

ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA DE TRAÇOS DE ELEMENTOS EM
CARVÃO MINERAL POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS
DE RESSONÂNCIA

Luis F. Bellido e Bartyra de C. Arezzo*

Instituto de Engenharia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, C.P. 2186, 20001 - R.J.

Recebido em 6/10/86

Abstract. Twenty-two elements were determined in Brazilian coal samples by resonance neutron activation technique. The detection limits and the uncertainties of the results show that the technique developed by the authors can be applied in simultaneous determinations of different elements mainly in complex matrix materials.

A crise energética iniciada em 1973, com a elevação dos preços de petróleo, despertou a necessidade de substituir o petróleo por outros recursos internos. Assim como em outros países, o Brasil adotou a política energética de utilizar, a curto prazo, o carvão como fonte alternativa de energia.

O problema que acarreta a ampla utilização do carvão é o comprometimento da preservação do meio ambiente, devido principalmente à presença de elementos tóxicos na matriz do carvão, a níveis de traço e que são liberados durante a combustão juntamente com os gases e cinzas volantes. As mais elevadas concentrações destes elementos são encontradas nas partículas de 0,5 - 10 μm , a aquelas que poderão depositar-se na região pulmonar⁽¹⁾, já que os precipitadores eletrostáticos e outros dispositivos de controle conhecidos são pouco eficientes na remoção destas partículas. Considerando o consumo de carvão nas usinas termoeletricas, da ordem de milhões de toneladas por ano, esses níveis se tornam consideráveis. O trabalho de Klein e Russel⁽²⁾ evidenciou o enriquecimento do solo, em volta de uma usina termoeletrica a carvão, nos seguintes elementos: Ag, Cd, Cs, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Ti e Zn e nas plantas em Fe, Cd, Ni e Zn.

Neste trabalho, a nossa preocupação foi determinar quantitativamente o maior número de elementos químicos que se encontram a níveis de traço em carvões brasileiros, pois é sabido que estes carvões se caracterizam por sua alta porcentagem de cinzas, o que torna o problema da

poluição ambiental mais grave.

A técnica utilizada foi a mesma desenvolvida pelos autores para a determinação de urânio e tório em carvão mineral⁽³⁾. Consistiu em envolver, em folha de alumínio, as amostras de carvão (aproximadamente de 110 mg cada) e colocá-las junto com os padrões NBS ("National Bureau of Standards" - SRM 1632a) e monitores de fluxo (filos de cobre) dentro de um cilindro de cádmio.

As amostras de carvão analisadas procedem de diferentes alturas e camadas das minas de Charqueadas e Morungava, ambas localizadas no Rio Grande do Sul.

As irradiações foram efetuadas no reator IEAR-1 do IPEN/CNEN - São Paulo, com um fluxo de nêutrons térmicos de $1,46 \times 10^{13} \text{n.cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$, razão de cádmio: 2,24 (para ^{197}Au) e tempo de irradiação de 8 horas.

As contagens foram divididas em duas etapas. A primeira, iniciada no 4º dia após o final da irradiação, permitiu a determinação de ^{76}As , ^{82}Br , ^{122}Sb , ^{140}La e ^{187}W . Após 6 dias o ^{153}Sm foi determinado usando-se um detetor de Ge hiperpuro para fótons de baixa energia (LEPD - "Low Energy Photon Detector"). Na segunda etapa, foram determinados os demais radionuclídeos dentro de um período entre 20 - 40 dias.

O sistema de detecção e contagem foi composto por um detetor Ge(Li) com resolução de 2,3 keV para o raio γ 1322 keV do ^{60}Co , um detetor LEPD com resolução de 0,49 keV para o raio γ 122 keV do ^{57}Co e um analisador de altura de pulso de 4096 canais. Um computador DEC PDP 11 foi usado no tratamento e processamento de dados.

As concentrações dos elementos foram determinadas pelo "método de comparação"⁽⁴⁾ e os resultados se apresentam nas Tabelas 1.A, 1.B e 1.C. As concentrações de urânio e tório não figuram nestas tabelas, por terem sido publicadas anteriormente⁽³⁾.

Devido à complexidade dos espectros γ , realizou-se uma avaliação detalhada dos problemas de interferências causados por outros radionuclídeos que são formados durante a irradiação e que emitem raios γ com a mesma energia ou com energias próximas às dos raios γ medidos. Esta avaliação, junto com os procedimentos usados na determinação das áreas dos fotopicos, assim como as correções efetuadas devido à formação dos mesmos

*Endereço atual: Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rua General Severiano 90, 22294 - R.J.

radionuclídeos medidos em reações nucleares secundárias, foram publicados separadamente⁽⁵⁾.

O estudo dos resultados encontrados demonstra que a técnica é precisa, exata⁽³⁾ e sensível e, portanto, muito útil na determinação simultânea de vários elementos, principalmente em materiais de matriz complexa.

Esta técnica pode ser de grande utilidade no campo da geoquímica e geologia, para conhecer a distribuição dos elementos nas formações ou nas estruturas geológicas, bem como em estudos de impacto ambiental, como no caso da combustão de carvão, para estudar o comportamento dos elementos durante o processo de combustão e na monitoração do meio ambiente. Finalmente, pode ser usada em análise de rotina estendendo ainda, sua aplicação, a outros tipos de materiais geológicos e biológicos.

Referências Bibliográficas

1. D.F.S. Natusch J.R. Wallace, C.A. Evans Jr., *Science* 183. 202, (1974).
2. D.H. Klein, P. Russel, *Env. Sci. Technol.*, 7: 357, (1973).
3. L.F. Bellido, B. de C. Arezzo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 92: 151, (1985).
4. Lyon Jr, S. William, *Guide to Activation Analysis*, N.Y., D.Van Nostrand Co. Inc., (1964).
5. L.F. Bellido, B. de C. Arezzo, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 100: 21, (1986).

Tabela 1.A. Concentrações dos elementos determinados nos carvões minerais brasileiros, em µg/g.

Elementos	MINA CHARQUEADAS					
	Topo ^a	Meio 1 ^b	Meio 2A ^b	Meio 2B ^b	Meio 3 ^b	BCDE ^b
Sc	7,76 ± 0,07	20,24 ± 0,38	13,71 ± 0,13	13,49 ± 0,27	10,96 ± 0,12	17,15 ± 0,22
Cr	52,9 ± 1,1	75,7 ± 2,5	74,1 ± 4,7	71,9 ± 1,3	19,07 ± 0,18	57,1 ± 2,1
Fe(%)	3,87 ± 0,16	2,69 ± 0,08	2,57 ± 0,04	2,55 ± 0,06	1,50 ± 0,04	2,15 ± 0,04
Co	17,22 ± 0,18	16,16 ± 0,22	10,6 ± 0,3	10,4 ± 0,4	7,37 ± 0,31	18,98 ± 0,11
Ni	52,7 ± 4,2	32,8 ± 3,3	27,7 ± 0,9	26,5 ± 0,6	22,0 ± 3,3	38,3 ± 1,0
Zn	346 ± 30	319 ± 21	36 ± 5	25 ± 4	81 ± 10	147 ± 18
As	124,7 ± 0,5	7,84 ± 0,06	11,5 ± 0,8	11,02 ± 0,18	6,31 ± 0,12	12,11 ± 0,20
Br	1,13 ± 0,01	2,1 ± 0,3	0,497 ± 0,197	0,495 ± 0,007	1,75 ± 0,15	0,86 ± 0,01
Rb	41,6 ± 2,0	37,7 ± 0,3	82,0 ± 2,6	82,4 ± 1,7	31,0 ± 2,4	59,1 ± 1,5
Sr	87 ± 21	103 ± 33	91 ± 29	76 ± 12	116 ± 5	124 ± 31
Zr	159 ± 11	161 ± 11	216 ± 10	222 ± 0,3	151,4 ± 6,8	158 ± 1,9
Sb	2,50 ± 0,16	1,81 ± 0,15	1,34 ± 0,08	1,32 ± 0,03	2,00 ± 0,02	2,21 ± 0,10
Cs	5,45 ± 0,12	5,31 ± 0,18	17,2 ± 0,6	17,1 ± 0,3	3,48 ± 0,08	9,21 ± 0,24
La	13,91 ± 0,04	7,60 ± 0,14	55,1 ± 0,5	53,3 ± 2,0	5,65 ± 0,08	41,4 ± 0,2
Sm	3,02 ± 0,06	1,44 ± 0,04	12,9 ± 0,4	13,01 ± 0,13	1,77 ± 0,03	9,13 ± 0,06
Eu	0,84 ± 0,04	0,79 ± 0,04	1,42 ± 0,12	1,42 ± 0,01	0,78 ± 0,02	1,16 ± 0,18
Tb	0,97 ± 0,04	0,68 ± 0,23	1,92 ± 0,10	1,95 ± 0,06	0,83 ± 0,02	1,41 ± 0,06
Hf	4,24 ± 0,01	4,32 ± 0,10	8,6 ± 0,3	8,4 ± 0,4	3,75 ± 0,22	5,04 ± 0,34
Ta	1,12 ± 0,04	0,91 ± 0,10	2,20 ± 0,08	2,21 ± 0,12	1,50 ± 0,23	1,36 ± 0,11
W	0,92 ± 0,02	0,90 ± 0,01	3,09 ± 0,07	3,09 ± 0,02	0,51 ± 0,19	1,60 ± 0,06

Observações: ^aParte inferior da camada ^bPartes intermediárias da camada

Tabela 1.B. Concentrações dos elementos determinados nos carvões minerais brasileiros, em µg/g.

Elementos	MINA MORUNGAVA - CAMADA A1				
	Capa ^c	Meio A ^b	Meio B ^b	Lapa A ^d	Lapa B ^d
Sc	14,82 ± 0,21	9,71 ± 0,28	9,88 ± 0,34	14,09 ± 0,27	13,90 ± 0,16
Cr	65,3 ± 9,5	41,2 ± 1,4	41,3 ± 3,7	51,8 ± 3,4	52,3 ± 8,2
Fe(%)	2,48 ± 0,07	2,75 ± 0,04	2,78 ± 0,07	7,02 ± 0,21	7,04 ± 0,25
Co	10,63 ± 0,17	5,3 ± 0,3	5,6 ± 0,5	29,3 ± 0,5	29,4 ± 0,2
Ni	37,11 ± 0,08	31,1 ± 1,8	31,2 ± 3	123,4 ± 5,3	124,1 ± 8,1
Zn	52 ± 9	67 ± 4	57 ± 6	430 ± 79	361 ± 32
As	17,2 ± 0,9	19,45 ± 0,01	19,82 ± 0,57	218,2 ± 1,2	219,9 ± 2,0
Br	1,07 ± 0,16	1,19 ± 0,02	1,19 ± 0,12	1,14 ± 0,08	1,14 ± 0,03
Rb	49,7 ± 1,5	11,2 ± 0,4	10,3 ± 0,6	18,0 ± 2,5	19,4 ± 2,8
Sr	133 ± 20	60 ± 9	64 ± 2	44 ± 11	44 ± 11
Zr	208 ± 24	137 ± 3	139 ± 19	221 ± 20	197 ± 19
Sb	1,99 ± 0,03	4,17 ± 0,24	4,18 ± 0,26	12,97 ± 0,02	12,91 ± 0,03
Cs	8,78 ± 0,15	1,93 ± 0,17	1,96 ± 0,17	2,39 ± 0,19	2,5 ± 0,25
La	177,3 ± 7,5	29,3 ± 0,2	29,7 ± 0,01	42,5 ± 0,23	41,5 ± 0,4
Sm	33,1 ± 0,8	7,90 ± 0,06	8,13 ± 0,14	16,36 ± 0,01	16,17 ± 0,13
Eu	2,6 ± 0,4	1,02 ± 0,21	0,99 ± 0,13	2,7 ± 0,6	2,7 ± 0,6
Tb	4,73 ± 0,28	3,07 ± 0,08	3,09 ± 0,08	14,4 ± 0,8	14,3 ± 0,7
Hf	4,54 ± 0,17	2,96 ± 0,14	3,16 ± 0,08	2,95 ± 0,12	3,08 ± 0,01
Ta	1,38 ± 0,02	0,61 ± 0,11	0,59 ± 0,04	0,56 ± 0,05	0,54 ± 0,06
W	1,82 ± 0,66	0,44 ± 0,01	0,42 ± 0,15	1,1 ± 0,7	1,6 ± 0,9

Observações: ^bPartes intermediárias da camada ^cTeto da mina ^dChão da mina

Tabela 1.C. Concentrações dos elementos determinados nos carvões minerais brasileiros, em µg/g.

Elementos	MINA MORUNGAVA					
	CAMADA A			CAMADA B		
	Base ^e	Meio ^b	Capa ^c	Base ^e	Meio ^b	Topo ^a
Sc	12,17 ± 0,01	7,75 ± 0,09	7,95 ± 0,17	12,74 ± 0,24	9,60 ± 0,38	12,88 ± 0,3
Cr	20,50 ± 0,01	24,0 ± 3,4	27,5 ± 2,0	13,5 ± 7	16,6 ± 7,5	39,9 ± 2,5
Fe(%)	1,96 ± 0,10	0,956 ± 0,023	1,08 ± 0,027	2,35 ± 0,13	0,906 ± 0,028	1,279 ± 0,026
Co	6,51 ± 0,12	6,95 ± 0,18	11,5 ± 0,3	11,0 ± 0,4	5,9 ± 0,3	9,55 ± 1,1
Ni	27,8 ± 1,7	22,42 ± 0,14	24,2 ± 3,6	38,78 ± 0,09	20,9 ± 1,0	30,3 ± 4,2
Zn	423 ± 0,1	34,3 ± 1,1	59 ± 11	103 ± 3	48 ± 10	16 ± 3
As	4,24 ± 0,03	2,77 ± 0,05	7,8 ± 0,8	3,44 ± 0,06	1,46 ± 0,27	3,38 ± 0,46
Br	1,34 ± 0,04	2,175 ± 0,007	3,7 ± 0,3	0,93 ± 0,10	1,17 ± 0,04	0,66 ± 0,22
Rb	13,1 ± 0,6	17,2 ± 1,0	23,5 ± 2	14,6 ± 1,1	15,7 ± 0,6	41,0 ± 1,4
Sr	206 ± 8	62 ± 3	80 ± 10	93,5 ± 1	123 ± 29	94 ± 6
Zr	67 ± 3	102 ± 12	94 ± 13	155 ± 7	67 ± 7	140 ± 12
Sb	3,43 ± 0,23	1,98 ± 0,02	1,59 ± 0,01	4,49 ± 0,31	3,07 ± 0,26	2,12 ± 0,17
Cs	2,32 ± 0,07	3,51 ± 0,10	4,9 ± 0,4	2,67 ± 0,12	2,95 ± 0,10	8,06 ± 0,46
La	8,65 ± 0,28	11,71 ± 0,23	21,7 ± 1,9	7,93 ± 0,13	11,70 ± 0,23	49,1 ± 1,0
Sm	2,83 ± 0,08	3,30 ± 0,15	4,44 ± 0,20	2,59 ± 0,12	2,92 ± 0,12	11,0 ± 0,5
Eu	0,87 ± 0,06	0,80 ± 0,06	0,83 ± 0,06	0,95 ± 0,09	0,94 ± 0,08	1,14 ± 0,12
Tb	0,92 ± 0,10	1,33 ± 0,11	0,83 ± 0,08	0,78 ± 0,01	0,65 ± 0,02	1,45 ± 0,16
Hf	1,48 ± 0,03	3,16 ± 0,16	2,36 ± 0,12	3,74 ± 0,28	2,16 ± 0,15	3,87 ± 0,25
Ta	0,82 ± 0,11	1,21 ± 0,17	0,85 ± 0,05	0,41 ± 0,05	0,56 ± 0,03	1,17 ± 0,05
W	0,51 ± 0,06	0,45 ± 0,01	0,61 ± 0,2	0,36 ± 0,01	0,33 ± 0,05	1,17 ± 0,11

Observações: ^aParte inferior da camada ^bPartes intermediárias da camada ^cTeto da mina ^eParte inferior da camada