

AVALIAÇÃO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL PRODUZIDOS NA ATIVIDADE CARBONÍFERA E EM AMOSTRA DE CLÍNKER

*Denise A. Fungaro, Paulo S. C. Silva, Juliana C. Izidoro,
Lucas C. Grosche, Ramiro H. N. Bibiano*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
dfungaro@ipen.br

RESUMO

Os Produtos de Combustão de Carvão são materiais produzidos em usinas termelétricas que contêm radionuclídeos de ocorrência natural derivados da matriz de carvão, enriquecidos em até uma ordem de magnitude em relação aos níveis originais. A avaliação do impacto radiológico dos ambientes circundantes das usinas termelétricas é de fundamental importância para monitorar os níveis de radiação, a qual as pessoas estão expostas direta ou indiretamente, visto que níveis aceitáveis podem ser ultrapassados com essas atividades. A análise de ativação de nêutrons foi usada para determinar ^{238}U e ^{232}Th e a espectrometria de

raios gama para determinar os conteúdos de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e ^{40}K presentes no carvão, nas cinzas sílico-aluminosas, nos materiais zeolíticos sintetizados a partir de cinzas e em amostras de solo coletadas nas proximidades de Usina termelétrica de Figueira, localizada no Paraná. As concentrações de atividade foram comparadas com a média mundial das diferentes amostras. A análise de ativação de nêutrons também foi utilizada para avaliar os riscos radiológicos decorrentes da presença de cinzas sulfatadas e clínquer em materiais de construção. As cinzas sulfatadas podem substituir o gesso natural em matrizes cimentícias.

1. INTRODUÇÃO

O carvão, como a maioria dos materiais encontrados na natureza, contém quantidades traço dos radionuclídeos primordiais decorrentes das séries U e Th e ^{40}K e são designados na literatura por “NORM”, acrônimo de Naturally Occurring Radioactive Materials (Materiais Radioativos de Origem Natural) [1].

A combustão de carvão realizada nas usinas termelétricas causa um aumento dos radionuclídeos naturais nos produtos gerados que incluem cinzas volantes, cinzas de fundo, escória de caldeira e resíduos de dessulfurização de gases de combustão, os quais podem apresentar um fator de enriquecimento de radionuclídeos de até dez vezes [1-3]. Nesse caso ocorre a formação do que se denomina “TENORM”, acrônimo de Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials, ou radionuclídeos naturais tecnologicamente aumentados. Em geral, o nível de exposição individual a partir de NORM é trivial, mas o nível de exposição a partir de TENORM pode ser perigoso [1].

A Usina termelétrica de Figueira (UTF) utiliza a tecnologia de combustão com carvão pulverizado gerando cinzas sílico-aluminosas, cuja composição química é de sílica e alumina, principalmente. Os Produtos de Combustão de Carvão (PCC) da UTF apresentam concentração de urânio maior que a média mundial e, portanto, os potenciais impactos radiológicos nos ambientes circundantes devem ser frequentemente monitorados [4-5].

O carvão brasileiro é mais rico em cinzas (teor de 20% a 50% em massa) e mais pobre em carbono quando comparado ao carvão mundial e a disposição adequada dos PCC é uma séria preocupação ambiental. Apenas 30% das cinzas leve é aplicada como matéria-prima na produção de cimento. As cinzas restantes são dispostas em aterros, nas proximidades de minas abandonadas ou em bacias de decantação. Conseqüentemente, as pilhas de cinzas aumentam continuamente

e esse local não controlado de descarte de resíduos pode levar à contaminação ambiental radiológica [5].

Uma alternativa para reduzir o impacto ambiental é a reciclagem, transformando os produtos de combustão de carvão em um produto de valor agregado. As cinzas de carvão sílico- aluminosas podem ser convertidas em zeólitas devido ao seu alto teor de silício e alumínio. A conversão alcalina clássica produz material zeolítico contendo misturas de fases zeolíticas e uma quantidade significativa de cinzas de carvão não convertida (20% a 65%) [6]. A avaliação dos radionuclídeos que permanecem no produto sintetizado se faz necessária para determinar o adequado uso desse material.

Outro processo de combustão do carvão é realizado em leito fluidizado com abatimento do enxofre via alimentação de compostos de cálcio que reagem com o SO_x dentro do leito, a chamada dessulfurização de gases de combustão *in situ* [7]. O processo por via úmida utiliza calcário como adsorvente e os PCC são constituídos principalmente de sulfato de cálcio hidratado. Esses resíduos, conhecidos como cinzas sulfatadas ou gesso FGD, podem ser usados como aditivo retardador do tempo de pega substituindo o gesso natural nas matrizes cimentícias do cimento Portland [8]. O cimento Portland é constituído de clínquer que também contém pequenas quantidades de radionuclídeos naturais. Assim, é importante determinar a radiação das amostras de gesso FGD e de clínquer para avaliar os possíveis riscos radiológicos para a saúde humana devido ao uso desses materiais no setor da construção civil.

2. ANÁLISE DE RADIONUCLÍDEOS

A análise de radionuclídeos foi realizada em amostras de carvão, produtos da combustão de carvão, material zeolítico e clínquer para avaliação do risco radiológico que essas amostras podem causar no meio ambiente e à saúde humana. As concentrações da atividade de ²³⁸U e ²³²Th foram obtidas por análise de ativação de nêutrons com irradiação de amostras no reator de pesquisa nuclear IEA-R1. Os demais radionuclídeos da série do urânio e tório (²²⁶Ra, ²¹⁰Pb, ²²⁸Ra) e ⁴⁰K foram determinados por espectrometria de raios gama [9].

2.1. Aplicação em Carvão e nos Produtos da Combustão do Carvão

As concentrações de radionuclídeos realizada em amostras de carvão e PCCs da Usina termelétrica de Figueira coletadas em 2015 estão listadas na Tabela 1 [9]. As concentrações ²³²Th e ⁴⁰K estão na faixa da concentração média

de radionuclídeos naturais presentes no carvão, enquanto os valores obtidos para ^{238}U e ^{226}Ra estão acima desses valores [10].

Tabela 1 – Concentrações da atividade para amostra de carvão (CA), cinzas pesadas (CP), cinzas leves retidas no filtro ciclone (CLC) e cinzas leves retidas no filtro de mangas (CLM)

	Bq kg ⁻¹			
	CA	CP	CLC	CLM
238U	216 ± 38	683,5 ± 76	867,5 ± 143	1479 ± 305
232Th	28 ± 2	83 ± 5	80 ± 5	87 ± 5
226Ra	180 ± 32	484 ± 84	661 ± 115	1086 ± 189
210Pb	< 155	291 ± 171	806 ± 300	1891 ± 514
228Ra	27 ± 7	77 ± 24	67 ± 21	111 ± 34
40K	192 ± 13	597 ± 39	489 ± 33	718 ± 47

As frações de cinzas apresentaram concentrações variando de 683,5 a 1479 Bq kg⁻¹ para ^{238}U e 80 a 87 Bq kg⁻¹ para ^{232}Th . Os níveis de enriquecimento dos radionuclídeos estavam entre 0,8 a 1,8. As cinzas leves apresentaram concentração da atividade específica muito mais elevada do que a existente no carvão original, uma vez que a atividade aumenta com a diminuição do tamanho das partículas.

As concentrações da atividade médias mundiais de cinzas volantes são 240 Bq kg⁻¹ para ^{226}Ra , 70 Bq kg⁻¹ para ^{232}Th , 265 Bq kg⁻¹ para ^{40}K e 200 Bq kg⁻¹ para ^{238}U [10]. As cinzas leves apresentaram maior concentração de atividade do que os valores padrão para todos os radionuclídeos, exceto ^{232}Th .

Em 2006, as concentrações dos radionuclídeos de ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{40}K de amostras da mesma usina foram avaliadas por espectrometria de raios gama [4]. As amostras de carvão e das cinzas foram coletadas durante 1 ano perfazendo um total de 24 amostras. Na avaliação da radioatividade no carvão e nas cinzas foram observadas concentrações acima da média mundial para a série do urânio (831 a 2609 Bq Kg⁻¹) [10]. O fator de enriquecimento dos radionuclídeos em todas as cinzas esteve entre 2 e 3.

De acordo com a Diretriz Brasileira CNEN-NN 4.01 [11], a UTF foi classificada na Categoria III, devido aos níveis de radioatividade entre 8.776 a 10.700 Bq Kg⁻¹ nas amostras coletadas em 2006 [3-4]. Em 2015, o valor total das concentrações também estava dentro do limite para a classificação na Categoria III.

As concentrações de radionuclídeos em zeólitas sintetizadas a partir de cinzas pesadas, cinzas leves retidas no filtro ciclone e cinzas leves retidas no filtro de

mangas foram determinadas [9]. Os valores das concentrações de atividade eram similares aos das cinzas de carvão utilizadas como matéria-prima na síntese dos materiais zeolíticos, exceto para ^{210}Pb e ^{40}K .

2.2. Aplicação em Amostras de Solo Próximas de Usina Termelétrica a Carvão

A combustão do carvão resulta na liberação de elementos radioativos naturais no meio ambiente e na redistribuição desses elementos radioativos no solo superficial, principalmente nas proximidades de usinas a carvão. A usina de carvão de Figueira está em operação desde 1963 e somente em 1998 foi instalado um sistema de filtros para coleta de cinzas volantes.

Duas amostras de solo deformadas foram coletadas a uma distância de 500 m da UTF em direção contrária ao vento. A amostra 1 (Solo-1) estava no centro de uma área de pastagem e a amostra 2 (Solo-2) estava próxima ao rio Laranjinha [9]. As concentrações de atividades foram $70 \pm 12 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{238}U e $48 \pm 3 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{232}Th no Solo-1 e $28 \pm 8 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{238}U e $23 \pm 1 \text{ Bq kg}^{-1}$ para ^{232}Th no Solo-2. As concentrações de atividades da amostra do Solo-1 foram maiores devido às propriedades de predominância de fração argila, a qual apresenta propriedades de adsorção e, menor teor de umidade.

Em estudo anterior, amostras de solo foram coletadas em dezesseis pontos ao redor da Usina termelétrica de Figueira, situados na direção dos oito pontos cardeais, a uma distância de 1 e 3 km da termelétrica e nas profundidades de 0 a 25 cm (horizonte A) e de 25 a 50 cm (horizonte B). As concentrações dos radionuclídeos foram avaliadas por espectrometria de raios gama [12]. A concentração dos radionuclídeos variou de < 9 a 282 Bq/kg para as séries de urânio e tório e de < 59 a 412 Bq/kg para o ^{40}K . A influência da usina foi observada apenas nas amostras de solos coletadas na distância de 1 km no horizonte A e não foi significativa nas amostras coletadas no horizonte B e na concentração do ^{232}Th nos dois horizontes.

Comparando-se as amostras de solo coletadas em um intervalo de dez anos, observou-se que as concentrações de radionuclídeos ficaram bastante próximas, com exceção de ^{210}Pb , que apresentou valores mais altos nas amostras mais recentes.

2.3. Aplicação na Avaliação em Amostras Destinadas à Construção Civil

Os resultados obtidos para as concentrações de atividade no gesso FGD e no clínquer estão listados na Tabela 2 [13]. Amostras de gesso FGD foram coletadas

na Usina Termelétrica Presidente Médici, localizada em Candiota e a amostra de clínquer foi fornecida pela Associação Brasileira de cimento Portland.

Conforme os resultados mostrados na Tabela 2, o gesso FGD apresentou menor concentração de atividade do que os valores padrão para todos os radionuclídeos presentes em cinzas volantes do tipo sílico-aluminosas [10]. Tanto os valores de concentração de atividade de cinzas, quanto os valores do clínquer variam de acordo com as regiões de onde as amostras são extraídas e, por isso, comparações não são possíveis. As atividades específicas de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K no cimento, de acordo com o relatório da Comissão Europeia, são 40, 30 e 400 Bq kg^{-1} , respectivamente [14]. Assim, além do próprio caráter radiológico do cimento bruto, a adição de cinzas de carvão poderá causar um aumento não desprezível no conteúdo de radioatividade.

Tabela 2 – Concentrações da atividade em amostras de gesso FGD e clínquer

	Bq kg^{-1}						
	^{238}U	^{232}Th	^{226}Ra	^{210}Pb	^{228}Ra	^{228}Th	^{40}K
clínquer	20 ± 1	11,5 ± 0,5	21 ± 1	49 ± 9	11,0 ± 0.5	11 ± 1	280 ± 13
gesso FGD	50 ± 6	38 ± 2	28 ± 3	117 ± 22	26 ± 1	36 ± 2	161 ± 9

3. CONCLUSÕES

A maior preocupação com o enriquecimento tecnológico da radioatividade natural do carvão é o aumento do nível do fundo radioativo do local onde os produtos da combustão são dispersos e depositados, com o conseqüente incremento do risco decorrente de uma potencial exposição a este tipo de material. A concentração de atividade do ^{238}U estava acima da média mundial em todas as amostras da Usina Termelétrica de Figueira e, portanto, estudos sistemáticos devem ser mantidos para monitorar as implicações radiológicas da operação dessa usina. Além disso, os potenciais riscos inerentes de aplicações das cinzas de carvão também devem ser considerados. Em geral, não há dados disponíveis sobre os níveis de radioatividade presentes em produtos da combustão do carvão e clínquer usados no cimento Portland. A análise da concentração de atividade dos radionuclídeos é essencial para o desenvolvimento de normas e diretrizes relativas ao uso e gerenciamento de materiais de construção no Brasil.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às usinas de Figueira e Presidente Médici e à Associação Brasileira de Cimento Portland pelo fornecimento de amostras. E ao CNPq e à Capes pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation. *Technical reports series*, n. 419, 2003.
2. LAUER, N. E.; HOWER, J. C.; HSU-KIM, H. *et al.* Naturally occurring radioactive materials in coals and coal combustion residuals in the United States”. *Environmental Science & Technology*, v. 49, n. 18, p. 11227-11233, 2015.
3. FLUES, M.; CAMARGO, I. M. C.; FIGUEIREDO FILHO, P. M. *et al.* Evaluation of radionuclides concentration in Brazilian coals. *Fuel – The Science and Technology of Fuel and Energy*, v. 86, p. 807-812, 2007.
4. FLUES, M.; CAMARGO, I. M. C.; SILVA, P. S. C. *et al.* Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 270, p. 597-602, 2006.
5. FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Coal fly ash from brazilian power plants: chemical and physical properties and leaching characteristics. In: SARKER, P. K. *Fly ash: chemical composition, sources and potential environmental impacts*. Hauppauge, NY: Nova Science Publishers, 2013. cap. 5, p. 145-164.
6. IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A.; SANTOS, F. S.; WANG, S. Characteristics of brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 38-44, 2012.
7. CASTRO, R. P. V. *Caracterização de sólidos e desenvolvimento de metodologia analítica para monitoramento de tratamento oxidativo de resíduos sólidos de dessulfurização de gases exaustos de termoelétrica a carvão*. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2016.
8. CAILLAHUA, M. C.; MOURA, F. J. Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for Portland cement. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, p. 190-197, 2018.

9. FUNGARO, D. A.; SILVA, P. S. C.; IZIDORO, J. C. *et al.* Evaluation of radionuclide contamination of soil, coal ash and zeolitic materials from Figueira Thermoelectric Power Plant. *Brazilian Journal of Radiation Sciences*, v. 7, p. 1-18, 2019.
10. UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION (UNSCEAR). Sources and effects of ionizing radiation. *In: UNSCEAR Report 2000*, 2010. v. I, annex B.
11. BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). CNEN-NN 4.01 – Requisitos de segurança e proteção radiológica para instalações minero-industriais. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, 26 dez. 2016. Disponível em: http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/22195399/do1-2016-12-26-resolucao-n-208-de-21-de-dezembro-de-2016-22195285.
12. FLUES, M.; MORAES, V.; MAZZILLI, B. P. The influence of a coal-fired power plant operation on radionuclide concentrations in soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 63, p. 285-294, 2002.
13. FUNGARO, D. A.; SILVA, P. S. C.; GROSCHE, L. C.; BIBIANO, R. H. N. Assessment of natural radioactivity levels in flue gas desulfurization gypsum and clinker samples. *In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE*, 21-25 out. 2019, Santos–SP. *Proceedings* [...], 2019. Sigla do evento: INAC.
14. COMMISSION EUROPEAN. Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials. *Radiation Protection*, v. 112, p. 1-16, 1999. Disponível em: <https://ec.europa.eu/energy/sites/default/files/documents/112.pdf>.