

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO MULTIELEMENTAR DE CARVÕES BRASILEIROS

L. T. Atalla e C. S. Requejo

PUBLICAÇÃO IPEN 48 <u>IPEN - Pub - 48</u>	SETEMBRO/1982
--	----------------------

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Prof. Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hércio Modesto da Costa
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Prof. Dr. Waldyr Muniz Oliva
Prof. Dr. José Augusto Martins

REPRESENTANTES

Dr. Akio Tanaka
Dr. Samuel Angerita Ferreira da Silva

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO MULTIELEMENTAR DE CARVÕES BRASILEIROS

L. T. Atalla e C. S. Requejo

CENTRO DE OPERAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO REATOR DE PESQUISAS – COURP
ÁREA DE RADIOQUÍMICA

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11

ACTIVATION ANALYSIS
BRAZIL
COAL
EPITHERMAL NEUTRONS
SELENIUM
SEPARATION PROCESSES
THERMAL NEUTRONS
ZINC

COURP

Recebida em Março de 1982.

Aprovada para publicação em Maio de 1982.

Nota: A redacção, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos Autores.

ANÁLISE POR ATIVAÇÃO MULTIELEMENTAR DE CARVÕES BRASILEIROS*

L. T. Atalla e C. S. Requejo

RESUMO

Foram determinados, sem separação química, os seguintes elementos: U, Th, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Yb, Lu, Sc, Ta, Hf, Co, Ni, Cr, Mo, Ti, V, W, In, Ga, Mn, Ba, Sr, Mg, Rb, Cs, K, Cl, Br, As, Sb, Au, Ca, Al e Fe. Usaram-se irradiações de 10 minutos e 8 ou 16 horas com fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ e irradiações de 72 horas, não-consecutivas, com fluxo de nêutrons epitérmicos de cerca de 10^{11} n.cm⁻².s⁻¹. Depois da análise dos elementos mencionados acima, foram determinados Se e Zn com separação química. O desvio padrão relativo de 4 ou mais determinações foi de aproximadamente $\pm 10\%$ para a maioria dos resultados. Foram examinadas amostras de carvão das seguintes procedências: Cia Estadual da Tecnologia e Saneamento Básico (CETESB-SP), Cia de Pesquisas e Lavras Minerais (COPELMI-RS), Cia Carbonífera Urussunga (SC), Cia Carbonífera Próspera (SC), Cia Carbonífera Treviso (SC), Cia Nacional de Mineração de Carvão de Barro Branco (SC) e Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN-RJ).

INTRODUÇÃO

As restrições crescentes ao consumo de derivados de petróleo exigem, sempre mais, a substituição desses materiais por outras fontes de energia. Qualquer que seja, porém, o material empregado na produção de energia, os efeitos ambientais são inevitáveis e incluem a poluição térmica, química ou radiológica.

A poluição química que resulta da combustão do carvão é provocada principalmente pelos elementos tóxicos voláteis⁽⁹⁾, mas mesmo os elementos não-voláteis podem ser carregados pelos gases, em partículas muito finas, não retidas pelos filtros⁽⁹⁾.

Em vista da poluição que pode ser conferida ao ambiente, é de interesse o conhecimento das concentrações das impurezas em carvão para que possam ser tomadas medidas para tornar mínima a contaminação ambiental.

Já existem no país usinas termoelétricas que operam usando carvão como combustível e há programas para a substituição do óleo combustível por carvão no setor de indústrias de fabricação de cimento e na implantação de unidades operadoras de gás de carvão em vários pólos industriais. A tendência sempre crescente do consumo do carvão como combustível exige que as autoridades competentes se preocupem com o problema ambiental, porque, mesmo que os elementos tóxicos estejam presentes em baixa concentração, estão em jogo muitas toneladas de carvão.

Como os carvões brasileiros são ricos em cinzas, outro aspecto importante é o aproveitamento econômico das cinzas o que só pode ser feito com critério se a composição química for conhecida. Uma alta concentração de urânio, por exemplo, poderia sugerir o tratamento das cinzas para o aproveitamento desse elemento. Uma grande aplicação para as cinzas poderia ser nos adubos, seja como corretivo, como diluente ou mesmo como fonte de sais de potássio⁽⁴⁾.

Do ponto de vista científico, o conhecimento das concentrações dos microconstituintes do carvão, em particular do tório, do urânio e dos elementos lantanídicos, pode fornecer informações importantes sobre a gênese das jazidas.

(*) Parte do trabalho foi apresentada no XXII Congresso Brasileiro de Química realizado no período de 11 a 17 de outubro de 1981, Belo Horizonte - (MG).

Apesar da importância dos aspectos econômico e científico, o problema da poluição ambiental é o que tem sido objeto de preocupação em muitos países. Há poucos anos, a "U. S. Environmental Protection Agency" promoveu a execução de um trabalho⁽⁸⁾ em que foram determinados 28 elementos em carvão e cinzas volantes por meio de análises por espectrometria de massa, ativação com nêutrons, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão e fluorescência de raios X. A falta de concordância nos resultados obtidos pelos diferentes laboratórios envolvidos na pesquisa indicou que pode haver falhas nas técnicas analíticas usadas, na maneira de tratar as amostras e nos padrões usados nas análises. Para o controle dos métodos analíticos, o "U. S. National Bureau of Standards" estabeleceu dois padrões de referência: o carvão SRM 1632 e as cinzas volantes SRM 1633. Um estudo⁽¹⁰⁾ feito por meio do padrão SRM 1632 permitiu concluir que 20 elementos podem ser analisados com boa precisão e exatidão, em amostras de carvão, por meio de análise por ativação, admitindo-se que esse padrão possa ser considerado como representativo dos carvões em geral. O padrão SRM 1632 foi analisado por Nadkarni⁽⁹⁾ que determinou 39 elementos por análise por ativação; o autor salienta que não existe um carvão representativo, quanto à concentração dos elementos presentes ao nível de traços, nem mesmo para amostras tiradas da mesma jazida.

As técnicas analíticas usadas em análises de carvão são geralmente instrumentais e multielementares e, nos trabalhos encontrados na literatura, predomina o uso da análise por ativação, provavelmente pelo fato de o carvão ser um material ideal para esse tipo de análise, pois seu maior constituinte, o carbono, não se ativa por irradiação com nêutrons. Block e Dams⁽¹¹⁾ discutem as possibilidades oferecidas por esta técnica em análises de carvão, quando se utilizam irradiações com nêutrons térmicos e são usados detectores de Ge(Li) para a análise dos espectros de raios gama. Posteriormente, Steinnes⁽¹³⁾ e Rowe e Steinnes^(11, 12) usaram nêutrons epitérmicos nas irradiações das amostras de carvão, conseguindo aumentar a sensibilidade e a precisão dos resultados referentes a elementos que possuem um valor alto para a relação I/σ_0 , onde I é a integral de ressonância e σ_0 é a seção de choque para nêutrons térmicos.

No presente trabalho, estabeleceram-se as condições de irradiação e de contagem das amostras de carvão irradiadas, com a finalidade de determinar a concentração do maior número possível de elementos por análise instrumental. Após a determinação de 38 elementos, o Se e o Zn foram determinados com separação química. Aplicaram-se métodos clássicos de separações radioquímicas^(2,7) com modificação conveniente para o tipo de amostra, levando em conta a observação feita por Gorsuch⁽⁵⁾ quanto à volatilização parcial do Se na destruição da matéria orgânica.

As amostras analisadas e sua procedência estão relacionadas na Tabela I onde constam também os números com os quais as amostras foram identificadas no decorrer do trabalho.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

Foi utilizado um multianalisador de 4096 canais, "ORTEC", acoplado a um detector de Ge(Li) com resolução de 2,5 keV para o pico de 1332 keV do espectro de raios gama do ⁶⁰Co. Um computador PDP11, em linha com o multianalisador, permitiu analisar os espectros de raios gama.

Preparação das Amostras

As amostras, quando necessário, foram quebradas até obter pedaços pequenos, foram inquantadas várias vezes e pulverizadas até a obtenção de material com granulometria equivalente a 100 mesh.

Tabela I
Relação das Amostras de Carvão Analisadas

Amostra	Descrição	Procedência
1	Carvão vapor de Santa Catarina – coleta em 16/09/80 na Indústria "Cimento Santa Rita" (Itapevi, SP).	Cia Estadual da Tecnologia e Saneamento Básico (CETESB - SP).
2	Carvão do depósito da CAEEB-Santos Proc: SC CV: 40	
3	Idem - CV: 35	
4	Carvão céu aberto (Butiá; R.S.)	Cia de Pesquisas e Lavras Minerais (COPELMI - RS).
5	Carvão do poço O. Reis, colhido a 300m de profundidade (Charqueados - RS).	
6	Carvão pré-lavado antracitoso, coletado no Silo Embarcador em 02/10/80 (Rio Deserto).	Cia Carbonífera Urussunga (SC).
7	Carvão pré-lavado betuminoso coletado em 02/10/80 na peneira desaguadora (Mina de Santana).	
8	Carvão fino para coque, tipo betuminoso, coletado em 02/10/80 no silo de secagem (Rio Deserto).	
9	Carvão pré-lavado-Amostra A 80CR/083 colhida em 23/10/80.	Cia Carbonífera Próspera S/A (SC).
10	Carvão metalúrgico flotado-Amostra A 80CR/082 colhida em 23/10/80.	
11	Carvão pré-lavado-Amostra 1-coletada em 23/10/80 em Campo de Santa Luzia (14m de profundidade) - Distrito de Santana - Município de Urussunga (SC).	Cia Carbonífera Treviso S/A (SC).
12	Carvão vapor, amostra 2 (data e local de coleta iguais à anterior).	
13	Amostra 1 - Carvão de Camada Branco Branco, mina da Figueira, galeria principal nº 4.	Cia Nacional de Mineração de Carvão do Barro Branco (SC).
14	Amostra 2 - Carvão pré-lavado da Camada Branco Branco (segunda quinzena de outubro 1980 - Mina da Figueira).	
15	Amostra 3 - Carvão de Camada Bonito, amostra de canal, trincheira TR3/122 - Mina da Figueira.	
16	Mina Santa Rita (RS) 2ª camada-Amostra X - 4 (topo).	Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN - RJ). Carvão procedente do RS.
17	Idem - Amostra X - 6 (base).	
18	Mina São Sepe (RS) Amostra IX-1 (base).	
19	Idem - Amostra IX-2 (meio).	
20	Idem - Amostra IX-3 (topo).	
21	Mina Santa Rita (RS) 1ª camada-Amostra XI-7 (base).	
22	Idem - Amostra XI-8 (meio).	
23	Idem - Amostra XI-9 (topo).	

Padrões

Usaram-se, como padrões, os minérios BCR-1 (basalto), GSP-1 (granodiorita) e W-1 (diabase), fornecidos pelo "U. S. Geological Survey". As concentrações dos elementos nesses padrões foram compiladas por Flanagan⁽³⁾ e os resultados analíticos foram classificados em três categorias: valores recomendados, valores médios e ordens de grandeza. Foram usados os três padrões para poder tomar, como base comparativa, o maior número possível de valores recomendados.

Para os elementos Au, W, Mo, Ga, Cr e Ce usaram-se padrões preparados a partir de soluções de concentração conhecida, porque não se obteve concordância entre os minérios usados como padrões.

Prepararam-se também padrões artificiais para as determinações de Al, V, Ti, Dy, In, Sr, Mn e Mg, considerados como um grupo, porque dão origem a radioisótopos de meia-vida menor do que 3 horas. Como o teor de Mn nos padrões geológicos é da ordem de 10 vezes maior do que nas amostras de carvão, a atividade do ⁵⁶Mn, nas condições de irradiação usadas, não permite a contagem das amostras e padrões na mesma geometria. Seria necessário diminuir cerca de 10 vezes a massa dos padrões prejudicando, conseqüentemente, os resultados dos demais elementos considerados neste grupo.

Irradiações

As amostras foram irradiadas com nêutrons térmicos e nêutrons epitérmicos no reator de pesquisas IEA-R1 de São Paulo. As irradiações com nêutrons epitérmicos foram feitas em períodos de aproximadamente 8 horas, perfazendo um total de 72 horas não-consecutivas, num fluxo de cerca de 10^{11} n.cm⁻².s⁻¹. As irradiações com nêutrons térmicos, num fluxo de aproximadamente 10^{12} n.cm⁻².s⁻¹, tiveram a duração de 16 horas, 8 horas ou 10 minutos.

Para as irradiações com nêutrons epitérmicos, usaram-se recipientes forrados com folha de cádmio de um milímetro de espessura. As amostras de carvão (90-110mg) foram envoltas em folha de alumínio comercial e, antes das contagens, foram transferidas para outro invólucro, porque o alumínio contém várias impurezas entre as quais urânio. As amostras foram irradiadas em grupos de 4 ou 6, intercalando-se 3 ou 4 padrões entre elas.

Para as irradiações com nêutrons térmicos, as embalagens das amostras foram de material plástico.

Na Tabela II apresentam-se os elementos analisados, os radioisótopos formados, o tipo de irradiação e as interferências que podem ocorrer no espectro de raios gama.

Contagens

As amostras irradiadas com fluxo de nêutrons epitérmicos foram contadas cerca de 70 horas depois da irradiação para medir as atividades do ¹⁵³Sm, ¹⁴⁰La, ²³⁹Np e ⁴⁷Sc. As contagens foram repetidas depois de 10, 25 e 70 dias aproximadamente. As contagens das amostras irradiadas com nêutrons térmicos foram iniciadas depois de um decaimento de 70 a 90 horas por causa da alta atividade do ²⁴Na. Fizeram-se contagens posteriores com decaimentos de cerca de 10, 25 e 50 dias. A duração das contagens foi de 1000 a 4000 segundos.

Nas irradiações de 10 minutos, as amostras eram acompanhadas de 3 padrões: um padrão contendo Al, Ti, V e Mg, elementos que dão origem a radioisótopos com meia vida menor que 10 minutos; um padrão contendo Mn, In, Dy, e Sr que formam radioisótopos com menos de 3 horas de meia-vida e um padrão de Cl, isolado dos demais, para evitar a contaminação de Cl que pode existir nos outros padrões. Nos primeiros 30 minutos após a irradiação, fizeram-se contagens de 200 segundos da amostra e padrão de Al, Ti, W e Mg, alternadamente.

Tabela II

Elementos que podem ser analisados em carvão por meio de Análise por Ativação com Nêutrons Térmicos ou Epitérmicos

Elemento	Radioisótopo	T _{1/2}	E _γ (keV)	Irradiação(**)	Interferências Possíveis (keV)
U	²³⁹ Np	2,34 d	277	EPI	¹³² I (277) com nêutrons térmicos.
Th	²³³ Pa	27 d	312	EPI	¹⁶⁰ Tb (310).
La	¹⁴⁰ La	1,68 d	487,1596	EPI	¹⁵² Eu (488); ¹⁸¹ Hf (482).
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145	EPI	⁵⁹ Fe (142).
Nd	¹⁴⁷ Nd	11,1 d	531	TE	¹⁵³ Sr (532).
Sm	¹⁵³ Sm	1,95 d	103	EPI	¹⁸² Ta (100); ²³⁹ Np (104, 106).
Eu	¹⁵² Eu	12,7 a	1086,1437	TE, EPI	¹³² I (1083) com nêutrons térmicos.
Dy	¹⁶⁵ Dy	2,35 h	95,361	TE	---
Tb	¹⁶⁰ Tb	72,1 d	879	EPI	---
Yb	¹⁶⁹ Yb	31,8 d	177,198	TE, EPI	¹⁸² Ta (198); ¹³¹ I (177) com nêutrons térmicos
Lu	¹⁷⁷ Lu	6,8 d	208	TE	²³⁹ Np (210).
Sc	⁴⁶ Sc	84 d	889,1120	TE, EPI	¹⁸² Ta (1122).
Ta	¹⁸² Ta	115,1 d	1189,1222	EPI	---
Hf	¹⁸¹ Hf	42,4 d	482	EPI	¹⁴⁰ La (487).
Ba	¹³¹ Ba	12 d	496	EPI	---
Sr	^{87m} Sr	2,8 h	388	TE	---
Rb	⁸⁶ Rb	18,8 d	1076	EPI	---
Cs	¹³⁴ Cs	2,05 a	605,796	EPI	¹²⁴ Sb (604).
Co	⁶⁰ Co	5,26 a	1332,1173	TE, EPI	¹⁶⁰ Tb (1178).
Ni	⁵⁸ Co	71 d	811	EPI	¹³² I (812) com nêutrons térmicos.
Cr	⁵¹ Cr	27,8 d	320	TE, EPI	---
W	¹⁸⁷ W	23,8 h	618,686	TE	⁸⁰ Br(616).
Mo	⁹⁹ Mo	67,0	140	TE	⁵⁹ Fe (142); ¹⁴¹ Ce (145).
Ga	⁷² Ga	14,1 h	630	TE	---
In	^{116m} In	54 m	1097,1293	TE	⁵⁹ Fe (1099), 1292); ⁴¹ Ar (1293).
Mn	⁵⁶ Mn	2,58 h	847,1811	TE	²⁷ Mg (842).
V	⁵² V	3,8 min	1434	TE	---
As	⁷⁶ As	26,4 h	559,657	TE	⁸² Br (554); ¹²² Sb (564).
Sb	¹²⁴ Sb	60 d	1691	EPI	---
Br	⁸² Br	35,5 h	777,554	TE	⁷⁶ As (556).
Cl	³⁸ Cl	37,1 min	1642	TE	---
Au	¹⁹⁸ Au	2,7 d	412	TE	¹⁵² Eu (411).
K	⁴² K	12,4 h	1525	TE	¹²⁴ Sb (1526).
Ti	⁵¹ Ti	5,8 min	320	TE	^{182m} Ta (319).
Al	²⁸ Al	2,3 min	1779	TE	---
Fe	⁵⁹ Fe	45,1 d	1099,1292	TE	¹³² I (1291) com nêutrons térmicos; ¹⁸² Ta (1289)
Ca	⁴⁷ Sc	3,4 d	159	TE, EPI	¹⁸² Ta (156).
Mg	²⁷ Mg	9,5 min	842,1013	TE	⁵⁶ Mn (847); ¹⁰¹ Mo (1012).
Se(*)	⁷⁵ Se	120 d	280,121	TE EPI	---
Zn(*)	⁶⁵ Zn	245 d	1120	TE, EPI	---

(*) Resultados obtidos com separação química.

(**) TE = nêutrons térmicos.

EPI = nêutrons epitérmicos.

Depois contou-se o padrão de Cl, o padrão contendo Mn, Sr, In e Dy e novamente a amostra, várias vezes. Essas contagens foram de 400 segundos e todas foram gravadas em disco.

Análise com Separação Química

Determinação de Se – Depois de terminadas as contagens para a análise instrumental, cada amostra de carvão foi colocada num balão de destilação, juntamente com carregadores constituídos por 30 mg de Se, 6 mg de Hg e 2 mg de cada um dos seguintes elementos: Cd, Cr, Zn, Ag e Te. A dissolução foi feita com 10 ml de H₂SO₄, 5 ml de HNO₃ e algumas gotas de H₂O₂ a 30%. Os elementos que volatilizaram durante a digestão da amostra, em particular o Se, foram recolhidos numa solução de hidroxilamina 20% e uréia 1%, contida em 2 frascos coletores ligados em série e mantidos em água com gelo. Fez-se, em seguida, a destilação do brometo de selênio com 3 porções de 10 ml de HBr 48%. Depois de adicionar 1 g de NaHSO₃, o destilado foi levado à ebulição para a redução de Se. Após 15 horas de repouso, o Se elementar foi filtrado, lavado com água e álcool e acondicionado para contagem. Os padrões geológicos sofreram o mesmo tratamento que as amostras de carvão. Para testar o método, o padrão W-1 que contém 0,13 ppm de Se foi usado como padrão para os minérios BCR-1(0,10 ppm de Se) e GSP-1(< 0,04 ppm de Se). Os resultados do teste encontram-se na Tabela III.

Fez-se também um estudo do rendimento da separação do Se pelo método descrito, por meio do traçador de ⁷⁵Se e carvão não-irradiado. O Se, em algumas separações, foi determinado no destilado obtido na dissolução da amostra e na destilação com HBr, separadamente. Os resultados obtidos para o rendimento encontram-se na Tabela IV.

Tabela III

Resultados Obtidos para Se nos Padrões Geológicos BCR - 1 e GSP 1 por Comparação com o Padrão W - 1 (130 ppb de Se⁽³⁾)

BCR - 1		GSP - 1 ^(*)	
Se Contido ppb ⁽³⁾	Se Achado ppb	Se Contido -ppb ⁽³⁾	Se Achado ppb
100	101	< 40	89
	100		94
	100		101
	114		106
	96		103
			89
	102 ± 7		97 ± 7

(*) Os autores acham estranha a discrepância entre o contido e o achado, mas, em vista da reprodutibilidade dos resultados obtidos, acreditam no valor encontrado no presente trabalho. Além disso, os valores para Se, compilados por Flanagan⁽³⁾, não pertencem à classificação de "valores recomendados".

Tabela IV

Rendimento da Separação de Se Obtido por Meio de ^{75}Se

Dissolução(%)	Destilação(%)	Total(%)
10,4	86,6	97,0
8,8	88,1	96,9
4,1	92,4	96,5
7,1	91,2	98,3
—	—	99,1
—	—	97,4
		97,5 ± 1,0

Determinação de Zn - O resíduo obtido na destilação do Se foi transferido para copos de teflon e a sílica foi eliminada na forma de SiF_4 por meio de adições de HF e secagens sucessivas.

O resíduo resultante, após a eliminação da sílica, foi dissolvido em água régia e aquecido depois de adições sucessivas de 10 e 5 ml de HBr 48% até a eliminação do bromo formado. Adicionou-se NH_4OH até neutralização da solução e mais 10 ml de solução concentrada de NH_4OH , em excesso. O sobrenadante foi separado por centrifugação e o precipitado foi lavado mais 2 vezes com NH_4OH . Os sobrenadantes foram transferidos para um copo e adicionaram-se 100 mg de tioacetamida à solução quente. Depois de 15 horas, os precipitados $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ZnS , CdS e Ag_2S foram filtrados, lavados com água e álcool e acondicionados para contagem.

Os padrões geológicos foram processados do mesmo modo que as amostras. Para testar a eficiência da separação e reprodutibilidade do método, os resultados para os padrões BCR-1 (120 ppm de Zn) e GSP-1 (98 ppm de Zn) foram calculados, tomando o padrão W-1 (86 ppm de Zn) como referência. Os valores reais e os resultados obtidos encontram-se na Tabela V.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nas análises constam das Tabelas VI a XIII e representam a média e o desvio padrão de 4 ou mais determinações. Para os elementos Ti, Mg, V, Al, Cl, Dy, Sr, In e Mn foram feitas só duas determinações; conseqüentemente, só a média dos dois resultados aparece nas Tabelas.

Para testar a exatidão dos resultados analíticos, foi feita uma comparação entre os resultados obtidos para os padrões geológicos, tomando como base os valores compilados por Flanagan⁽³⁾. Salvo poucas exceções, houve boa concordância entre os padrões. Como os padrões estavam intercalados entre as amostras de carvão, pode-se concluir que o efeito de termalização provocado pelo carvão, nas irradiações epitêrmicas, não prejudicou os resultados.

Tabela V

Resultados para Zn nos Padrões Geológicos BCR 1 e GSP 1 por Comparação com o Padrão W 1 (86 ppm de Zn⁽³⁾)

Padrão	Zn contido (ppm) ⁽³⁾	Zn achado (ppm)	média (ppm)
BCR 1	120	116	118 ± 6
		112	
		118	
		112	
		127	
		123	
GSP 1	98	96	

Tendo em vista que, nessas análises, muitos elementos foram determinados simultaneamente, sem separação química, deve-se admitir que a precisão dos resultados não é a mesma para todos os elementos e varia também para o mesmo elemento nas diversas amostras. A precisão depende principalmente das características nucleares dos radioisótopos envolvidos na análise, mas está relacionada também com a composição da própria amostra e com a concentração de cada elemento na amostra.

Seguem-se comentários sobre os resultados obtidos para cada elemento ou grupo de elementos.

Urânio - No caso do U, o desvio padrão relativo variou de 1% para a amostra 23 com 24,9 ppm a cerca de 15% para a amostra 18 com 3,9 ppm. De um modo global, o coeficiente de variação foi da ordem de 10%, perfeitamente aceitável para as concentrações de urânio medidas. Os três padrões geológicos usados apresentam valores recomendados para urânio e foi achada, experimentalmente, uma ótima concordância com os valores tabelados⁽³⁾.

Tório - A determinação do Th pela intensidade do pico em 312 keV no espectro de raios gama do ²³³Pa sofre a interferência do ¹⁶⁰Tb cujo espectro de raios gama apresenta um pico em 310 keV.

Como este pico do ¹⁶⁰Tb é pouco intenso e a concentração de Tb nas amostras é baixa, pode-se admitir que os resultados para Th não tenham sido afetados. Os três padrões usados apresentam valores recomendados para Th⁽³⁾ e deram uma concordância relativa muito boa. De um modo geral, a precisão dos resultados para Th foi ótima, visto que o maior coeficiente de variação (11%) foi registrado na amostra 20 que contém 4,5 ppm de Th.

Lantanídeos - Os elementos La, Ce e Sm só puderam ser determinados por meio de irradiações com nêutrons epitérmicos, porque todas as amostras de carvão contêm U e o ¹⁴⁰La, o ¹⁴¹Ce e o ¹⁵⁷Sm são produzidos por fissão do ²³⁵U com nêutrons térmicos. No caso do Ce, foi preciso usar um padrão artificial, porque os resultados obtidos para os minérios não concordam entre si, se forem tomados como base os valores publicados⁽³⁾. Na determinação do Nd foi obtida maior sensibilidade nas irradiações realizadas com nêutrons térmicos do que nas irradiações realizadas com nêutrons epitérmicos, embora a análise por ativação não seja um método sensível para esse elemento. Pode-se observar, pelos resultados obtidos, que o coeficiente de variação é quase sempre alto, chegando a atingir cerca de 44% na amostra 15 com 16 ppm de Nd. Para os outros elementos desse grupo, o desvio padrão relativo foi quase sempre inferior a 10%. Fazendo um exame comparativo das concentrações de lantanídeos nas amostras, chama a atenção a alta concentração destes elementos nas amostras 16 e 21, provenientes da Mina Santa Rita (RS), embora não haja, aparentemente, uma correlação entre as localidades de coleta das amostras, conforme pode ser visto na Tabela II. Do ponto de vista da geoquímica, esses resultados podem ser interessantes para o estudo da gênese da jazida.

Tabela VI

Resultados das Amostras Procedentes da CETESB (em ppm, a não ser que seja indicado)

Elemento	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
U	6,8 ± 0,9	6,3 ± 0,3	7,0 ± 0,5
Th	13,6 ± 0,5	14,8 ± 0,3	12,5 ± 0,3
La	40 ± 1	53 ± 2	45 ± 1
Ce	34 ± 3	75 ± 6	80 ± 7
Nd	46 ± 7	30 ± 6	32 ± 8
Sm	13 ± 1	8,3 ± 0,6	7,7 ± 0,5
Eu	1,9 ± 0,3	1,3 ± 0,2	1,6 ± 0,2
Tb	1,06 ± 0,05	1,14 ± 0,05	1,00 ± 0,04
Dy	5,6	6,5	5,5
Yb	3,5 ± 0,3	3,7 ± 0,2	3,5 ± 0,2
Lu	0,64 ± 0,07	0,68 ± 0,05	0,70 ± 0,04
Sc	14,4 ± 0,7	19 ± 2	17,4 ± 0,8
Ta	1,05 ± 0,08	1,18 ± 0,06	0,95 ± 0,04
Hf	6,7 ± 0,4	7,3 ± 0,2	6,4 ± 0,2
V	540	430	485
Ba	230 ± 8	272 ± 5	223 ± 4
Sr	38	88	96
Rb	50 ± 2	55 ± 4	44 ± 4
Cs	10 ± 1	10 ± 1	7,9 ± 0,8
Co	6,6 ± 0,6	9 ± 1	7,1 ± 0,6
Ni	23 ± 3	20 ± 3	18 ± 2
Mn	80	370	173
In	0,12	0,13	0,10
W	2,2 ± 0,1	1,8 ± 0,3	2,0 ± 0,3
Mo	8,6 ± 0,7	< 6	9 ± 1
Ge	13,8 ± 0,2	11,6 ± 0,2	15 ± 2
Cr	70 ± 2	69 ± 5	85 ± 8
As	20 ± 2	25 ± 2	22 ± 1
Sb	0,71 ± 0,04	1,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1
Cl	240	66	383
Br	4,2 ± 0,3	3,8 ± 0,2	4,0 ± 0,3
Au (ppb)	45 ± 7	44 ± 11	26 ± 8
K (%)	0,81 ± 0,07	0,88 ± 0,09	0,75 ± 0,05
Fe (%)	1,54 ± 0,06	2,66 ± 0,14	2,03 ± 0,14
Al (%)	5,88	8,51	8,40
Ca (%)	1,03 ± 0,06	1,26 ± 0,09	0,89 ± 0,04
Mg (%)	1,45	2,55	2,20
Ti (%)	0,65	0,70	2,37
Se (*)	1,9	1,8	2,7
Zn (*)	7,0	51	51

(*) Elementos determinados com separação química.

Tabela VII

Resultados das Amostras Provenientes de COPELMI (em ppm,
e não ser que seja indicado)

Elemento	Amostra 4	Amostra 5
U	5,6 ± 0,7	4,6 ± 0,4
Th	16,8 ± 0,9	13,9 ± 0,4
La	47 ± 2	40 ± 2
Ce	90 ± 3	76 ± 4
Nd	49 ± 9	39 ± 6
Sm	15 ± 4	10 ± 2
Eu	1,6 ± 0,2	1,4 ± 0,1
Tb	1,25 ± 0,06	0,98 ± 0,06
Dy	6,3	3,2
Yb	3,7 ± 0,3	3,8 ± 0,3
Lu	0,7 ± 0,1	0,57 ± 0,04
Sc	12 ± 1	11,3 ± 0,6
Ta	1,6 ± 0,1	1,37 ± 0,05
Hf	6,6 ± 0,5	4,7 ± 0,3
V	635	331
Ba	695 ± 25	319 ± 12
Sr	35	33
Rb	48 ± 2	52 ± 2
Cs	12 ± 1	9,5 ± 0,4
Co	7,5 ± 0,7	6,5 ± 0,6
Ni	34 ± 3	28 ± 3
Mn	110	38
In	0,10	0,10
W	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2
Mo	6,8 ± 0,7	9,5 ± 0,8
Ga	20,6 ± 0,8	17,6 ± 0,8
Cr	45 ± 3	46 ± 3
As	13 ± 1	14 ± 2
Sb	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Cl	120	270
Br	2,6 ± 0,3	2,5 ± 0,2
Au(ppb)	45 ± 11	36 ± 8
K(%)	0,57 ± 0,08	0,61 ± 0,06
Fe(%)	1,69 ± 0,04	1,71 ± 0,06
Al(%)	7,02	3,90
Ca(%)	1,35 ± 0,07	1,29 ± 0,14
Mg(%)	2,15	1,2
Ti(%)	1,45	0,46
Se(*)	1,8	1,7
Zn(*)	4,0	39

(*) Elementos determinados com separação química.

Tabela VIII

Resultados das Amostras Procedentes da Cia Carbonífera Urussunga (em ppm, a não ser que seja indicado)

Elemento	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
U	7,8 ± 0,8	2,8 ± 0,3	4,6 ± 0,5
Th	16 ± 1	6,5 ± 0,4	9,7 ± 0,7
La	66 ± 4	26 ± 2	25 ± 3
Ce	113 ± 6	47 ± 3	41 ± 3
Nd	48 ± 6	26 ± 3	23 ± 4
Sm	11 ± 1	5,0 ± 0,2	5,9 ± 0,3
Eu	2,2 ± 0,2	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Tb	1,3 ± 0,1	0,60 ± 0,05	1,0 ± 0,1
Dy	5,8	5,5	5,3
Yb	4,0 ± 0,4	2,4 ± 0,4	4,0 ± 0,5
Lu	0,80 ± 0,02	0,40 ± 0,03	0,70 ± 0,02
Sc	18 ± 1	7,7 ± 0,4	14 ± 1
Ta	1,13 ± 0,02	0,61 ± 0,02	0,90 ± 0,03
Hf	9 ± 1	3,8 ± 0,4	9 ± 1
V	770	590	680
Ba	112 ± 9	140 ± 5	65 ± 2
Sr	38	73	60
Rb	57 ± 3	34 ± 2	24 ± 2
Cs	11,6 ± 0,5	5,6 ± 0,3	4,3 ± 0,2
Co	10 ± 1	10 ± 1	7,1 ± 0,5
Ni	42 ± 4	23 ± 2	36 ± 2
Mn	26	71	82
In	0,12	0,16	0,16
W	2,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Mo	< 5	< 5	< 5
Ga	15,6 ± 0,9	10,0 ± 0,2	7,6 ± 0,2
Cr	82 ± 3	43 ± 4	83 ± 4
As	19 ± 2	12,8 ± 0,8	8,4 ± 0,3
Sb	0,7 ± 0,1	0,35 ± 0,08	0,60 ± 0,05
Cl	390	220	580
Br	3,7 ± 0,1	2,4 ± 0,3	3,8 ± 0,5
Au(ppb)	33 ± 5	72 ± 9	182 ± 13
K(%)	1,16 ± 0,08	0,66 ± 0,06	0,31 ± 0,04
Fe(%)	2,38 ± 0,07	1,44 ± 0,06	0,52 ± 0,04
Al(%)	2,36	6,82	6,14
Ca(%)	1,17 ± 0,06	0,65 ± 0,04	0,97 ± 0,05
Mg(%)	0,51	2,42	1,29
Ti(%)	0,48	2,60	0,54
Se(*)	1,0	3,0	2,6
Zn(*)	31	217	68

(*) Elementos determinados com separação química.

Tabela IX

Resultados das Amostras Procedentes da Cia Carbonífera Próspera S/A (em ppm,
e não que seja indicado)

Elemento	Amostra 9	Amostra 10
U	6,3 ± 0,4	8,2 ± 0,8
Th	14,4 ± 0,3	15 ± 1
La	53 ± 2	34 ± 4
Ce	68 ± 2	86 ± 5
Nd	46 ± 12	33 ± 11
Sm	8,3 ± 0,6	12 ± 1
Eu	1,8 ± 0,2	1,8 ± 0,2
Tb	1,14 ± 0,05	1,25 ± 0,06
Dy	5,2	6,6
Yb	3,7 ± 0,2	3,9 ± 0,4
Lu	0,66 ± 0,08	0,67 ± 0,07
Sc	19 ± 2	14 ± 1
Ta	1,18 ± 0,06	0,78 ± 0,04
Hf	7,3 ± 0,2	7,5 ± 0,6
V	676	674
Ba	272 ± 8	123 ± 6
Sr	37	53
Rb	55 ± 4	36 ± 4
Cs	9,9 ± 0,6	7,2 ± 0,8
Co	9 ± 1	16 ± 2
Ni	34 ± 5	40 ± 6
Mn	74	33
In	0,13	0,15
W	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,2
Mo	< 5	10 ± 2
Ga	11,7 ± 0,2	11 ± 1
Cr	80 ± 2	93 ± 2
As	14,0 ± 0,9	45 ± 2
Sb	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,1
Cl	452	700
Br	3,3 ± 0,1	3,2 ± 0,2
Au(ppb)	18 ± 4	20 ± 2
K(%)	0,58 ± 0,05	0,54 ± 0,06
Fe(%)	1,32 ± 0,10	4,50 ± 0,12
Al(%)	4,62	3,84
Ca(%)	1,00 ± 0,09	0,87 ± 0,10
Mg(%)	1,30	1,10
Ti(%)	0,42	0,33
Se(*)	1,7	3,0
Zn(*)	99	777

(*) Elementos determinados com separação química.

Tabela X

Resultados das Amostras Procedentes da Cia Carbonífera Treviso S/A (em ppm,
a não ser que seja indicado)

Elemento	Amostra 11	Amostra 12
U	8,0 ± 0,6	3,7 ± 0,5
Th	12,8 ± 0,8	10 ± 1
La	26 ± 4	16 ± 2
Ce	67 ± 2	38 ± 3
Nd	29 ± 6	15 ± 5
Sm	9,7 ± 0,8	5,6 ± 0,5
Eu	1,5 ± 0,2	0,8 ± 0,1
Tb	0,70 ± 0,03	1,10 ± 0,05
Dy	6,0	4,7
Yb	3,5 ± 0,3	3,4 ± 0,1
Lu	0,8 ± 0,1	0,52 ± 0,08
Sc	12 ± 1	13,1 ± 0,06
Ta	0,9 ± 0,1	0,80 ± 0,07
Hf	6,8 ± 0,6	7,9 ± 0,7
V	632	758
Ba	37 ± 1	130 ± 5
Sr	38	20
Rb	16 ± 1	31 ± 2
Cs	2,9 ± 0,2	6,3 ± 0,4
Co	9 ± 1	9,1 ± 0,8
Ni	26 ± 3	35 ± 4
Mn	36	30
In	0,12	0,13
W	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Mo	9 ± 1	6 ± 2
Ga	11 ± 1	7,2 ± 0,2
Cr	87 ± 2	86 ± 2
As	22 ± 2	15 ± 2
Sb	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Cl	400	384
Br	3,5 ± 0,2	4,0 ± 0,7
Au(ppb)	18 ± 3	23 ± 3
K(%)	0,58 ± 0,08	0,28 ± 0,04
Fe(%)	1,98 ± 0,08	0,84 ± 0,09
Al(%)	3,62	1,95
Ca(%)	0,74 ± 0,08	0,90 ± 0,09
Mg(%)	1,22	0,63
Ti(%)	0,23	0,29
Se(*)	2,0	2,0
Zn(*)	107	137

(*) Elementos determinados com separação química.

Tabela XI

Resultados das Amostras Procedentes da Cia Nacional de Carvão do Barro Branco (em ppm, a não ser que seja indicado).

Elemento	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15
U	3,2 ± 0,02	19,7 ± 0,8	3,0 ± 0,2
Th	6,2 ± 0,5	13,3 ± 0,3	7,8 ± 0,6
La	25 ± 3	40 ± 3	23 ± 1
Ce	82 ± 5	86 ± 6	47 ± 2
Nd	23 ± 6	34 ± 6	16 ± 7
Sm	6,1 ± 0,5	15,6 ± 0,8	3,7 ± 0,3
Eu	1,2 ± 0,1	1,6 ± 0,1	0,70 ± 0,07
Tb	0,84 ± 0,04	1,0 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Dy	3,8	6,1	2,8
Yb	3,2 ± 0,2	5 ± 1	2,5 ± 0,3
Lu	0,43 ± 0,06	0,74 ± 0,08	0,4 ± 0,1
Sc	10,6 ± 0,7	18,8 ± 1,2	8,2 ± 0,5
Ta	0,38 ± 0,02	0,84 ± 0,06	0,80 ± 0,07
Hf	5 ± 1	8,3 ± 0,6	3,1 ± 0,6
V	495	612	278
Ba	126 ± 5	262 ± 8	343 ± 11
Sr	n.d	40	20
Rb	16 ± 2	43 ± 4	60 ± 5
Cs	2,4 ± 0,2	7,0 ± 0,8	9,8 ± 1,2
Co	22,3 ± 0,3	8,8 ± 0,9	4,5 ± 0,6
Ni	53 ± 5	25 ± 4	17 ± 3
Mn	64	162	21
In	0,13	< 0,10	< 0,10
W	0,5 ± 0,1	1,4 ± 0,2	1,4 ± 0,2
Mo	6 ± 1	20 ± 2	6 ± 1
Ga	6,3 ± 0,5	10,1 ± 0,6	10,3 ± 0,7
Cr	67 ± 4	75 ± 5	31 ± 2
As	96 ± 7	26 ± 2	73 ± 5
Sb	2,5 ± 0,1	0,64 ± 0,05	1,8 ± 0,1
Cl	366	238	430
Br	1,8 ± 0,4	1,8 ± 0,2	8,7 ± 0,3
Au(ppb)	19 ± 5	26 ± 7	18 ± 6
K(%)	0,24 ± 0,02	0,69 ± 0,07	0,86 ± 0,05
Fe(%)	13,02 ± 0,07	2,87 ± 0,04	6,02 ± 0,07
Al(%)	1,70	4,45	3,43
Ca(%)	0,36 ± 0,03	0,82 ± 0,06	0,73 ± 0,06
Mg(%)	0,54	1,35	1,05
Ti(%)	0,11	0,25	0,20
Se(*)	7,3	2,4	3,2
Zn(*)	148	82	40

(*) Elementos determinados com separação química.

Tabela XII

Resultados das Amostras Procedentes da CNEN (em ppm, a não ser que seja indicado).

Elemento	Amostra 16	Amostra 17	Amostra 18	Amostra 19
U	12,8 ± 0,3	7,8 ± 0,7	3,9 ± 0,6	13,3 ± 0,2
Th	16,3 ± 0,8	19,7 ± 0,5	13,8 ± 0,6	19,8 ± 0,8
La	246 ± 15	65 ± 2	28 ± 2	36 ± 3
Ce	370 ± 10	125 ± 5	57 ± 3	78 ± 4
Nd	166 ± 10	62 ± 9	28 ± 6	28 ± 8
Sm	31 ± 1	11 ± 1	6,8 ± 0,5	13 ± 2
Eu	4,7 ± 0,3	2,1 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,2
Tb	3,7 ± 0,4	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Dy	16,0	5,7	5,8	5,3
Yb	8 ± 1	4,3 ± 0,7	4,5 ± 0,7	6,5 ± 0,6
Lu	1,3 ± 0,1	0,65 ± 0,08	0,7 ± 0,1	0,81 ± 0,05
Sc	12,3 ± 0,7	24 ± 2	18 ± 1	18,2 ± 0,5
Ta	2,0 ± 0,1	4,0 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,0 ± 0,2
Hf	3,3 ± 0,5	4,5 ± 0,8	5,5 ± 1,1	6,9 ± 0,6
V	432	630	580	530
Ba	145 ± 5	223 ± 8	137 ± 5	170 ± 12
Sr	56	47	< 20	20
Rb	51 ± 2	92 ± 5	33 ± 2	56 ± 5
Cs	6,3 ± 0,5	17 ± 1	11 ± 1	14 ± 1
Co	5,3 ± 0,8	6,2 ± 0,8	6,3 ± 0,8	9,4 ± 0,8
Ni	18 ± 2	29 ± 5	27 ± 4	52 ± 7
Mn	174	77	165	29
In	< 0,10	0,14	0,11	0,12
W	2,1 ± 0,2	1,8 ± 0,2	3,1 ± 0,3	4,8 ± 0,3
Mo	17 ± 2	11 ± 2	6 ± 1	18 ± 2
Ga	25 ± 3	23 ± 4	16 ± 2	30 ± 3
Cr	55 ± 5	69 ± 3	68 ± 3	64 ± 3
As	5,6 ± 0,4	6,3 ± 0,4	5,4 ± 0,5	45 ± 2
Sb	1,85 ± 0,08	1,15 ± 0,08	0,81 ± 0,04	0,52 ± 0,05
Cl	615	211	125	85
Br	4,2 ± 0,3	3,2 ± 0,8	2,5 ± 0,5	2,2 ± 0,4
Au(ppb)	< 20	25 ± 4	24 ± 3	< 20
K(%)	0,84 ± 0,07	1,3 ± 0,1	0,41 ± 0,05	0,66 ± 0,06
Fe(%)	1,80 ± 0,04	1,47 ± 0,03	1,45 ± 0,04	0,82 ± 0,02
Al(%)	6,35	12,67	8,26	11,74
Ca(%)	0,98 ± 0,09	1,73 ± 0,08	1,36 ± 0,07	2,10 ± 0,11
Mg(%)	1,88	3,89	2,43	3,20
Ti(%)	0,28	0,53	0,38	0,62
Se(*)	1,8	2,5	0,9	2,6
Zn(*)	53	28	45	29

(*) Elementos determinados com separação química.

Tabela XIII

Resultados das Amostras Procedentes da CNEN (continuação) (em ppm, a não ser que seja indicado)

Elemento	Amostra 20	Amostra 21	Amostra 22	Amostra 23
U	2,4 ± 0,2	16,8 ± 0,6	10,3 ± 0,8	24,9 ± 0,3
Th	4,5 ± 0,5	42,5 ± 2,2	24 ± 2	44,3 ± 1,8
La	50 ± 2	180 ± 11	93 ± 3	85 ± 4
Ce	65 ± 2	352 ± 7	181 ± 3	160 ± 5
Nd	36 ± 6	165 ± 1	81 ± 6	76 ± 4
Sm	7,2 ± 0,4	38 ± 2	18,4 ± 0,6	17,0 ± 1,2
Eu	1,5 ± 0,1	6,4 ± 0,7	3,5 ± 0,5	2,1 ± 0,3
Th	1,0 ± 0,1	4,0 ± 0,7	1,8 ± 0,1	2,7 ± 0,2
Dy	4,5	20	8,5	14
Yb	2,6 ± 0,3	11,6 ± 0,7	5,6 ± 0,1	11,3 ± 0,4
Lu	0,39 ± 0,04	1,9 ± 0,1	0,84 ± 0,05	1,9 ± 0,1
Sc	7,6 ± 0,6	28,0 ± 0,2	23 ± 2	35 ± 3
Ta	0,86 ± 0,07	1,5 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,27 ± 0,04
Hf	1,9 ± 0,2	6,8 ± 0,2	6,1 ± 0,4	11,3 ± 0,4
V	310	1134	690	1255
Ba	47 ± 3	47 ± 5	151 ± 4	182 ± 9
Sr	< 20	60	74	79
Rb	6,7 ± 0,7	30 ± 3	54 ± 6	15 ± 2
Cs	1,7 ± 0,7	6,9 ± 0,8	10,4 ± 0,6	3,7 ± 0,3
Co	2,5 ± 0,3	3,0 ± 0,5	5,3 ± 0,5	5,0 ± 0,4
Ni	18 ± 4	15 ± 2	27 ± 3	17 ± 2
Mn	22	143	351	606
In	< 0,10	0,12	0,15	0,16
W	1,2 ± 0,2	2,1 ± 0,2	3,5 ± 0,3	1,6 ± 0,2
Mo	< 5	14 ± 2	12 ± 1	31 ± 2
Ga	8 ± 1	17 ± 1	26 ± 2	9 ± 1
Cr	26 ± 3	102 ± 5	81 ± 3	73 ± 2
As	3,6 ± 0,5	3,9 ± 0,8	19,4 ± 1,7	3,5 ± 0,5
Sb	1,18 ± 0,07	1,4 ± 0,1	1,29 ± 0,07	1,80 ± 0,08
Cl	76	676	435	1163
Br	1,3 ± 0,5	3,2 ± 0,8	2,8 ± 0,2	3,4 ± 0,9
Au(ppb)	22 ± 4	24 ± 3	< 20	< 20
K(%)	0,10 ± 0,02	0,52 ± 0,06	0,76 ± 0,07	0,23 ± 0,04
Fe(%)	0,27 ± 0,01	0,86 ± 0,06	1,94 ± 0,04	0,55 ± 0,02
Al(%)	2,95	5,10	9,67	1,25
Ca(%)	0,49 ± 0,01	0,91 ± 0,09	1,55 ± 0,10	0,52 ± 0,07
Mg(%)	1,05	1,54	1,58	0,80
Ti(%)	0,13	0,25	0,32	0,14
Se ^(*)	0,8	1,4	2,3	0,8
Zn ^(*)	60	19	73	107

(*) Elementos determinados com separação química.

Escândio – Embora os padrões geológicos não apresentem valores recomendados para o Sc, houve boa concordância entre eles, o que possibilitou a obtenção de boa precisão nos resultados obtidos para este elemento.

Tântalo Entre os elementos analisados, o Ta foi o que apresentou maior concordância entre os padrões (todos os valores são recomendados). Apesar da concentração de Ta ser baixa nas amostras examinadas, os resultados apresentaram boa precisão tanto usando a intensidade do pico em 1189 keV como a intensidade do pico em 1222 keV do espectro de raios gama do ^{182}Ta .

Háfio – A análise do Hf pela atividade do ^{181}Hf só é possível depois do decaimento do ^{140}La , porque esses dois radioisótopos apresentam picos muito próximos no espectro de raios gama, conforme pode ser visto na Tabela II. Apesar de os padrões não apresentarem valores recomendados para Hf, a precisão dos resultados foi boa em quase todas as amostras.

Bário, Rubídio e Césio – A alta concentração de Ba e Rb nas amostras e os valores recomendados dos padrões favoreceram a precisão dos resultados para estes dois elementos. No caso do Cs, houve interferência do ^{124}Sb no pico mais intenso do espectro de raios gama do ^{134}Cs , em 605 keV. Mesmo usando o pico em 796 keV, bem menos intenso, obtiveram-se bons resultados, favorecidos pelos valores recomendados dos padrões.

Cobalto e Níquel – A precisão das análises de Co foi favorecida pelo número de resultados obtidos para cada amostra, porque a sensibilidade é boa tanto nas irradiações com nêutrons térmicos como epitérmicos, embora os valores de Co nos padrões não sejam recomendados. O Ni foi analisado pela atividade do ^{58}Co , formado pela reação $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$. A sensibilidade obtida por esta reação é baixa e, além disso, só o padrão W 1 apresenta valor recomendado para Ni. Estas são, provavelmente, as razões da precisão pobre obtida em alguns resultados, embora a concentração achada para o Ni tenha sido quase sempre superior a 20 ppm.

Crômio – Este elemento só pode ser determinado, usando um padrão preparado artificialmente, porque os padrões geológicos não apresentaram concordância entre si.

Tungstênio, Molibdênio e Gálio – Como a concentração destes elementos nos padrões geológicos é muito baixa, foi preciso preparar padrões artificiais para a sua determinação. Os resultados para W e Ga apresentaram boa precisão, mas no caso do Mo, a sensibilidade da análise é baixa, principalmente por causa da interferência do ^{141}Ce cuja meia vida é bem maior que a do ^{99}Mo .

Arsênio, Antimônio e Bromo – Para o As e Br prepararam-se padrões artificiais, porque as concentrações destes dois elementos nos padrões geológicos são muito baixas. Na maioria dos casos, o As foi determinado pelas intensidades dos picos em 559 keV e 657 keV do espectro de raios gama do ^{76}As , porque as atividades do ^{82}Br e ^{122}Sb que apresentam picos em 554 keV e 564 keV, no espectro de raios gama, não chegaram a interferir nos resultados. Chama a atenção a alta concentração de As nas amostras 13 (96 ppm) e 15 (73 ppm), procedentes da Mina da Figueira (SC). Quanto ao Sb, por estar presente em concentração muito baixa (< 3ppm) só pode ser analisado por meio da atividade do ^{124}Sb , por causa da interferência do ^{76}As no ^{122}Sb . A precisão das análises de Sb, em vista de sua baixa concentração, pode ser considerada muito boa. Para o Br obtiveram-se resultados com boa precisão apesar de as concentrações de Br serem baixas, a não ser na amostra 15 (8,7 ppm) cujo teor é pelo menos duas vezes maior que o das demais amostras.

Ouro – As concentrações achadas para Au nas amostras podem ser consideradas como ordens de grandeza, não só pelo fato de as concentrações serem muito baixas, mas principalmente por causa da distribuição irregular do Au nos minérios. Como o Au é encontrado na forma elementar, as partículas metálicas se distribuem aleatoriamente e só é possível obter resultados confiáveis a partir de massas grandes (10 g ou mais de amostra).

Potássio, Ferro e Cálcio – A sensibilidade para a determinação de Fe pela atividade do ^{59}Fe e para a determinação do Ca pela atividade do ^{47}Sc , obtido pela reação $^{46}\text{Ca}(n,\gamma)^{47}\text{Ca}$ e decaimento beta, é baixa; por isso, a análise desses elementos só foi possível por serem macroconstituintes das amostras de carvão. A determinação do K também foi difícil por causa da meia-vida curta do ^{42}K (12,4 horas). As contagens das amostras não podiam ser iniciadas logo após a irradiação por causa da atividade da matriz, devida principalmente ao ^{24}Na , e, com essa espera, havia um grande decaimento da atividade do ^{42}K .

Alumínio, Magnésio, Titânio e Vanádio – Os três primeiros são macroconstituintes e todos eles foram determinados após irradiação de 10 minutos com nêutrons térmicos. Observou-se interferência do $^{182\text{m}}\text{Ta}$ com meia-vida de 16 minutos, na determinação do Ti, porque o $^{182\text{m}}\text{Ta}$ e o ^{51}Ti apresentam picos muito próximos no espectro de raios gama: 319 keV e 320 keV, respectivamente. Para poder calcular a concentração de Ti na amostra, foi preciso fazer pelos menos 2 contagens com intervalo de cerca de 5 minutos e calcular, por meio de 2 equações com 2 incógnitas, a contribuição do ^{51}Ti na área do pico registrado em 320 keV. Com isso, são introduzidos erros que refletem na precisão dos resultados obtidos para o Ti.

Manganês, Índio, Estrôncio e Disprósio – O Dy, apesar de ser um lantanídeo, foi colocado neste grupo por causa da semelhança das meias-vidas. Sua determinação é simples e bastante precisa, porque os resultados apresentaram boa concordância, quando calculados pelas áreas dos picos em 95 e 362 keV do espectro de raios gama do ^{165}Dy . A determinação do Sr pela atividade do $^{87\text{m}}\text{Sr}$ não oferece grande sensibilidade e, em alguns casos, entre as análises paralelas e a média observam-se diferenças percentuais de até 20%. A análise por ativação oferece grande sensibilidade para a determinação do In, mas é preciso levar em conta a possível interferência do ^{59}Fe e principalmente do ^{41}Ar . Segundo Steines⁽¹³⁾ o Ar pode ficar retido entre as partículas de carvão e, por ativação, dá uma contribuição no pico em 1293 keV do espectro de raios gama, aumentando, aparentemente a concentração do In. O Mn pode ser determinado com boa precisão pelos picos em 847 e 1810 keV do espectro de raios gama do ^{56}Mn .

Cloro – A determinação de Cl não apresenta boa precisão. Como para o Sr, as análises paralelas, em relação à média, chegam a apresentar diferenças percentuais de até 20%. Para obter resultados melhores, seriam necessárias irradiações de 30 minutos ou mais, mas irradiações adicionais para a determinação de Cl só se justificariam se houvesse um interesse particular na concentração exata deste elemento.

Análise com Separação Química – Como foi visto, a análise instrumental pode fornecer informações sobre a concentração de um grande número de elementos, mas, como qualquer método analítico, tem suas limitações. Por exemplo, 4 elementos considerados tóxicos como o Cu, Cd, Se e Hg não foram detectados nas amostras. Para a determinação de Cu seria necessária uma separação química logo após a irradiação porque a meia vida do ^{64}Cu é de apenas 12,8 horas.

Tentou-se determinar os outros elementos, isto é, Cd, Se e Hg, aplicando o esquema de separação descrito anteriormente. Para o Se, o rendimento da separação (Tabela IV) foi bastante reprodutível e a perda desprezível, tratando-se de análise de traços. Uma comparação do padrão BCR-1 com o padrão W-1 apresentou ótima concordância como pode ser visto na Tabela III. Os resultados para o padrão GSP-1 com menos de 40 ppb de Se, segundo Flanagan⁽³⁾, não apresentaram concordância com este valor, pois em média se obteve da ordem de 100 ppb de Se. É possível que os resultados para o Se devam ser considerados ordens de grandeza, porque as amostras de carvão contêm até 7,3 ppm (Amostra 13) deste elemento, isto é, até cerca de 70 vezes mais que o padrão o que pode dar margem a erros nas concentrações medidas. O Cd não foi detectado, mesmo após a separação química. A análise por ativação não é um método conveniente para o Cd, porque as características nucleares deste elemento não são favoráveis à sua determinação. Para o Hg obtiveram-se resultados com reprodutibilidade muito baixa. Isto pode ser justificado pela perda de Hg que pode ter ocorrido durante a irradiação. Segundo Kostadinov e Djungova⁽⁶⁾, as amostras devem ser irradiadas em quartzo para evitar perdas de Hg, isto é, devem ser feitas irradiações específicas para o Hg, o que não foi feito no presente trabalho. Não foram detectados Ag, e Te, mas foi possível a determinação de Zn com boa precisão, conforme os resultados obtidos para os padrões (Tabela V).

CONCLUSÕES

Pode-se afirmar que o método da **análise por ativação**, considerando o grande número de elementos que podem ser determinados sem separação química, é muito eficiente para **análises de carvão**. Por outro lado, deve-se reconhecer que não é um método que possa ser usado rotineiramente, porque, para uma análise completa, esgotando as possibilidades analíticas que ele oferece, são necessários cerca de três meses. Estabelecendo-se um número limitado de elementos de interesse, esse tempo poderá ser reduzido e a viabilidade da aplicação do método para análises de rotina poderá ser estudada.

Apesar de não ter sido usado o padrão de carvão SRM 1632, recomendado pelo NBS, a maior parte dos resultados analíticos apresentou um coeficiente de variação de, no máximo, 10%. Esse coeficiente de variação traduz a boa concordância entre os padrões usados, visto que, para cada radioisótopo formado R_j , a área A_{jR_j} do pico j , no espectro de raios gama da amostra irradiada, era comparada com as áreas $A_{jR_j P_1}$, $A_{jR_j P_2}$ e $A_{jR_j P_3}$ correspondentes ao mesmo pico j no espectro de raios gama dos 3 padrões P_1 , P_2 e P_3 , irradiados simultaneamente com a amostra e submetidos às mesmas condições de contagem. Houve casos em que o coeficiente de variação foi mais alto, mas não pode ser atribuído à falta de concordância entre os padrões, porque os erros introduzidos pelas próprias contagens eram altos. Para alguns elementos, entre os quais cério e cromo, houve realmente discordância entre os padrões, mas não se pode afirmar que os valores apresentados por Flanagan⁽³⁾ não sejam corretos, porque as discrepâncias podem ter sido causadas por interferências nos espectros de raios gama dos padrões irradiados. Não foram investigadas, no presente trabalho, as causas que possam ter dado origem a estas discrepâncias.

Nas análises com separação química, houve necessidade de uma intercomparação entre os padrões, porque era preciso testar a reprodutibilidade do rendimento da separação. Concluiu-se que, para o Zn, a relação entre os valores achados concorda com a relação entre os valores tabelados por Flanagan⁽³⁾. Já para o Se só houve concordância entre 2 padrões, mas é muito provável que o valor apresentado no presente trabalho seja correto, visto que os espectros de raios gama dos padrões irradiados foram examinados após uma separação química do Se, isto é, sem interferências que poderiam ocorrer numa análise puramente instrumental.

AGRADECIMENTOS

Queremos agradecer às Entidades que, muito gentilmente, nos forneceram as amostras de carvão solicitadas, sem as quais não teria sido possível desenvolver este trabalho.

ABSTRACT

The elements U, Th, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Tb, Yb, Lu, Sc, Ta, Hf, Co, Ni, Cr, Mo, Tl, V, W, In, Ga, Mn, Ba, Sr, Mg, Rb, Cs, K, Cl, Br, As, Sb, Au, Ca, Al and Fe were determined in coal samples by instrumental neutron activation analysis, by using both thermal and epithermal neutron irradiations. The irradiation times were 10 minutes and 8 or 16 hours in a position where the thermal neutron flux was about $10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ and 72 non-consecutive hours for epithermal irradiations at a flux of about $10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. After the instrumental analysis of the above mentioned elements, Zn and Se were determined with chemical separation. The relative standard deviation of, at least, 4 determinations was about $\pm 10\%$ for the majority of the results. The coal samples analysed were supplied by: Cia. Estadual da Tecnologia e Saneamento Básico (CETESB-SP), Cia. de Pesquisas e Lavras Minerais (COPELMI-RS), Cia. Carbonífera Urussunga (SC), Cia. Carbonífera Próspera (SC), Cia. Carbonífera Treviso (SC), Cia. Nacional de Mineração de Carvão do Barro Branco (SC) and Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN-RJ).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. BLOCK, C. & DAMS, R. Determination of trace elements in coal by instrumental neutron activation analysis. *Analytica Chim. Acta*, 68:11-24, 1974.
2. BOWEN, H. J. M. & GIBBONS, D. Radioactivation analysis. Oxford Clarendon, 1963. p.237.
3. FLANAGAN, F. J. 1972 values for international geochemical reference samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37:1189-1200, 1973.
4. FUJIMORI, K. (IAG-USP). Comunicação pessoal.
5. GORSUCH, T. T. *The destruction of organic matter*. New York, N.Y, Pergamon, 1970. (International series of monographs on analytical chemistry, 39). p.27, 142.
6. KOSTADINOV, K. N. & DJINGOVA, R. G. Trace element investigation of coal samples by thermal and epithermal-neutron activation analysis. *Radiochem. Radioanalyt. Lett.*, 45:297-304, 1980.
7. LEDDICOTTE, G. W. *The radiochemistry of selenium*. Washington, D. C, National Academy of Sciences-Nacional Research Council, 1961. (NAS-NS-3030).
8. LEHMEN, D. J. von.; JANGERS, R. H.; LEE Jr., R. E. Determination of trace elements in coal, fly ash, fuel oil and gasoline. A preliminary comparison of selected analytical techniques. *Analyt. Chem.*, 46:239-45, 1974.
9. NADKARNI, R. A. Multielement analysis of coal fly ash standards by instrumental neutron activation analysis. *Radiochem. Radioanalyt. Lett.*, 21:161-76, 1975.
10. ONDOV, J. M.; ZOLLER, W. H.; OMER, J.; ARAS, N. K.; GORDON, G. F.; RANCITELLI, L. A.; ABEL, K. H.; FILBY, R. H.; SHAH, K. R.; RAGAINI, R. C. Elemental concentrations in the National Bureau of Standards. Environmental coal and fly ash standard reference materials. *Analyt. Chem.*, 47:1102-9, 1975.
11. ROWE, J. J. & STEINNES, E. Instrumental activation analysis of coal fly ash with thermal and epithermal neutrons. *J. Radioanalyt. Chem.*, 37:849-56, 1977.
12. ROWE, J. J. & STEINNES, E. Determination of 30 elements in coal and fly ash by thermal and epithermal neutron activation analysis. *Talanta*, 24:433-9, 1977.
13. STEINNES, E. Instrumental activation analysis of coal and fly ash with thermal and epithermal neutrons and short lived nuclides. *Analyt. Chim. Acta*, 87:451-62, 1976.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da Associação Brasileira de Normas Técnicas.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telefônico - IPENUCLEAR
Telex - (011) 23592 - IPEN - BR