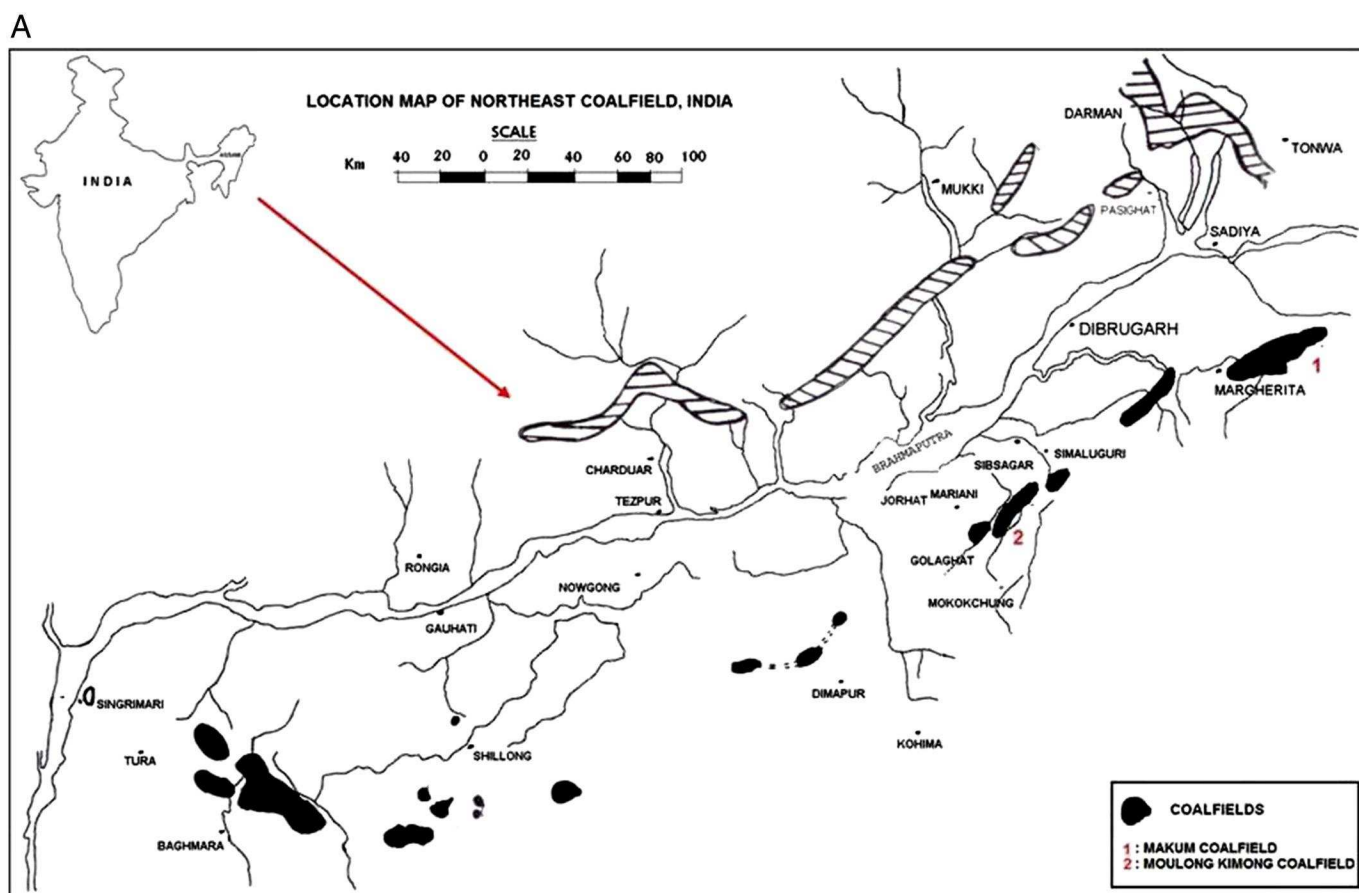


Fig. 1. A: Geological map of the northeast Indian coalfields. B: Sedimentary sequences of the northeast Indian coalfields.

Marshall and Draycott, 1954; Smith and Batts, 1974). The organic sulfur content was reported to be more uniform throughout a vertical section of a coal seam than the pyritic sulfur content (Gluskoter and Simon, 1968). Dai et al. (2008) studied a super high-organic-sulfur (SHOS) coal of the Late Permian age from the Yanshan Coalfield, southwestern China and found the evidence of volcanic ash components present in the coal. However, the aspects of laboratory-ash geochemistry and nano-mineralogy of Cenozoic Indian coals, particularly those with high organic sulfur, have not been adequately studied.

1.2. Nano-particles from coal utilization

Any particle with dimensions in the 1 nanometer (nm) and 100 nm range is termed as nanoparticle (or ultrafine particle). Nano-particles and other ultrafine particles generated from coal processing are thought to induce more severe health impacts than larger respirable particles as the former can circulate in a living organism and generate human health hazards through different toxicokinetic pathways such as absorption, inhalation exposure, or cutaneous and ingestion exposure (Warheit, 2004; Warheit et al., 2003). Thus, investigations of the mineral matter of the coals used by industry in Northeast India, including evaluations of nano-particle levels, are essential to predict and reduce hazards from such sources to human health and related environmental impacts (Yu et al., 2009). These Cenozoic coals of Northeast India have high concentrations of organic sulfur and low ash-fusion temperatures, and cannot be directly used in thermal plants due to the increasingly stringent environmental regulations (Baruah et al., 2006). Initiatives to promote clean coal technologies are therefore essential to meet the environmental requirements. Knowledge on the sulfur, mineral matter and associated nano-minerals in these coals may assist in designing the appropriate clean coal technologies such as selection of suitable scrubbers. A number of potentially hazardous elements in nanoparticles were found to be present in the coal gasification residues (Kronbauer et al., 2013). This, in turn, requires the use of advanced instrumental techniques (Vassilev and Tascón, 2003; Ward, 2002). The petrology of the coals, however, also needs to be evaluated as a basis for better understanding of the process conditions for utilization of the coals (Suarez-Ruiz and Crelling, 2008) and the mineral matter needs to be considered within a wider framework of the overall coal petrology.

The results presented here were obtained from mineralogical and chemical characterization of the coals from the northeast part of India. The main objective of the study is to understand the mineralogy including ash chemistry for assessment of their possible impacts on the environment and human health during thermal utilization. HR-TEM was also used in this study to show the presence of any nanoparticles in the two Indian medium-sulfur coals. The leaching experiments were also performed for prediction of the release of potentially harmful elements (PHEs) from the coal samples.

2. Materials and methods

2.1. Coal samples and their geologic setting

Two run-of-mine (ROM) samples of medium-sulfur coal were collected from the Oligocene Tikak Parbat Formation (the uppermost member of the Barail Group) in Northeast India. Approximately 100 kg of each bulk coal sample was collected. The samples were reduced to ~1-kg by the coning and quartering method. Samples were then crushed

Table 2
Petrology of two Indian coal samples (vol.%).

Sample	MK		T2	
	Total	Mineral-free	Total	Mineral-free
Telinite	0.4	0.4	1.0	1.0
Collotelinite	58.4	65.5	70.2	71.5
Total telovitrinite	58.8	65.9	71.2	72.5
Vitrodetrinite	23.0	25.8	18.2	18.5
Collodetrinite	0.0	0.0	0.0	0.0
Total detrovitrinite	23.0	25.8	18.2	18.5
Corpogelinite	0.8	0.9	1.6	1.6
Gelinite	0.0	0.0	0.0	0.0
Total gelovitrinite	0.8	0.9	1.6	1.6
Total vitrinite	82.6	92.6	91.0	92.7
Fusinite	0.0	0.0	0.0	0.0
Semifusinite	0.4	0.4	1.8	1.8
Micrinite	0.0	0.0	0.0	0.0
Macrinite	0.0	0.0	0.4	0.4
Secretinite	0.2	0.2	0.2	0.2
Funginite	0.8	0.9	0.8	0.8
Inertodetrinite	0.0	0.0	0.0	0.0
Total inertinite	1.4	1.6	3.2	3.3
Sporinite	1.4	1.6	0.6	0.6
Cutininite	1.6	1.8	1.2	1.2
Resinite	2.0	2.2	1.6	1.6
Alginite	0.0	0.0	0.0	0.0
Liptodetrinite	0.0	0.0	0.6	0.6
Suberinite	0.2	0.2	0.0	0.0
Exsudatinite	0.0	0.0	0.0	0.0
Total liptinite	5.2	5.8	4.0	4.1
Silicate	4.4	–	0.4	–
Sulfide	0.4	–	0.4	–
Carbonate	6.0	–	1.0	–
Other	0.0	–	0.0	–
Total minerals	10.8		1.8	
R _{max}	0.59		0.61	
St dev	0.05		0.04	
R _{random}	0.48		0.59	
St dev	0.03		0.04	

and sieved to <0.212-mm for chemical analysis and stored in plastic bags for other analyses.

One sample (T2) was taken from the Makum coalfield (latitude 27°13'–27°23' N; longitude 95°35'–96°00' E) located in the northeast part of the Tinsukia District, Assam (Fig. 1A). The other sample (MK) was collected from the Moulong Kimong coalfield (latitude 26°19'7" N; longitude 94°30'44" E), located further to the south–west in Nagaland. The coal samples are from the 60 feet seam. The Tikak Parbat Formation is represented by alternate bands of sandstone, shale, and carbonaceous shale with four to five workable coal seams. It is tectonically more disturbed than the underlying Boragolai and Naogaon Formations. Major folds and faults occur in the uppermost part of the Tikak Parbat Formation, and the southern and northern boundaries of the Makum coalfield are marked by the regional Margherita Thrust and Haflong Disang Thrust, respectively (Ahmed, 1996). The lithological assemblages in different formations in Makum coalfield are represented by shales with thin partings of sandstone and sandy shale in the Disang Group; flaggy sandstones with partings of splintery shales and sandy shales in the Naogaon Formation; hard sandstones with clay, shale and thin unworkable coal seams in the Boragolai Formation; hard sandstones with sandy shale, clay, sandy clay, carbonaceous shale, and thick workable coal seams in the Tikak Parbat Formation; pebbly sandstone with thin conglomerate beds in the Tipam sandstone; and clay beds in Girujan clay.

Table 1
Proximate and ultimate analysis data for coals (wt.%; as received basis).

Coal samples	Ash	M	VM	FC	C	H	O	N	S _{total}	S _{py}	S _{sulf}	S _{org}
MK	14.64	2.56	42.47	40.33	65.01	4.61	12.13	1.07	2.54	0.76	0.58	1.61
T2	3.31	1.29	42.29	53.11	77.89	5.69	4.37	0.83	2.95	0.45	0.34	2.16

M, moisture; VM, volatile matter; FC, fixed carbon; S_{py}, pyritic sulfur; S_{sulf}, sulfate sulfur; S_{org}, organic sulfur.

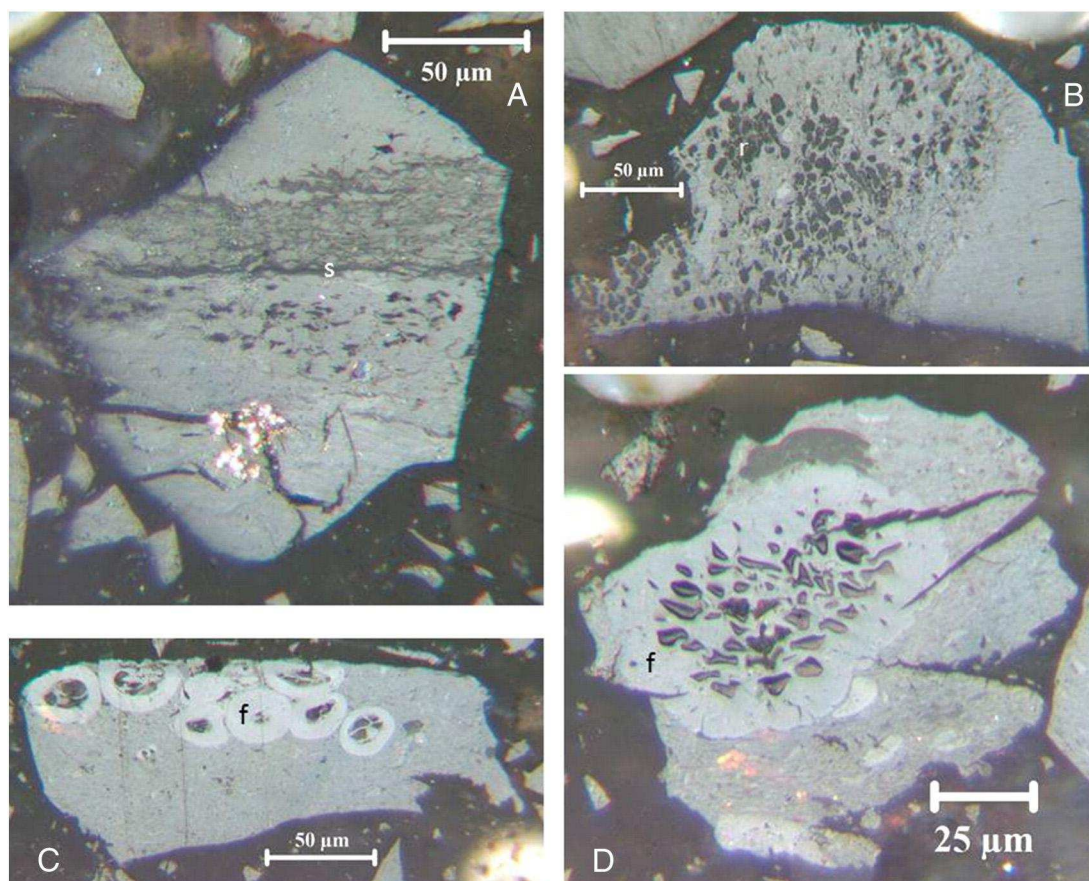


Fig. 2. Petrology of coals: A. suberinite (s) (image MK 05); B. resinite (r) (image MK 06); C. funginite (f) (image T2 01); D. funginite (f) (image T2 07).

The entire sequence largely represents argillaceous facies of sediments. The locations, including a sedimentary sequence column, are shown in Fig. 1B.

2.2. Methods for coal analysis

The proximate and ultimate analyses and the forms of sulfur analysis were carried out using the appropriate ASTM standard procedures (1991a, 1991b, 1996 and 2005). Particulate pellets of each coal were prepared and polished to a final 0.05-µm finish. Reflected light microscopy was carried out using a Leitz Orthoplan microscope equipped with a 50-× reflected-light oil-immersion objective, with nomenclature following the terminology recommended by the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) (ICCP, 1998, 2001).

Table 3
Mineralogical analysis (wt.%) for LTA samples by XRD and SIROQUANT.

Sample no.	MK	T2
LTA yield	19.8	6.0
Quartz	1.7	27.2
Kaolinite	5.1	20.6
Illite	5.0	
Calcite	49.8	
Dolomite		13.9
Ankerite	13.7	
Pyrite	4.5	2.7
Jarosite	1.0	5.7
Coquimbite		6.4
Tschermigite		13.8
Bassanite	19.3	4.2
Gypsum		5.5

Note: Metavoltine and possibly amorphous material also occur in the LTA of sample T2.

2.2.1. Mineralogical characterization

Representative samples of each coal (<0.212 mm) were subjected to low-temperature oxygen-plasma ashing, using an IPC plasma asher following procedures elsewhere (Standards Australia, 2000). The percentage of low-temperature ash (LTA) was determined in each case. The mineralogy of each LTA was analyzed by X-ray powder diffraction using a Phillips PW-1830 X-ray diffractometer with Cu K-alpha radiation, and the minerals present were identified by reference to the ICDD powder diffraction file. Quantitative analyses of mineral phases in the LTA were made using the SIROQUANT™ commercial interpretation software (Taylor, 1991), based on the diffraction pattern refinement principles first developed by Rietveld (Rietveld, 1969).

In order to provide further information on the minerals and ultrafine particles present in the coals, high-resolution transmission electron

Table 4
Chemical composition of coal ash (wt.%) by XRF analysis.

	Sample MK	Sample T2
SiO ₂	3.42	37.78
Al ₂ O ₃	2.61	13.58
TiO ₂	0.08	0.63
Fe ₂ O ₃	5.88	18.78
MnO	1.85	0.12
CaO	46.05	6.99
MgO	5.36	5.17
K ₂ O	0.20	0.88
Na ₂ O	0.43	2.92
P ₂ O ₅	0.15	0.04
SO ₃	30.61	10.30
Others*	3.37	2.82
Total	100.00	100.00

* Calculated by difference from 100%.

Table 5

Comparison of observed ash composition from XRF data and inferred ash composition from XRD data (wt.%).

Sample no.	MK		T2	
	Observed	Inferred	Observed	Inferred
SiO ₂	5.18	11.48	43.48	58.93
Al ₂ O ₃	3.95	6.66	15.63	13.04
TiO ₂	0.13	0.00	0.72	0.00
Fe ₂ O ₃	8.90	11.00	21.61	10.06
MnO	2.81	–	0.14	–
CaO	69.74	66.11	8.05	12.24
MgO	8.12	3.80	5.95	4.88
K ₂ O	0.30	0.96	1.01	0.86
Na ₂ O	0.65	0.00	3.36	0.00
P ₂ O ₅	0.22	0.00	0.05	0.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Note: Tschermigite and metavoltine are not included in inferred ash composition data for sample T2.

microscopy (HR-TEM) and scanning electron microscope with energy dispersive X-ray (SEM/EDS) were performed on samples from the different sites. EDS spectra were recorded in TEM and SEM image mode and then quantified using ES Vision software, which uses the thin foil method to convert X-ray counts of each element into atomic or weight percentages. Electron diffraction patterns of the crystalline phases were recorded in SAED (selected area electron diffraction) or MBD (microbeam diffraction) mode, and the *d* spacings were compared to the International Centre for Diffraction Data (ICDD) inorganic compound powder diffraction file (PDF) database to identify the crystalline phases present (ICDD, 2011; Silva et al., 2011a,b).

2.2.2. Chemical characterization

For major element analysis, portions of each powdered (<0.212 mm) coal sample were ashed at 815 °C. The ash was then fused with lithium metaborate and cast into a glass disk and analyzed by X-ray fluorescence (Philips PW 2400) following the method of Norrish and Hutton (1969) and SuperQ software.

Separate portions of each coal sample were acid digested following a two-step method devised to retain volatile elements (Querol et al., 1997). The process involved a hot HNO₃ dissolution and drying, followed by HF–HNO₃–HClO₄ digestion of the residue. The resulting solutions were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for a range of trace elements. An international coal reference material (SARM-19) was also digested and analyzed following the same procedure, and procedural blanks were also run, to check the accuracy of the analytical and digestion methods. Analytical errors were estimated at 3% for most of the elements and around 10% for Cd, Mo, and P.

In order to study the mobility of elements from coal, the EU Standard Compliance Leaching Test (EN 12457-2:2002) was applied. This is a single batch leaching test performed at a liquid to solid ratio (L/S) of 10 L/kg, with 24 h of agitation time and deionised water as the leachant. The test was performed in duplicate. Element concentrations in the leachates were determined by ICP-AES techniques.

3. Results and discussion

3.1. Proximate, ultimate, and petrographic data

Data from proximate, ultimate, and petrographic analyses of the two coals are given in Tables 1 and 2, respectively. The coals are high in sulfur, with majority of the S organically bound. The mean random reflectance of MK sample falls within the range of 0.4–0.5% provided by the International Standard for Coal Classification for subbituminous (low rank A). However, Table 2 shows that sample T2 has a mean random reflectance of 0.59%, which is within the range for high volatile C bituminous (medium rank D) coal. However, in consideration of the proximate analysis, the coal could be considered to be subbituminous.

Both coals contain nearly 93% vitrinite on a mineral-free basis (Table 2). Sample MK contains more liptinite, including suberinite (Fig. 2A) and resinite (Fig. 2B) than sample T2, whereas sample T2 has more inertinite, much of which is funginite (Fig. 2C, D). These slight

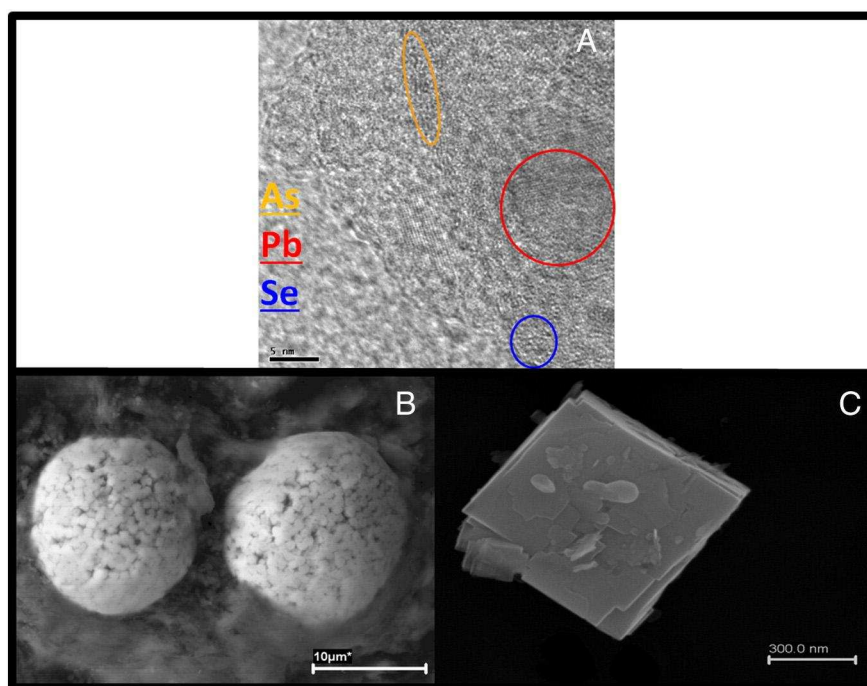


Fig. 3. Different forms of pyrite in the coal (secondary electron images). (A) Nanopyrite containing hazardous elements (MK sample); (B) agglomerated framboidal pyrite with multiple sizes (0.1–5 μm) (MK sample); (C) jarosite pseudomorph after pyrite (T2 sample).

differences may be due to their different locations as well as depositional environments, the latter not being in the scope of this study.

3.2. Mineralogy and ash chemistry

The mineralogy of the low-temperature ash (LTA) prepared from the two coal samples is listed in Table 3. The mineral matter in the coals is dominated by quartz, kaolinite, illite, calcite, and dolomite and/or ankerite, with minor proportions of pyrite and secondary Fe-minerals from pyrite oxidation (e.g. coquimbite and natrojarosite). A high proportion of bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) is also present in the LTA residue of sample MK, and bassanite, gypsum, and tschermigite ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) in the LTA of sample T2. These minerals are probably artifacts of the low-temperature ashing process, produced by the interaction of organically-associated Ca, Al, N, and organic-S released from the macerals during oxidation of the organic matter (Ward, 2002). The gypsum may, however, also be a precipitation product derived from Ca and SO_4 in the pore waters of the coal with drying.

Another phase indicated in the LTA of sample T2 is a small proportion of metavoltine ($\text{FeH}_3\text{KNaO}_3\text{S}$). This mineral is not included in the current SIROQUANT database and cannot be quantified. It may, however, represent another product of pyrite oxidation. Some amorphous material also appears to be present in the LTA of the T2 coal sample, possibly representing disordered residues of non-mineral inorganic components produced by destruction of the organic matter (Ward, 2002).

The two coal samples do not differ much in their mineral matter (ash yield) in comparison to their other chemical parameters. The chemical composition of the high-temperature (815 °C) ash for each coal sample is given in Table 4. As might be expected from the data in Table 3, the ash of sample MK is very rich in CaO (46%), with abundant SO_3 also retained in the ash material. Minor proportions of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , and MgO make up most of the remainder, together with a small, but

significant, proportion of Mn, expressed in Table 4 as MnO_2 . In contrast, the ash of sample T2 is dominated by SiO_2 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 , as well as a lesser but still relatively large proportion of SO_3 . Most of the remainder of the ash prepared from this sample consists of CaO, MgO, and Na_2O , with the latter being significantly more abundant than in the ash of the MK coal sample.

The chemical composition of the high-temperature ash expected to be derived from the mineral assemblage in each coal was calculated from the mineral compositions and mineral percentages in the LTA residues, as outlined by Ward et al. (1999). The results are presented in Table 5, compared to the percentages of the same oxides as determined directly for each ash by XRF analysis. To allow for differences in sulfur (SO_3) retention under the different ashing conditions and for the other oxides included in the XRF data, both sets of analyses were recalculated; this was intended to provide a common basis for comparison of the two data sets.

Although there are some minor differences, the chemistry inferred from the XRD data for sample MK is similar to the observed chemistry determined by XRF analysis of the ash from that sample. This suggests that the XRD results are broadly consistent with the ash analysis data. However, the inferred ash composition for sample T2 is significantly different from the observed ash analysis, especially in the percentages of Fe_2O_3 , CaO, Na_2O , and SiO_2 . These differences may partly be due to the presence of phases such as metavoltine in the LTA of that sample, which were not quantified and, thus, could not be included when calculating the inferred ash composition. However, they may also reflect elements incorporated in the amorphous phase that appears to be present in the LTA residue to the T2 coal sample. Such inorganic elements commonly occur in low-rank coals in non-mineral form (Kiss and King, 1977; Ward, 1991; Li et al., 2010; Banfield et al., 2000; Olazabal et al., 1997; Hochella et al., 2008), and could, thus, have formed poorly crystalline or amorphous material during the plasma-ashing process.

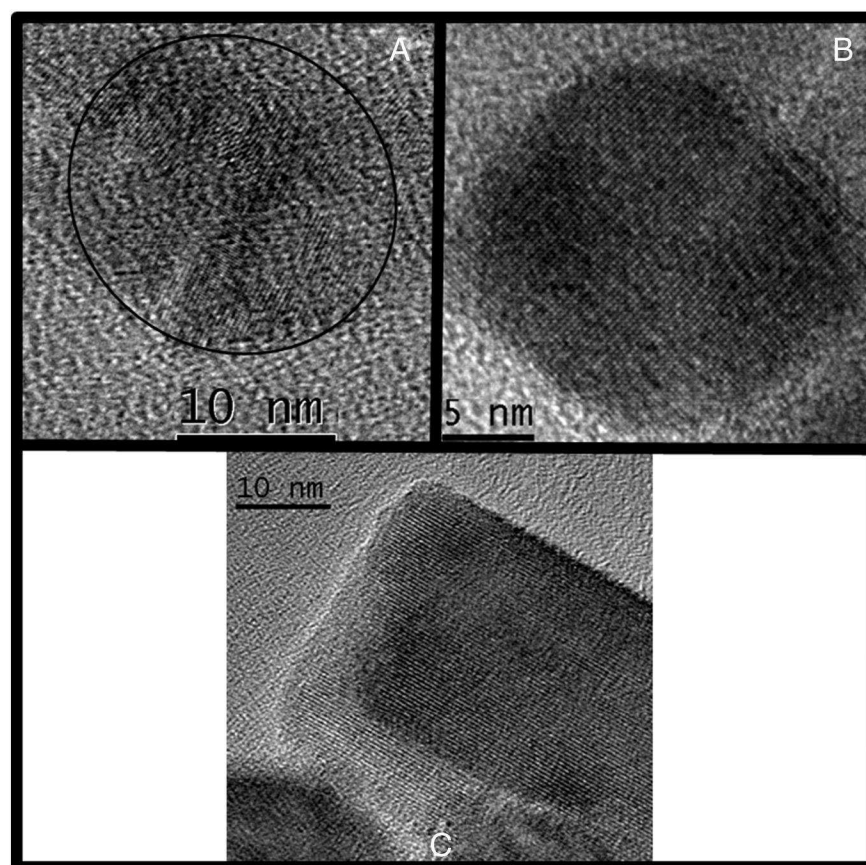


Fig. 4. Fe-hydr/oxides in the coal under HR-TEM. (A) Hematite from MK sample; (B) magnetite and (C) goethite from T2 sample.

3.3. Observations from electron beam studies

SEM examination suggests that the pyrite in the coals occurs in many different forms, including nanomineral particles (Fig. 3A); pyrite framboids (Fig. 3B); jarosite pseudomorph after pyrite (Fig. 3C); and infillings of cell lumens in inertinite. It also occurs as an authigenic component in calcite within fusinite and as a cell- or cavity-infilling or as a replacement of the maceral components. Pyrrhotite, marcasite, and chalcopyrite were also identified by HR-TEM/SAED/EDS as accessory ultrafine minerals in both coal samples. A small amount of sphalerite was also observed by electron beam study. These data are complementary to the XRD analyses which cannot detect phases present at trace levels.

A number of potentially hazardous elements were also detected in the submicron-sized Fe-sulfides. For example, Fig. 3A shows submicron-sized pyrite particles containing As (~3.6%), Pb (~1.9%), and Se (~2.3%), with the concentrations measured by EDS techniques. Different stages of pyrite oxidation (Silva et al., 2011b) were also observed by HR-TEM/SAED/EDS in the coal samples studied (e.g. melanterite, jarosite, schwertmannite).

The hematite, magnetite, and goethite observed by HR-TEM/SAED/EDS (Fig. 4) have significant concentrations of As, Cd, Cr, Hg, Pb, and V adsorbed in these structures. The exact nature of the mineral matter, and also the occurrence of Fe nano-particles in these high-S coals, need to be taken into account in evaluating the behavior and impact of the coals in different processing and utilization technologies. In particular, the presence of nano-particles, including nano-pyrite and Fe-hydr/oxides, should be taken into consideration during coal utilization, particularly for the workers in coal-fired power plants and in the design and construction of coal-fired boilers using these coals. Ultra-fine particles present as Fe-coated surface and both Fe and Cu enhance the production of hydroxyl by the Fenton reaction (León-Mejía et al., 2011).

Special attention has been directed to nano-particulate materials release from mixtures of coal and non-coal fuel combustion for power generation to the air components with toxic potential (Ribeiro et al., 2013a,b; Gasparotto et al. 2013). The ultrafine/nano-particle assemblages from a coal power plant burning coal may affect the lung cells by mitochondrial impairment, damage to cell membranes by lipid peroxidation, oxidation of proteins, DNA damage, and inactivation of enzymes involved in cell metabolism and antioxidant defense (Schins and Borm, 1999; León-Mejía et al., 2011).

3.4. Leaching of trace elements from coals

The concentrations of trace elements in the two coal samples are listed in Table 6. Table 6 also provides data on the pH, electrical conductivity, and trace element concentrations for leachates from the two coals, obtained using the EU compliance test.

Table 6 also shows contrasting pH values for the leachates produced by the EU compliance test, with an alkaline pH (8.2) for sample MK and an acid pH (5.2) for sample T2. The alkaline pH for sample MK is probably due to the high proportion of carbonate (calcite and ankerite) in the mineral matter (Table 3), combined with a minimal amount of oxidation for the pyrite also present. The acid pH for sample T2, by contrast, reflects a much greater extent of pyrite oxidation, expressed by the high proportion of jarosite plus coquimbite in the respective LTA residue, a lesser proportion of carbonate, and the lesser chemical reactivity expected from the dolomite making up the carbonate component.

The concentrations of most trace elements are relatively low in both coal samples, with many being below the relevant detection limits (0.01 ppm). Several elements, however, such as B, Ti, Mn, Zn, Sr, and Ba, have somewhat higher concentrations. Most elements, however, with the exception of B and (for some samples) Mn, Se, Zn, and Sr, are close to or below the average values indicated for world coals (after Ketris and Yudovich, 2009). The concentration of B (70–110 ppm), although higher than the world average, is similar to that typically

Table 6

Trace element concentrations in coals and coal leachates (ppm). The average values for the world coals are from Ketris and Yudovich (2009).

Elements	Coal samples			Coal leachates	
	MK	T2	World	MK	T2
pH				8.17	5.82
Conductivity (μS/cm)				1240	1093
Li	2	2	12	<0.01	<0.01
Be	<0.01	<0.01	1.6	<0.01	<0.01
B	110	70	52	0.12	<0.01
Sc	<0.01	<0.01	3.9	<0.01	<0.01
Ti	85	112	800	<0.01	<0.01
V	6	3	25	<0.01	<0.01
Cr	4	5	16	<0.01	<0.01
Mn	2289	23	86	3.17	2.06
Co	<0.01	<0.01	5.1	<0.01	0.06
Ni	3	5	13	0.02	0.26
Cu	2	2	16	<0.01	<0.01
Zn	49	27	23	<0.01	0.43
Ga	<0.01	<0.01	5.8	<0.01	<0.01
Ge	<0.01	<0.01	2.2	<0.01	<0.01
As	2	1	8.3	<0.01	<0.01
Se	3	1	1.3	<0.01	<0.01
Rb	1	1	14	<0.01	<0.01
Sr	65	115	110	0.28	5.39
Y	5	1	8.4	<0.01	<0.01
Zr	3	12	36	<0.01	<0.01
Nb	<0.01	1	3.7	<0.01	<0.01
Mo	<0.01	2	2.2	<0.01	<0.01
Cd	<0.01	<0.01	0.22	<0.01	<0.01
Sn	<0.01	<0.01	1.1	<0.01	<0.01
Sb	<0.01	<0.01	0.92	<0.01	<0.01
Cs	<0.01	<0.01	1.0	<0.01	<0.01
Ba	53	118	150	0.02	0.05
La	1	0	11	<0.01	<0.01
Ce	4	2	23	<0.01	<0.01
Pr	<0.01	<0.01	3.5	<0.01	<0.01
Nd	2	1	12	<0.01	<0.01
Sm	<0.01	<0.01	2.0	<0.01	<0.01
Eu	<0.01	<0.01	0.47	<0.01	<0.01
Gd	<0.01	<0.01	2.7	<0.01	<0.01
Tb	<0.01	<0.01	0.32	<0.01	<0.01
Dy	<0.01	<0.01	2.1	<0.01	<0.01
Ho	<0.01	<0.01	0.54	<0.01	<0.01
Er	<0.01	<0.01	0.93	<0.01	<0.01
Tm	<0.01	<0.01	0.31	<0.01	<0.01
Yb	<0.01	<0.01	1.0	<0.01	<0.01
Lu	<0.01	<0.01	0.20	<0.01	<0.01
Hf	<0.01	<0.01	1.2	<0.01	<0.01
Ta	<0.01	<0.01	0.28	<0.01	<0.01
W	2	<0.01	1.1	<0.01	<0.01
Tl	<0.01	<0.01	0.63	<0.01	<0.01
Pb	1	4	7.8	<0.01	<0.01
Bi	<0.01	<0.01	0.97	<0.01	<0.01
Th	<0.01	<0.01	3.3	<0.01	<0.01
U	<0.01	<0.01	2.4	<0.01	<0.01

found in coals that have been formed in brackish to marine conditions (Swaine, 1990; Grafe et al., 2008). The concentration of Mn is very high (2289 ppm) in sample MK, possibly because Mn is incorporated in the calcite and/or ankerite that together make up more than 60% of the mineral matter; however, the mineral association for Mn may be different in calcite and ankerite (Patterson et al., 1994; Hussain et al., 2001). Strontium and Ba, which are also relatively abundant in both coals, also commonly have an association with calcite or dolomite in other coal deposits (Ward et al., 1999), although Sr occurring as celestite and/or phosphate has been found in a few coals reported by Dai et al. (2013a). The concentration of Zn is close to world average values and may also be related to the clay minerals in the coal samples (Farrah and Pickering, 1976). A number of other elements generally considered to be associated with pyrite, such as As, Pb, Cu, and Cd, occur at very low concentrations in the coals studied. Despite the fact that pyrite, jarosite, and coquimbite represent a significant proportion of the mineral matter, especially for sample T2, the concentrations of elements viz. As

(1 ppm), Cd (<0.01 ppm), Cr (5 ppm), Pb (4 ppm), and V (3 ppm), which were also identified by SEM studies in pyrite or its oxidation products, are relatively low.

The total salinity of the leachate, as indicated by the electrical conductivity, is similar for both coal samples. However, with the exception of B for sample MK, Ni, Zn, and Sr for sample T2, and Mn for both samples, almost all trace elements have very low concentrations (typically <0.05 ppm) in the leachate solutions.

The pH of a system plays an important role in determining element mobility (Querol et al., 2000; Ward et al., 2009). The relative mobility of the different elements under leaching conditions does not appear to be related to the overall concentration of the respective elements in the raw samples.

4. Conclusions

The Cenozoic Indian medium-sulfur, vitrinite-rich coals are subbituminous to high volatile C bituminous in rank. The mineral assemblages are primarily composed of quartz, kaolinite, gypsum, and pyrite, followed by jarosite. Some inorganic elements are observed to be in non-mineral form in Indian lower-rank coal ashes. The significant differences in the mineralogy as well as petrographic compositions of these two Cenozoic coals are due to their different locations and depositional environments; however, more thorough study is needed to address their environments. The pyrite in Cenozoic Indian coals occurs in many different forms, including nanomineral particles, pyrite framboids, cubic crystals, and infillings of cell lumens in inertinite. HR-TEM/SAED/EDS studies show that environmentally toxic elements such as As, Cd, Cr, Hg, Pb, and V are associated with hematite, magnetite, and goethite in the coals. The leaching test reveals the possible release of Li, Mn, Co, Ni, Zn, Se, Sr, Y, Zr, Mo, Ba, and Ce from the coals with lesser concentrations.

Acknowledgements

Authors are thankful to the anonymous reviewers for their suggestions for improvement of the manuscript. Authors (BKS and BPB) are also thankful to Director, CSIR-NEIST, Jorhat for his permission to do this collaborative work.

References

- Ahmed, M., 1996. Petrology of Oligocene coal, Makum coalfield, Assam, Northeast India. *Int. J. Coal Geol.* 30, 319–325.
- ASTM, 1991a. Annual Book of ASTM Standards; Coal and Coke. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, vol. 05.05.
- ASTM, 1991b. Annual Book of ASTM Standards, Coal and Coke. Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke, vol. 05.05.
- ASTM, 2005. Annual Book of ASTM Standards, Coal and Coke. Standard Test Method for Forms of Sulfur in Coal, vol. 05.06.
- Banfield, J.F., Welch, S.A., Zhang, H., Ebert, T.T., Penn, R.L., 2000. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science* 289, 751–754.
- Baruah, B.P., Khare, P., 2007. Desulfurization of oxidized Indian coals with solvent extraction and alkali treatment. *Energy and Fuels* 21, 2156–2164.
- Baruah, B.P., Khare, P., 2010. Mobility of trace and potentially harmful elements in the environment from high sulfur Indian coal mines. *Appl. Geochem.* 25, 1621–1631.
- Baruah, B.P., Saikia, B.K., Kotoky, P., Gangadhar Rao, P., 2006. Aqueous leaching on high sulfur sub-bituminous coals, in Assam, India. *Energy Fuels* 20, 1550–1555.
- Chou, C.L., 1997. Geological factors affecting the abundance, distribution and speciation of sulfur in coals. In: Yang, Q. (Ed.), *Geology of Fossil Fuels—Coal*. Proc. 30th Int. Geol. Congr. vol. 18, pp. 47–57. [Part B, VSP, Utrecht, The Netherlands].
- Chou, C.-L., 2012. Sulfur in coals: a review of geochemistry and origins. *Int. J. Coal Geol.* 100, 1–13.
- Dai, S., Ren, D., Tang, Y., Shao, L., Li, S., 2002. Distribution, isotopic variation and origin of sulfur in coals in the Wuda coalfield, Inner Mongolia, China. *Int. J. Coal Geol.* 51, 237–250.
- Dai, S., Hou, X., Ren, D., Tang, Y., 2003. Surface analysis of pyrite in the no. 9 coal seam, Wuda Coalfield, Inner Mongolia, China, using high-resolution time-of-flight secondary ion mass-spectrometry. *Int. J. Coal Geol.* 55, 139–150.
- Dai, S., Ren, D., Zhou, Y., Chou, C.-L., Wang, X., Zhao, L., Zhu, X., 2008. Mineralogy and geochemistry of a super high-organic-sulfur coal, Yanshan Coalfield, Yunnan, China: evidence for a volcanic ash component and influence by submarine exhalation. *Chem. Geol.* 255, 182–194.
- Dai, S., Li, T., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Zhou, Y., Zhang, M., Song, X., Song, W., 2013a. Origin of minerals and elements in the Late Permian coals, tonsteins, and host rocks of the Xinde Mine, Xuanwei, eastern Yunnan, China. *Int. J. Coal Geol.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2013.11.001>.
- Dai, S., Zhang, W., Seredin, V.V., Ward, C.R., Hower, J.C., Song, W., Wang, X., Li, X., Zhao, L., Kang, H., Zheng, L., Wang, P., Zhou, D., 2013b. Factors controlling geochemical and mineralogical compositions of coals preserved within marine carbonate successions: a case study from the Heshan Coalfield, southern China. *Int. J. Coal Geol.* 109–110, 77–100.
- Dai, S., Zhang, W., Ward, C.R., Seredin, V.V., Hower, J.C., Li, X., Song, W., Wang, X., Kang, H., Zheng, L., Wang, P., Zhou, D., 2013c. Mineralogical and geochemical anomalies of late Permian coals from the Fusui Coalfield, Guangxi Province, southern China: influences of terrigenous materials and hydrothermal fluids. *Int. J. Coal Geol.* 105, 60–84.
- Damste, J.A.S., White, C.M., Green, J.B., de Leeuw, J.W., 1999. Organosulfur compounds in sulfur-rich Raša coal. *Energy Fuels* 13, 728–738.
- Farrah, H., Pickering, W.F., 1976. The sorption of zinc species by clay minerals. *Aust. J. Chem.* 29, 1649–1656.
- Gasparotto, J., Somensi, N., Caregnato, F.F., Rabelo, T.K., DaBoit, K., Oliveira, M.L.S., Moreira, J.C.F., Gelain, D.P., 2013. Coal and tire burning mixtures containing ultrafine and nanoparticulate materials induce oxidative stress and inflammatory activation in macrophages. *Sci. Total Environ.* 463–464, 743–753.
- Gluskoter, H.J., Simon, J.A., 1968. Sulfur in Illinois coals, Illinois State Geological survey, Urbana, circular. 432 [<http://library.igs.uiuc.edu/Pubs/pdfs/circulars/c432.pdf>].
- Gräfe, M., Beattie, D.A., Smith, E., Skinner, W.M., Singh, B., 2008. Copper and arsenate co-sorption at the mineral–water interfaces of goethite and jarosite. *J. Colloid Interface Sci.* 322, 399–413.
- Hamor-Vido, M., Hámor, T., 2007. Sulfur and carbon isotopic composition of power supply coals in the Pannonian Basin, Hungary. *Int. J. Coal Geol.* 71, 425–447.
- Hochella, M.F., Lower, S.K., Maurice, P.A., 2008. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. *Science* 319, 1631–1635.
- Hussain, N., Jaitley, V., Florence, A.T., 2001. Recent advances in the understanding of uptake of microparticulates across the gastrointestinal lymphatics. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 50, 107–142.
- ICDD, 2011. International Center for Diffraction Data. <http://www.icdd.com> [Accessed 20 March 2011].
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP system 1994). *Fuel* 77, 349–358.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. New inertinite classification (ICCP system 1994). *Fuel* 80, 459–471.
- Ketris, M.P., Yudovich, Ya.E., 2009. Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: world average for trace element contents in black shales and coals. *Int. J. Coal Geol.* 78, 135–148.
- Kiss, L.T., King, T.N., 1977. The expression of results of coal analysis: the case for brown coals. *Fuel* 56, 340–341.
- 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., 2013. Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: a synoptic view. *Sci. Total Environ.* 456–457, 95–103.
- Leon-Mejia, G., Espitia-Perez, L., Hoyos-Giraldo, L.S., Da Silva, J., Hartmann, A., Henriques, J.A., Quintana, M., 2011. Assessment of DNA damage in coal open-cast mining workers using the cytokinesis-blocked micronucleus test and the comet assay. *Sci. Total Environ.* 409, 686–691.
- Li, Z., Ward, C.R., Gurba, L.W., 2010. Occurrence of non-mineral inorganic elements in macerals of low-rank coals. *Int. J. Coal Geol.* 81, 242–250.
- Marshall, C.E., Draycott, A., 1954. Petrographic, Chemical, and Utilization Studies of the Tangorin High Organic Sulfur Seam, Greta Coal Measures, New South Wales. 1. Dept. of Geology and Geophysics Memoir (University of Sydney), pp. 1–66.
- Norrish, K., Hutton, J.T., 1969. An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 431–453.
- Olazabal, M.A., Nikolaidis, N.P., Suib, S.A., Madariaga, J.M., 1997. Precipitation equilibria of the chromium (VI)/iron(III) system and spectroscopic characterization of the precipitates. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2898–2902.
- Patterson, J.H., Corcoran, J.F., Kinealy, K.M., 1994. Chemistry and mineralogy of carbonates in Australian bituminous and sub-bituminous coals. *Fuel* 73, 1735–1745.
- Querol, X., Umaná, J.C., Alastuey, A., Bertrana, C., Lopez-Soler, A., Plana, F., 2000. Extraction of water-soluble impurities from fly ash. *Energy Sources* 22, 733–750.
- Querol, X., Whateley, M.K.G., Fernandez-Turiel, J.L., Tuncali, E., 1997. Geological controls on the mineralogy and geochemistry of the Beypazari lignite, central Anatolia, Turkey. *Int. J. Coal Geol.* 33, 255–271.
- Ribeiro, J., Taffarel, S.R., Sampaio, C.H., Flores, D., Silva, L.F.O., 2013a. Mineral speciation and fate of some hazardous contaminants in coal waste pile from anthracite mining in Portugal. *Int. J. Coal Geol.* 109–110, 15–23.
- Ribeiro, J., DaBoit, K., Flores, D., Kronbauer, M.A., Silva, L.F.O., 2013b. Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron- to nano-particles in anthracite fly ash. *Sci. Total Environ.* 452–453, 98–107.
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65–71.
- Saikia, B.K., 2009. Scanning electron microscopy of Assam coals, India. *J. Geol. Soc. India* 74, 749–752.
- Schins, R.P., Borm, P.J., 1999. Mechanisms and mediators in coal dust induced toxicity: a review. *Ann. Occup. Hyg.* 43, 7–33.
- Scott, M.S., James, M.E., Charles, E.S., 2000. Environmental issues affecting coal-fired power plants—US DOE's programmatic response. The Joint Seventh APEC Coal Flow Seminar & the Eighth APEC Clean Fossil Energy Technical Seminar, Bangkok, Thailand, October 30–November 3.

- Shao, L., Jones, T.P., Gayer, R., Dai, S., Li, S., Jiang, Y., Zhang, P., 2003. Petrology and geochemistry of the high-sulfur coals from the Upper Permian carbonate coal measures in the Heshan Coalfield, southern China. *Int. J. Coal Geol.* 55, 1–26.
- Silva, L.F.O., Oliveira, M.L.S., Neace, E.R., O'Keefe, J.M.K., Henke, K.R., Hower, J.C., 2011a. Nanominerals and ultrafine particles in sublimates from the Ruth Mullins coal fire, Perry County, Eastern Kentucky, USA. *Int. J. Coal Geol.* 85, 237–245.
- Silva, L.F.O., Querol, X., da Boit, K.M., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Madariaga, J.M., 2011b. Brazilian coal mining residues and sulphide oxidation by Fenton's reaction: an accelerated weathering procedure to evaluate possible environmental impact. *J. Hazard. Mater.* 186, 516–525.
- Singh, R.K., Gupta, N.C., Guha, B.K., 2011. A study on leachability of trace elements from coal fly ash in different medium. *Indian J. Environ. Prot.* 31, 933–939.
- Smith, J.W., Batts, B.D., 1974. The distribution and isotopic composition of sulfur in coal. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 121–133.
- Australia, Standards, 2000. Coal and Coke — Analysis and Testing: Higher Rank Coal, Mineral Matter and Water of Constitution (Australian Standard 1038.22-2000) Standards Australia, Sydney [pp. 20].
- Suarez-Ruiz, I., Crelling, J.C. (Eds.), 2008. *Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization*. Academic Press, Amsterdam. pp. 388.
- Swaine, D.J., 1990. *Trace Elements in Coal*. Butterworths, London [278 pp.].
- Taylor, J.C., 1991. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction* 6, 2–9.
- Turner, B.R., Richardson, D., 2004. Geological controls on the sulfur content of coal seams in the Northumberland Coalfield, Northeast England. *Int. J. Coal Geol.* 60, 169–196.
- Vassilev, S.V., Tascón, J.M.D., 2003. Methods for characterization of inorganic and mineral matter in coal: a critical overview. *Energy Fuels* 17, 271–281.
- Ward, C.R., 1991. Mineral matter in low-rank coals and associated strata of the Mae Moh basin, northern Thailand. *Int. J. Coal Geol.* 17, 69–93.
- Ward, C.R., 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *Int. J. Coal Geol.* 50, 135–168.
- Ward, C.R., French, D., Jankowski, J., Dubikova, M., Li, Z., Riley, K., 2009. Element mobility from fresh and long-stored acidic fly ashes associated with an Australian power station. *Int. J. Coal Geol.* 80, 224–236.
- Ward, C.R., Li, Z., Gurba, L.W., 2007. Variations in elemental composition of macerals with vitrinite reflectance and organic sulfur in the Greta coal measures, New South Wales, Australia. *Int. J. Coal Geol.* 69, 205–219.
- Ward, C.R., Spears, D.A., Booth, C.A., Staton, I., Gurba, L.W., 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. *Int. J. Coal Geol.* 40, 281–308.
- Warheit, D.B., 2004. Nano-particles: health impacts. *Mater. Today* 32–35 [ISSN:1369 7021].
- Warheit, D.B., Webb, T.R., Reed, K.L., 2003. Pulmonary toxicity studies with TiO₂ particles containing various commercial coating. *Toxicologist* 72, 298.
- Yu, D.X., Xu, M.H., Yao, H., Liu, X.W., Zhou, K., Wen, C., Li, L., 2009. Physicochemical properties and potential health effects of nanoparticles from pulverized coal combustion. *Chin. Sci. Bull.* 54, 1243–1250.
- Zamuda, C.D., Sharpe, M.A., 2007. A case for enhanced use of clean coal in India: an essential step towards energy security and environmental protection. Workshop on Coal Beneficiation and Utilization of Rejects. Ranchi, India.

CAPÍTULO III

Considerações
Finais

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos dados apresentados no trabalho pode se identificar que o carvão em estudo possui um teor médio de enxofre, típico de um carvão formado em um pântano que sofreu inundação marítima. Ambas são ricas em vitrinita, a amostra MK a partir da análise petrográfica ficou classificada como um carvão de rank (grau de carbonificação) subbetuminoso. Enquanto a amostra T2 possui um maior teor de inertinita e foi considerada um carvão betuminoso alto volátil, que é considerado um carvão com um melhor poder calorífico em relação a amostra MK.

A partir da difração de raios-x pode-se ter uma base da matéria orgânica das amostras de carvão. A amostra MK possui um teor de cinzas de 19,8%, que deste 49,8% é formado por bassanita e 13,7% de ankerita, ou seja, mais de 50% deste carvão é formado de carbonatos. Já a amostra T2 possui um teor de cinzas de 6% corroborando com análise petrográfica que dizia que esse carvão era de melhor qualidade, pois quanto melhor o rank menor será a o teor de cinzas. Já o carvão T2 é formado basicamente de quartzo e caulinita, mas em relação ao teor de jarosita, a amostra T2 possui um total de 5,7% de contra 1% da amostra MK, porém a o carvão MK é superior na quantidade de pirita 4,5% para 2,7% da T2. Isto também pode significar que a pirita na amostra T2 está passando por um processo de degradação, explicando o porquê de possuir uma maior quantidade de jarosita. O fato de que a pirita esta em processo de degradação na amostra T2 é preocupante, porque a oxidação da pirita é um dos problemas mais relevantes em relação ao meio ambiente, pois a partir deste processo que são formadas as drenagens ácidas muito comuns na Índia, que são responsáveis por liberar os elementos potencialmente tóxicos presentes no carvão. As drenagens ácidas também são responsáveis pela degradação dos recursos hídricos nas proximidades dos depósitos de rejeitos.

Outro fato preocupante é a questão da presença de nanopiritas contendo traços de elementos potencialmente perigosos como arsênio, selênio e chumbo. Devido à tecnologia obsoleta utilizada pelas termoelétricas do país, essas nanopartículas serão facilmente liberadas para a atmosfera, devido as suas dimensões elas irão facilmente penetrar no tecido pulmonar e causar diversos problemas de saúde.

Com os resultados da composição química das amostras e dos ensaios de lixiviação foi possível conhecer quais são os elementos que formas ambas as amostras de carvão, bem como quais serão os elementos lixiviados pelo carvão, e também foi possível fazer uma comparação desta composição com a composição química do carvão brasileiro e da média mundial. As análises de ICP constataram que ambos os carvões, tanto MK quanto T2 estão abaixo da

média mundial e do carvão brasileiro no que diz respeito à concentração de elementos químicos. Com algumas ressalvas, como o manganês que foi altamente abundante na amostra MK, o que já era esperado devido a sua alta concentração de anquerita. Também ambas as amostras obtiveram um alto teor de boro, também um fato que ocorre em carvões formados em condições marinhas. Já em relação aos ensaios de lixiviado, poucos elementos lixiviam, a grande maioria ficou abaixo do limite de detecção. A amostra MK registrou um pH de 8,17 devido ao alta concentração de carbonatos, enquanto a amostra T2 ficou com o pH de 5,82 considerado ácido, este valor de pH se deve ao fato de que foi constatada a oxidação da pirita nesta amostra.

É realmente necessária uma atualização tecnológica das termoelétricas do país, porque não só pelo fato que o sistema energético do país depende delas para o seu abastecimento, mas pelos problemas que podem ser causados a população pelo aumento da poluição gerada por eles, especialmente aos que moram nas proximidades destas termoelétricas. Novos processos de beneficiamento devem ser criados de maneira que busque a diminuição do teor de enxofre orgânicos no carvão usado para queima, porque isso acarreta em problemas para o meio ambiente, para a saúde humana e para as termoelétricas.