



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

THAMY GOMES PACHECO SOBREIRA

**QUITOSANA PARA TRATAMENTO DE INCRUSTAÇÕES DE PETRÓLEO APÓS
EXTRAÇÃO DE Ra-226 E Ra-228**

Recife

2020

THAMY GOMES PACHECO SOBREIRA

**QUITOSANA PARA TRATAMENTO DE INCRUSTAÇÕES DE PETRÓLEO APÓS
EXTRAÇÃO DE Ra-226 E Ra-228**

Recife

2020

THAMY GOMES PACHECO SOBREIRA

**QUITOSANA PARA TRATAMENTO DE INCRUSTAÇÕES DE PETRÓLEO APÓS
EXTRAÇÃO DE Ra-226 E Ra-228**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Duarte de Menezes

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S677q

Sobreira, Thamy Gomes Pacheco.

Quitosana para tratamento de incrustações de petróleo após extração de Ra-226 e Ra-228. / Thamy Gomes Pacheco Sobreira. - Recife, 2020.

100 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino.

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Duarte de Menezes.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia nuclear. 2. TENORM. 3. Resíduos radioativos. 4. Tratamento químico. 5. Radionuclídeos naturais. I. Aquino, Kátia Aparecida da Silva, orientadora. II. Menezes, Frederico Duarte de, coorientador. III. Título.

621.48 CDD (22. ed.)

UFPE (BDEN 2020-03)

THAMY GOMES PACHECO SOBREIRA

**QUITOSANA PARA TRATAMENTO DE INCRUSTAÇÕES DE PETRÓLEO APÓS
EXTRAÇÃO DE Ra-226 E Ra-228**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Aprovada em: 10/02/2020

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Thiago Oliveira dos Santos (Examinador Externo)
Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

Prof. Dr. Emerson Emiliano Gualberto de Farias (Examinador Externo)
Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

Prof. Dr. Márcio Vilar França Lima (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco

Ao meu companheiro, meu melhor amigo, meu esposo Renan.

AGRADECIMENTOS

À minha família, minha irmã Tâmara Pacheco, meu esposo Renan Augusto, minha mãe Cyane Pacheco e minha prima Eulina Pacheco, por fazerem as coisas terem sentido, construindo comigo muitas das minhas melhores memórias.

À minha orientadora, Profa. Dra. Kátia Aquino, ao meu coorientador, Prof. Dr. Frederico Menezes, e ao Prof. Dr. Elvis França, por todos os ensinamentos, auxílios, apoio e paciência nessa trajetória.

Ao Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE e ao Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), pela disponibilidade do espaço, laboratórios, técnicos e materiais que possibilitaram a execução do trabalho.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação Ana Maria Barbosa, Julyanne Melo, Paulo Correia, Marcelo Belmiro, Mariana Santos, Márcia Miranda, Alfredo Miranda, Marcelo Magalhães, Matheus Andrade, Crescêncio Silva, Déric Amaral, Lindomar Avelino e todos que de alguma forma contribuíram com a realização da pesquisa, apoio e auxílio intelectual, eu agradeço.

A todos que enriqueceram o presente trabalho participando das bancas de avaliação de 1º e 2º Seminário de Dissertação ou da banca de avaliação da Defesa da Dissertação: Dra. Fabiana da Silva Aquino, Dr. Thiago Oliveira dos Santos, Dr. Elvis Joacir de França, Dr. Márcio Vilar França Lima e Dr. Emerson Emiliano Gualberto de Farias.

Ao corpo docente do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE, por fornecer e contribuir com o aprendizado, ao construir a base de conhecimento.

Às secretárias da Pós-Graduação do DEN/UFPE Kalidja e Nilvânia, e seu assistente Adelmo, que auxiliaram e ajudaram a resolver os problemas e procedimentos administrativos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro que tornou possível a realização do presente trabalho.

Agradeço profundamente a todos.

RESUMO

Na indústria de petróleo, incrustações são formadas no interior dos equipamentos de processos desde a extração à produção. Nesses resíduos estão contidos radionuclídeos como Ra-226 e Ra-228 que co-precipitam com os sulfatos e carbonatos que formam as incrustações. Devido à elevada concentração de radionuclídeos, esses materiais são classificados como TENORM. Além disso, esses materiais radioativos podem conter elementos químicos tóxicos. Dessa forma, existe a necessidade de tratamentos devido à presença desses radionuclídeos, em que o uso de ácidos orgânicos e biomateriais como a quitosana se destacam como alternativas verdes. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo aplicar a quitosana cristalina e esferas de quitosana como adsorvente de Ra-226 e Ra-228 presentes em incrustações de tubulações de petróleo após tratamento químico por ácidos. Para isso, foi realizada a caracterização química e radiométrica das incrustações, seguida pela avaliação do tratamento químico com ácidos para estudo de maior eficiência na solubilização de Ra, com ácido acético estudado como alternativa verde. Carbono orgânico foi indiretamente quantificado para estudar a viabilidade da digestão ácida das incrustações em forno digestor. Após a definição do melhor método de tratamento químico, foi realizada extração de Ra em forno micro-ondas. Concomitante, foram preparadas esferas de quitosana reticuladas com PVA e glutaraldeído para os ensaios de adsorção. As secagens das esferas foram em estufa de circulação forçada de ar (60 °C) – Esferas “A” e a liofilização – Esferas “B”. As características estruturais da quitosana e esferas de quitosana após secagem foram avaliadas por DRX e FTIR. Após a neutralização do pH, as soluções das amostras de incrustações foram agitadas com a quitosana e as esferas A por 4 horas. Ambos os filtros resultantes dos tratamentos químicos, a quitosana e as esferas submetidas ao ensaio de adsorção foram analisados por EGAR. As incrustações apresentaram concentrações de Cu, Sr e V com 295, 41.200 e 5.400 mg kg⁻¹, respectivamente, e radionuclídeos, cujas respectivas concentrações de atividade médias para Ra-226 e Ra-228 foram 35 kBq kg⁻¹ e 9 kBq kg⁻¹, além de Ca, Pb, Fe, Mg, Mn, Ni, Si e Ti. O ácido clorídrico foi considerado o mais indicado para extrair os isótopos de rádio das incrustações. Por outro lado, o ácido acético pode ser utilizado como alternativa verde. De acordo com análise por DRX, a fase cristalina da quitosana e das esferas A e B foram 13,11%, 3,49% e 15,01%, respectivamente, enquanto os respectivos tamanhos de cristal foram 21,27; 11,15 e 6,03 nm. Os espectros IR indicaram semelhanças na estrutura química para as esferas A e B e a quitosana cristalina; contudo, foram identificados agrupamentos bem definidos pelo método de preparação das esferas e de secagem a partir da Análise por Componentes Principais (PCA). As

taxas de contagens da quitosana e das esferas A, antes e após o ensaio de adsorção, apresentaram diferenças significativas em nível de 95% de confiança, em que as maiores contagens foram observadas para Ra-226 e Ra-228 nas esferas. Portanto, as esferas de quitosana mostraram melhor desempenho na retenção dos radionuclídeos Ra-226 e Ra-228 das incrustações.

Palavras-chave: TENORM. Resíduos radioativos. Tratamento químico. Radionuclídeos naturais.

ABSTRACT

In the petroleum industry, scales are formed within the equipment of process from extraction to the production. These residues contain radionuclides such as Ra-226 and Ra-228 that co-precipitate with the sulfates and carbonates that form the incrustations. Due to the high concentration of radionuclides, these materials are classified as TENORM. Besides, these radioactive materials can contain some toxic chemical elements. Thus, there is a need for treatments due to the presence of these radionuclides, in which the use of organic acids and biomaterials such as chitosan stand out as green alternatives. Considering this, the present work aimed at the application of crystalline chitosan and spherical chitosan as adsorbent of Ra-226 and Ra-228 from petroleum scales after chemical treatment by acids. For this, the chemical and radiometric characterization of the incrustations was performed, followed by the evaluation of the chemical treatment with acids for a study of greater efficiency in the solubilization of Ra, with acetic acid studied as a green alternative. Organic carbon was indirectly quantified to study the feasibility of acid digestion of incrustations in a digester oven. After the definition of the best chemical treatment method, Ra was extracted in a microwave oven. Chitosan spheres were prepared through reticulation by PVA and glutaraldehyde for using in the adsorption assays. The spheres were dried in an oven with forced air circulation (60 °C) - spheres "A" and lyophilization - spheres "B". The structural characteristics of chitosan and the chitosan spheres after drying were evaluated XRD and FTIR. After pH neutralization, sample solutions of scales were shaken with chitosan and spheres A by 4 hours. Both the resulting filters from chemical treatment and the chitosan and spheres A submitted to the adsorption assays were analyzed by EGAR. The incrustations presented concentrations of Cu, Sr, and V with 295, 41200 and 5400 mg kg⁻¹, respectively, and radionuclides, whose respective average activity concentrations for Ra-226 and Ra-228 were 35 kBq kg⁻¹ and 9 kBq kg⁻¹. In addition to Ca, Pb, Fe, Mg, Mn, Ni, Si and Ti. The hydrochloric acid was considered the most indicated for extracting the radium isotopes from the scales. Otherwise, the acetic acid can be used as green alternative. According to the XRD analysis, the crystalline phase of chitosan and the spheres A and B were 13.11%, 3.49% and 15.01%, respectively, while the respective grain sizes were 21.27; 11.15, and 6.03 nm. The IR spectra indicated similar chemical structures for spheres A and B, as well the crystalline chitosan; however, well-defined clusters were identified considering the sphere preparation method and the drying by means of Principal Component Analysis (PCA). The counting rates of chitosan and of the spheres A, before and after the adsorption assays, showed

significant differences at the 95% confidence level, in which the higher counts were observed for Ra-226 and Ra-228 in the spheres. Therefore, the chitosan spheres showed the best performance for retaining the radionuclides Ra-226 and Ra-228 from scales.

Keywords: TENORM. Radioactive residuals. Chemical treatment. Natural radionuclides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção anual de petróleo no Brasil (m ³)	21
Figura 2 - Esquema de poço produtor ou de desenvolvimento e poço de injeção ou injetor ...	23
Figura 3 - Tubulação com retenção de incrustação, antes (a) e após (b) limpeza	28
Figura 4 - Série de decaimento do ²³⁸ U	33
Figura 5 - Série de decaimento do ²³² Th.....	33
Figura 6 - Série de decaimento do ²³⁵ U	34
Figura 7 - Esquema de acumulação de TENORM durante o processo de recuperação do reservatório	36
Figura 8 - Estrutura química da quitina antes da reação de desacetilação	40
Figura 9 - Estrutura química da quitosana após reação de desacetilação da quitina.....	41
Figura 10 - Difratomogramas, intensidade <i>versus</i> ângulo de difração (2θ), da quitosana para análises estruturais antes e após modificações	47
Figura 11 - FTIR da quitosana.....	48
Figura 12 - Gráficos das PCA's, PC1 <i>versus</i> PC2.....	49
Figura 13 - Fluxograma com as etapas realizadas no trabalho.....	51
Figura 14 - EDX 720 da <i>Shimadzu Scientific Instruments</i>	53
Figura 15 - Detector de Germânio Hiperpuro (HPGe).....	55
Figura 16 - Curva de eficiência, energia <i>versus</i> a eficiência relativa, dentro da faixa de energia	56
Figura 17 - Forno digestor MARSXpress utilizado na digestão ácida das incrustações	60
Figura 18 - Temperatura e tempo decorrido em minutos para o tratamento químico das incrustações.....	61
Figura 19 - Fluxograma do método de fabricação das esferas de quitosana	62
Figura 20 - Quitosana cristalina (esquerda), Esferas A (Centro) e Esferas B (Direita)	63
Figura 21 - Modelo FT/IR-4600 da JASCO	65
Figura 22 - Sistema de EGAR com detector HPGe modelo GC3018.....	67
Figura 23 - Comparação das contagens dos tratamentos químicos nas incrustações.....	74
Figura 24 - Difratomogramas das amostras de quitosana (a), esferas de quitosana secas em estufa (b) e secas no liofilizador (c).....	77
Figura 25 - Espectro IR da quitosana e das esferas de quitosana.	79
Figura 26 - PC1XPC2 no intervalo IR entre 2979 e 2810 cm ⁻¹	81
Figura 27 - Gráfico de pesos no intervalo IR entre 2979 e 2810 cm ⁻¹	82

Figura 28 - PC1XPC2 no intervalo IR entre 1739 e 1533 cm^{-1}	83
Figura 29 - Gráfico de pesos no intervalo IR entre 1739 e 1533 cm^{-1}	83
Figura 30 - Comparação entre as taxas de contagens da quitosana cristalina QUI01 antes e depois do ensaio de adsorção.....	85
Figura 31 - Comparação entre as taxas de contagens da quitosana cristalina QUI02 antes e depois do ensaio de adsorção.....	86
Figura 32 - Comparação entre as frações da taxa de contagem média da quitosana cristalina – QUI01 e das esferas A de quitosana – QUI02 após o teste de adsorção	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais incrustações inorgânicas.....	24
Tabela 2 - Fatores relacionados com a solubilidade dos sais	26
Tabela 3 - Fontes de quitina e organismos fonte de quitina	39
Tabela 4 - Parâmetros para caracterização química por EDXRF	54
Tabela 5 - Energias de raios gama utilizadas para cálculos de concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228 das incrustações de petróleo	56
Tabela 6 - Energias de raios gama utilizadas para os cálculos de contagens de Ra-226 e Ra-228 na solução das amostras levadas à secura e no precipitado das amostras digeridas no filtro.....	58
Tabela 7 - Ciclo de temperatura para quantificação de carbono	59
Tabela 8 - Energias de raios gama utilizadas para cálculos de contagens de Ra-226 e Ra-228 nas amostras dos testes de adsorção e dos precipitados da neutralização e resultante da digestão.....	67
Tabela 9 - Concentração dos elementos químicos obtidos e certificados do SRM 2709, suas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e os valores de Número E_n	69
Tabela 10 - Concentração dos elementos químicos obtidos e certificados do IAEA SOIL 7, suas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e os valores de Número E_n	69
Tabela 11 - Concentração dos elementos químicos (mg kg^{-1}) das incrustações	70
Tabela 12 - Concentração de atividade obtidos e certificados para os radionuclídeos naturais do material de referência IAEA-314, suas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e o Número E_n	71
Tabela 13 - Concentrações de atividade obtido e certificado para Ra-226 no material de referência IAEA-312, suas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança e o Número E_n	72
Tabela 14 - Concentrações de atividade e incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança dos radionuclídeos Ra-226 e Ra-228 de incrustações de petróleo	72
Tabela 15 - Taxa de contagem em contagem $\text{s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ nos fotopicos para as amostras de incrustações submetidas ao tratamento químico.....	73
Tabela 16 - Fração de matéria orgânica (MO) e carbono (C_{org}) nas incrustações.....	75
Tabela 17 - Média e desvio padrão da fração de carbono nas incrustações	75
Tabela 18 - Descrição das amostras de quitosana e esferas de quitosana	76

Tabela 19 - Fase cristalina da quitosana e esferas de quitosana.....	78
Tabela 20 - Tamanho de cristal da quitosana e das esferas de quitosana.....	78
Tabela 21 - Bandas no IR e tipos de ligações da quitosana e esferas de quitosana.....	80
Tabela 22 - Taxa de contagem em contagem $s^{-1} kg^{-1}$ nos fotopicos para as amostras antes e depois do ensaio de adsorção.....	84
Tabela 23 - Valores de t observado e t crítico, com 95% de confiança, para a comparação entre as taxas de contagens do teste de adsorção da quitosana e esferas de quitosana.....	87
Tabela 24 - Taxa de contagem em contagem $s^{-1} kg^{-1}$ nos fotopicos para a amostra ($n = 1$) do precipitado resultante da neutralização.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ATR-FTIR	Espectroscopia por Refletância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
C _{org}	Carbono Orgânico
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
CTAB	Cetiltrimetilamônio
DEN	Departamento de Energia Nuclear da UFPE
DRX	Difração de Raios-X
EDXRF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
EGAR	Espectrometria Gama de Alta Resolução
EGDE	Etileno Glicol Diglicidílico Éter
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GNV	Gás Natural Veicular
HPGe	Germânio Hiperpuro
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
IFPE	Instituto Federal de Pernambuco
IR	Infravermelho
IRD/CNEN	Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear
K _{ps}	Produto de Solubilidade
MO	Matéria Orgânica
NIST	<i>National Institute of Standards & Technology</i>
NE	Norma Experimental
NORM	<i>Naturally Occurring Radioactive Materials</i>
NN	Norma Nuclear
O&G	<i>Oil and Gas</i>

OGP	<i>Oil & Gas Producers</i>
PDEP	<i>Pennsylvania Department of Environmental Protection</i>
PCA	Análise dos Componentes Principais
PVA	Acetato de Polivinila
TENORM	<i>Technologically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Material</i>
TPP	Tripolifosfato
TX100	Triton X-100
UNSCEAR	<i>United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation</i>
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WDXRF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1	INCRUSTAÇÕES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO.....	22
2.1.1	Formação das Incrustações.....	22
2.1.2	Tratamentos Atuais das Incrustações.....	26
2.1.3	Normas Vigentes para Materiais Radioativos.....	28
2.2	RADIONUCLÍDEOS NATURAIS.....	29
2.2.1	Séries Radioativas.....	30
2.2.2	TENORM.....	35
2.2.3	Rádio e radônio.....	37
2.3	QUITOSANA.....	38
2.3.1	Métodos de Obtenção da Quitosana.....	39
2.3.2	Propriedades e Características da Quitosana.....	41
2.3.3	Aplicações da Quitosana.....	42
2.4	TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE QUÍMICA E RADIOMÉTRICA.....	43
2.4.1	Caracterização Química.....	44
2.4.2	Caracterização Radiométrica.....	45
2.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	46
2.5.1	Difração de Raios-X (DRX).....	46
2.5.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	48
2.5.3	Análise dos Componentes Principais (PCA).....	49
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	51
3.1	ANÁLISE QUÍMICA E RADIOMÉTRICA DAS INCRUSTAÇÕES.....	52
3.1.1	Preparação de Amostras.....	52
3.1.2	Caracterização Química.....	52
3.1.3	Caracterização Radiométrica.....	54
3.1.4	Qualidade do Procedimento Analítico.....	56
3.2	TRATAMENTO QUÍMICO DAS INCRUSTAÇÕES.....	57
3.2.1	Eficiência do Tratamento Químico.....	57
3.2.2	Avaliação por EGAR.....	58
3.2.3	Quantificação Indireta de Carbono.....	59

3.3	DIGESTÃO ÁCIDA.....	60
3.4	FABRICAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA.....	62
3.4.1	Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (DRX)	63
3.4.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	65
3.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	66
3.5.1	Teste - Amostras dos Ensaios de Adsorção	66
3.5.2	Avaliação por Espectrometria Gama.....	66
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	68
4.1.1	Qualidade do Procedimento Analítico	68
4.1.2	Elementos Químicos nas Incrustações	69
4.2	CARACTERIZAÇÃO RADIOMÉTRICA	71
4.2.1	Qualidade do Procedimento Analítico	71
4.2.2	Concentração de Rádio nas Incrustações	72
4.3	EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO	73
4.4	QUANTIFICAÇÃO INDIRETA DE CARBONO.....	74
4.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA QUITOSANA.....	75
4.5.1	Difração de Raios-X (DRX)	76
4.5.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	78
4.5.3	Análise dos Componentes Principais (PCA)	81
4.6	INFLUÊNCIA DA QUITOSANA NA ADSORÇÃO DE RÁDIO	84
5	CONCLUSÕES.....	89
6	PERSPECTIVAS.....	91
	REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

Os materiais que contêm radionuclídeos de ocorrência natural são classificados como *Naturally Occurring Radioactive Materials* (NORM). Quando ocorre aumento da concentração dos radionuclídeos naturais devido às atividades humanas, a partir do incremento significativo na radioatividade decorrente das atividades industriais, são classificados como material radioativo naturalmente ocorrente e tecnologicamente enriquecido, ou seja, *Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material* (TENORM) (PDEP, 2016). Processos industriais como extração e produção de petróleo, em suas diversas etapas, podem gerar incrustações nos equipamentos de processos como tubulações, aquecedores, equipamentos de separação, tanques de armazenamento, curvas e restrições. Além dos danos aos equipamentos, essas incrustações contêm materiais radioativos, decorrentes do transporte para a superfície em atividades *Oil and Gas* (O&G) durante a produção de água. As incrustações industriais, que contêm radionuclídeos, são consideradas uma categoria expressiva de poluente ambiental dada sua toxicidade química e radiológica (ALI et al., 2019). Os radionuclídeos naturais, presentes nessas incrustações, emitem radiação ionizante que podem prejudicar a saúde humana e causar danos em organismos terrestres e aquáticos (MODI et al., 2015).

Os radionuclídeos preocupantes nas incrustações da indústria de petróleo são Ra-226, radionuclídeo da série de decaimento do U-238, e Ra-228, radionuclídeo da série do Th-232. O rádio, em certas condições, sofre co-precipitação com bário, estrôncio e/ou cálcio sob a forma de sulfato insolúvel ou sob a forma de silicatos e/ou carbonatos insolúveis (STOPA, 2007; ATTALLAH et al., 2015). Além da relevância radiológica, as variações termodinâmicas e os processos físico-químicos compreendidos durante a formação das incrustações, resultam em incrustações com elevada complexidade da matriz (POGGI, 2016), o que dificulta seu manuseio e as análises laboratoriais.

O estudo e o controle de melhorias no descarte e descontaminação das incrustações são recentes e de grande interesse, uma vez que o acúmulo desses resíduos com alta atividade pode causar riscos à saúde das pessoas diretamente envolvidas nos processos quanto da população local (ATTALLAH, 2015). Dessa forma, alternativas referentes ao uso de biomateriais têm sido estudadas para tratar resíduos radioativos. A quitosana, que é um biopolímero, tem mostrado grande potencial devido à suas características físico-químicas, estabilidade química, alta reatividade e propriedade de quelação (MODI et al., 2015).

A quitosana apresenta baixo custo de obtenção e é encontrada em abundância, uma vez que pode ser obtida por meio da reação de desacetilação alcalina da quitina, um polissacarídeo

que consiste no principal componente estrutural de organismos vivos, tais como fungos, leveduras, insetos e carapaças de crustáceos, presentes também no rejeito da atividade pesqueira (STOPA, 2007; KULKARNI et al., 2007; MODI et al., 2015; MACEDO, 2016). Além dessas características, a quitosana pode absorver diferentes substâncias, pois possui grupos funcionais, hidroxila (-OH) e amina (-NH₂), como sítios ativos. Nessa perspectiva, é possível utilizar a quitosana para remoção de metais tóxicos, radionuclídeos em água, solos e como adsorvente de ²³²Th e ²³⁸U (STOPA, 2007; MACEDO, 2016).

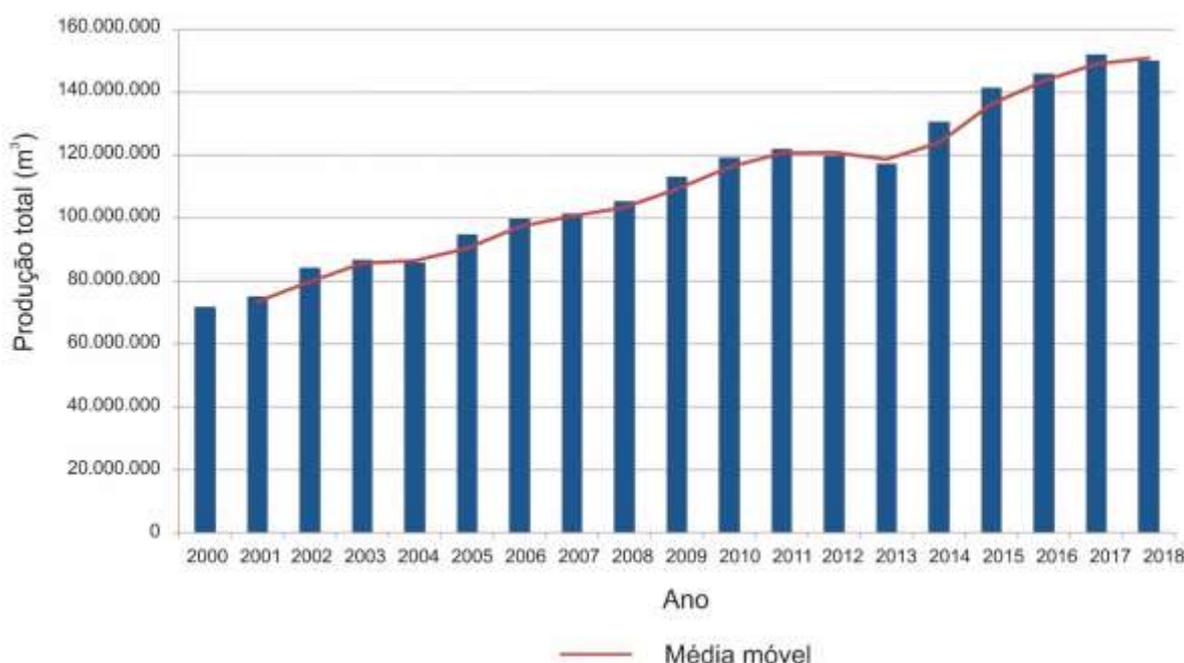
Considerando o cenário apresentado, este trabalho tem como objetivo estudar a influência da quitosana como biossorvente dos radionuclídeos Ra-226 e Ra-228 presentes em incrustações de tubulações industriais utilizadas na extração de petróleo. Para isso, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- determinar a concentração dos elementos químicos e a concentração de atividade das incrustações, a fim de avaliar os metais tóxicos e a relevância radiológica;
- estudar a extração de radionuclídeos naturais para avaliar o ácido com maior eficiência na disponibilização de Ra-226 e Ra-228 em solução, assim como aplicar método de intensificação da dissolução de incrustações por micro-ondas. Da mesma forma, avaliar uma alternativa verde para tratamento químico das incrustações;
- fabricar as esferas de quitosana e avaliar os métodos de secagem a partir das análises das características estruturais da quitosana e das esferas de quitosana produzidas;
- realizar ensaios de adsorção de Ra-226 e Ra-228 extraídos de incrustações de petróleo pela quitosana cristalina e pelas esferas de quitosana.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O petróleo é uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil. A partir do seu refino e do processamento do gás natural, é possível obter derivados como gasolina, diesel, querosene, gás liquefeito de petróleo - GLP e gás natural veicular - GNV. Segundo a Agência Nacional do Petróleo - ANP, a produção de petróleo no Brasil cresceu de 71.643.694 m³ em 2000 para 150.102.686 m³ em 2018 (Figura 1). No Brasil, até setembro de 2019, estão registradas 143 unidades estacionárias de produção de petróleo, em que 82 delas possuem capacidade de processamento de petróleo (ANP, 2019b).

Figura 1 - Produção anual de petróleo no Brasil (m³)



Fonte: Adaptado da ANP (2019a).

A exploração do petróleo ocorre *onshore*, em terra, originadas de antigas bacias sedimentares, ou *offshore*, na plataforma continental ou por toda a extensão da margem continental. Esses poços exploratórios podem ser classificados como poços de desenvolvimento ou poços de injeção (MENGER, 2015). Durante o processo de exploração, os poços de desenvolvimento são perfurados para drenagem, pois possuem a água que permeia o meio poroso das rochas do reservatório com o petróleo. Os poços de injeção, em plataformas *offshore*, são compostos pela água do mar, tendo como finalidade injetar água para aumentar a eficiência da extração do petróleo (GARCIA, 2010). Assim, existe a produção de água durante a produção de petróleo com distintas origens.

2.1 INCRUSTAÇÕES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Uma das consequências de uso de águas com composições diferentes é a formação de precipitados que se acumulam e formam incrustações. Esses materiais são resíduos gerados no interior dos equipamentos de processos que danificam a instalação e podem causar danos permanentes, como restrição de fluxo em tubulações e aparecimento de corrosão. Essas incrustações são formadas por altas concentrações de sais e íons, submetidos à variação de pressão, temperatura e pH. As incrustações mais comuns são sais insolúveis de sulfato de bário, sulfato de estrôncio e carbonato de cálcio (MONTEIRO; ABDEL-REHIM, 1984; SILVA; BEDRIKOVETSKY, 2007; GARCIA, 2010; MENGER, 2015).

O trabalho publicado por Monteiro e Abdel-Rehim (1984), no Boletim Técnico da Petrobrás, registra que, em 1984, já existia estudo de previsão de incrustações e considerava a relevância para eficiência do projeto, a fim de evitar prejuízos pela queda de produtividade, tempo consumido em operações de limpeza e, também, o empenho econômico. As operações de tratamento das incrustações podem ser realizadas por métodos preventivos ou de remediação, por exemplo, por tratamento da água de injeção ou desobstrução das tubulações por remoção mecânica.

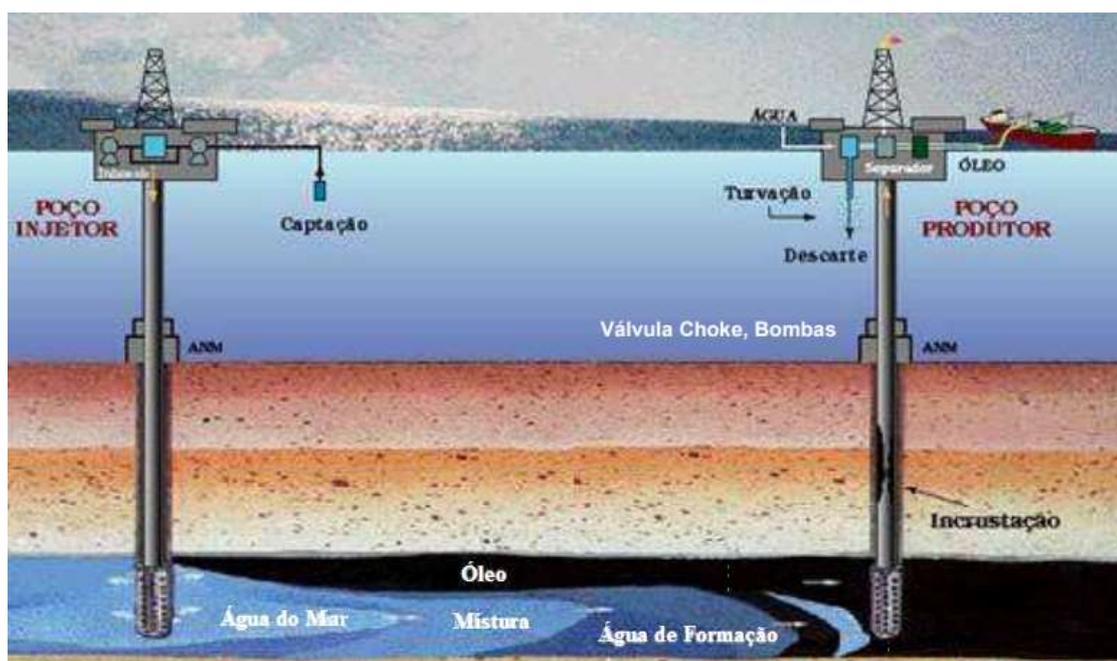
Além dos problemas econômicos, as incrustações perfazem grande volume, de composição complexa, difícil remoção e gerenciamento. A precipitação dessas incrustações, quando associada com a presença de íons de rádio, geram resíduos radioativos com remoção e descarte de grande risco e elevado custo (GARCIA, 2010). Esses resíduos resultantes do curso de separação óleo/água são constituídos por TENORM, que contêm concentrações significativas (até 15 MBq kg⁻¹) de isótopos radioativos como ²²⁶Ra e ²²⁸Ra (ATTALLAH, 2015; ALI et al., 2019). Devido à elevada toxicidade, existe a problemática ambiental quanto ao tratamento, manuseio e descarte final desses resíduos, de forma que, no Brasil, as normas vigentes que atuam em setores envolvidos com a área nuclear são determinadas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN. Esses assuntos serão mais bem discutidos nos tópicos seguintes.

2.1.1 Formação das Incrustações

Durante o processo de exploração e produção do petróleo, existe também a produção de água, da qual sua quantidade depende das características dos mecanismos naturais ou artificiais de produção (GARCIA, 2010). A técnica de injeção de água é comumente utilizada para aumentar a produção e tem como fundamento injetar água no reservatório para manter a pressão

e potencializar a recuperação de petróleo (Figura 2). A água do mar de reservatórios de sistemas marinhos pode ser utilizada como água de injeção. Além da água de injeção, existe a água com petróleo de formação do meio poroso, que consiste na água presente naturalmente nas rochas dos reservatórios (GARCIA, 2010; MENGER, 2015).

Figura 2 - Esquema de poço produtor ou de desenvolvimento e poço de injeção ou injetor



Fonte: PETROBRAS (2007).

A formação das incrustações ocorre principalmente pela incompatibilidade química da água de formação e a água de injeção que se misturam durante o processo de exploração. As incrustações resultam da composição diferente desses dois tipos de água, cuja mistura cria uma supersaturação de sais que, posteriormente, conduz à nucleação. A partir da nucleação, existe o crescimento dos cristais e adesão, resultando em depósitos inorgânicos, que seriam as incrustações (DAHER, 2003).

Na zona de mistura (Figura 2), que se move do poço injetor para o produtor em diferentes linhas de fluxo, tem-se a reação química que resulta na formação dessas incrustações (SILVA; BEDRIKOVETSKY, 2007). As maiores quedas de pressão ocorrem durante a elevação do fluido até a superfície pelas colunas de produção. Nesse ponto, em conjunto com os equipamentos de superfície, são os locais mais predispostos à formação das incrustações (GARCIA, 2010).

Os tipos mais comuns de incrustações em poços petrolíferos são por sulfatos e carbonatos. Entre esses tipos, se destacam a formação de incrustações sulfato de cálcio

(CaSO₄), sulfato de bário (BaSO₄), sulfato de estrôncio (SrSO₄) e carbonato de cálcio (CaCO₃) (MONTEIRO; ABDEL-REHIM, 1984; GARCIA, 2010; MENGER, 2015). Na Tabela 1, estão definidas as principais incrustações inorgânicas mais comuns na indústria de petróleo.

Tabela 1 - Principais incrustações inorgânicas

Nome	Fórmula	Nome	Fórmula
Acmita	Na ₂ O·Fe ₂ O ₃ ·4SiO ₂	Hemalita	Fe ₂ O ₃
Analcita	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ ·2H ₂ O	Hidroxi-Apatita	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
Anidrita*	CaSO ₄	Fosfato de magnésio	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·Mg(OH) ₂
Aragonita	CaCO ₃	Magnetita	Fe ₃ O ₄
Barita*	BaSO ₄	Quartzo	SiO ₂
Brucita	Mg(OH) ₂	Serpentina	3MgO·2SiO ₂ ·2H ₂ O
Burqueita	Na ₂ CO ₃ ·2Na ₂ SO ₄	Ferro	Fe
Calcita*	CaCO ₃	Siderita	FeCO ₃
Carbonato de Ferro	FeCO ₃	Sílica (amorfa)	SiO ₂
Celestina*	SrSO ₄	Sulfeto de Ferro	FeS
Hidróxido de Cálcio	Ca(OH) ₂	Magnesita	MgCO ₃
Cobre	Cu	Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃
Cuprita	Cu ₂ O	Silicato de Sódio	Na ₂ Si ₂ O ₆
Óxido de Ferro	FeO	Fosfonato Ferro de Sódio	NaFePO ₄
Goetita	Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	Tenorita	CuO
Gipsita	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Tenardita	Na ₂ SO ₄
Halita	NaCl	Xonotilita	5CaO·5SiO ₂ ·H ₂ O

*Incrustações mais comuns na indústria de petróleo

Fonte: GARCIA (2010) apud American Standard Test Method (ASTM).

As incrustações de sulfatos são devidas à mistura da água de injeção rica em íons sulfatos (SO₄²⁻) e a água de formação rica em cátions do grupo metais alcalinos terrosos, como Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺. As Equações 1, 2 e 3 descrevem as reações de formação de sulfatos (MONEIRO & ABDEL-REHIM, 1984; MENGER, 2015; SILVA; BEDRIKOVETSKY, 2007).





As incrustações de carbonatos se devem à ligação do cálcio (Ca^{2+}) com o ânion carbonato (CO_3^{2-}). Na água de formação, há comumente íons de bicarbonato (HCO_3^-), que se combina com os íons de cálcio, como descrito na Equação 4.



Além da composição, fatores como temperatura, pressão, concentração e pH atuam sobre a taxa de formação das incrustações, ou seja, os principais fatores que influenciam a formação das incrustações são as variações termodinâmicas do processo (GARCIA, 2010; MENGER, 2015). Esses fatores também influenciam a solubilidade dos sais, como também o dióxido de carbono para os sais carbonatos. Entre os sais mais comuns nas incrustações, em ordem crescente de solubilidade, o sulfato de bário é o mais insolúvel, seguido pelo carbonato de cálcio, sulfato de estrôncio e sulfato de cálcio (GARCIA, 2010). Os Produtos de Solubilidade (K_{ps}) desses sais, em temperatura de 25°C são $1,1 \times 10^{-10}$, $8,7 \times 10^{-9}$, $3,44 \times 10^{-7}$ e $2,4 \times 10^{-5}$, respectivamente (ATKINS; JONES, 2012).

Na Tabela 2, tem-se o resumo desses fatores e como influenciam a solubilidade dos sais, por exemplo, quando ocorre aumento do pH, a solubilidade do $CaCO_3$ diminui, enquanto a solubilidade do $BaSO_4$, $SrSO_4$ e $CaSO_4$ aumentam, assim como ocorre para as variáveis temperatura, concentração de CO_2 e pressão.

Desse modo, os diferentes componentes químicos presentes durante o processo industrial de exploração e produção de petróleo, como também as diferentes condições termodinâmicas a que são submetidas, como mencionado, resultam em incrustações com complexidade química em sua formação. Além dos elementos químicos citados, existe também a presença do rádio nas incrustações. De acordo com o trabalho realizado por Gazineu (2005), amostras de borras e incrustações, provenientes de tubulações da indústria de petróleo, foram avaliadas com concentrações de Ra-226 entre 1,2 e 3.500 kBq kg^{-1} e entre 2,2 e 2.200 kBq kg^{-1} para Ra-228.

Tabela 2 - Fatores relacionados com a solubilidade dos sais

Aumento da Variável	Solubilidade do CaCO₃	Solubilidade do BaSO₄	Solubilidade do SrSO₄	Solubilidade do CaSO₄
[CO ₂]	Aumenta	–	–	–
pH	Diminui	Aumenta	Aumenta	Aumenta
Temperatura	Diminui	Aumenta	Aumenta até 40°C Diminui após 40°C	Aumenta até 30°C Invariável entre 30-82°C Diminui após 82°C
Pressão	Aumenta	Aumenta	Aumenta pouco	Aumenta

Fonte: Adaptado de Monteiro e Abdel-Rehim (1984).

Vários resíduos sólidos e líquidos são produzidos contendo um coquetel de diferentes isótopos que causam impactos toxicológicos (MODI et al., 2015). A presença do rádio está associada à água produzida durante o processo de extração e produção, de forma que, ao resfriar os minerais dissolvidos, inclusive rádio, são formados os precipitados, que se depositam nas tubulações e equipamentos (UNSCEAR, 2016). A formação desses resíduos durante o curso de produção está descrita na Seção 2.2.2.

2.1.2 Tratamentos Atuais das Incrustações

As incrustações são formadas por sais insolúveis de difícil remoção, causando a obstrução de válvulas e da coluna de produção, além do aparecimento da corrosão. Esse entupimento dos tubos e vasos, reduz a vazão, comprometendo o desempenho da produção e a eficiência da instalação (MONTEIRO; ABDEL-REHIM, 1984; GARCIA, 2010). Com a finalidade de inibir a formação de incrustações, existem aditivos químicos que são aplicados no decorrer da exploração de poços de petróleo, como método preventivo, além da diluição ou filtração da água de injeção, para reduzir a salinidade. Como métodos de remediação, existe a intervenção mecânica com jateamento, remoção química e mecânica.

As estratégias empregadas para controlar as incrustações são direcionadas para modificação do fluido de injeção, tratamento químico como prevenção ou a remoção do dano gerado (MENGER, 2015). Os métodos comuns de remediar são dispendiosos e rendem tempo da produção, o que torna mais viável economicamente os métodos preventivos por meio de tratamento químico.

Os tratamentos químicos com inibidores de incrustações evitam ou minimizam a deposição de sais inorgânicos nas paredes de tubulações ao longo do processo de exploração e

produção de petróleo. Pertencem às classes químicas como fosfato (PO_4^{3-}), acrilato ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}^-$), sulfonato (SO_3^-) ou compostos orgânicos como ligninas e taninos, que são compostos encontrados em plantas ou polímeros orgânicos e copolímeros sintéticos. Esses inibidores podem ser do tipo quelantes ou inibidores de nucleação (MENGER, 2015). Os quelantes formam compostos solúveis e os inibidores de nucleação inibem o sítio ativo do cristal, convertendo em crescimento irregular ou diminuindo a aderência (MENGER, 2015).

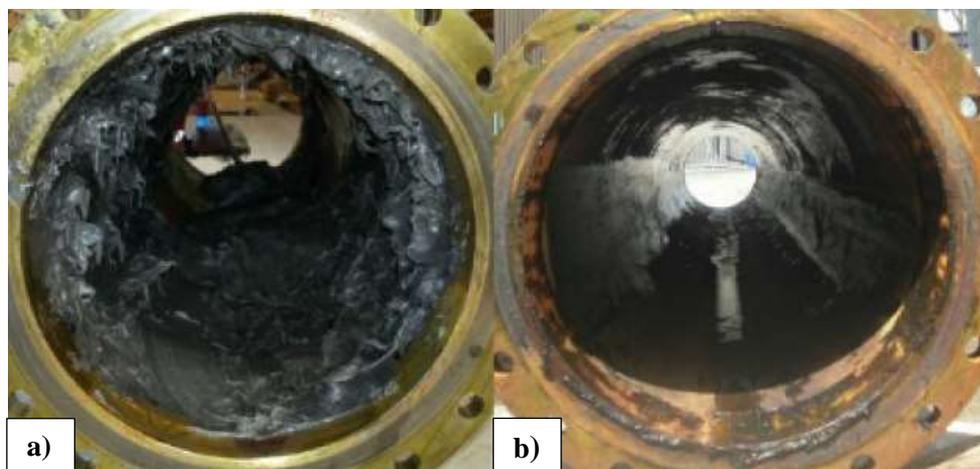
A eficiência do inibidor depende de fatores como pH, compatibilidade com os íons, massa molecular, estabilidade química e térmica. Existe também, além dos compostos mencionados, propensão a utilizar plantas dessulfatadoras, porém a injeção de inibidores ainda é o método mais utilizado (GARCIA, 2010). Os inibidores são injetados em concentrações elevadas e sob pressão dentro do reservatório por meio dos poços produtores. Como segunda etapa, essas substâncias permanecem inativas para que exista retenção do inibidor no meio poroso. Dessa forma, os grãos da rocha adsorvem os compostos ou são precipitados dentro do reservatório. Quando é retomada a produção, a água com potencial para formar as incrustações dissolve gradativamente o inibidor, evitando a formação desses precipitados.

Os processos mecânicos são intervenções mediadoras ou corretivas para desobstrução de tubulações (Figura 3). Esses métodos envolvem maior custo e maior tempo, resultando em perdas significativas da produção. A remoção mecânica pode ser realizada a partir de jatos de água à alta pressão ou jateamento por meio de jato de grãos aderentes, como também por PIGS, que são equipamentos cilíndricos ou esféricos que percorrem a tubulação expelindo de forma mecânica o material no interior, além disso, após a remoção mecânica, pode-se seguir ou não de remoção química. Em geral, são difíceis de aplicar em poços de águas profundas, sendo, muitas vezes, viável a remoção química (DAHER, 2003). A remoção química ocorre pela associação de soluções ácidas, que são utilizadas conforme o tipo de precipitado. A vantagem, ao comparar com a remoção mecânica, é por ser realizada em plataforma, sem necessidade de abertura do equipamento (CASTRO, 2015).

Os resíduos gerados no interior de equipamentos de processos durante a extração e produção também precisam de tratamento devido à presença do TENORM, tendo em vista que há grande acúmulo dos resíduos apesar dos métodos preventivos e, principalmente, quando os métodos corretivos são utilizados. Os métodos atuais para o tratamento de TENORM são limitados e comumente abrangem acomodação subterrânea, redução de volume, inibidores de lodo, lixiviação e processos de extração utilizando diferentes soluções. Existe a preocupação durante a manipulação, armazenamento, transporte e uso de equipamentos devido à

disseminação da contaminação e a exposição de pessoas envolvidas no processo (MIRANDA, 2009; ATTALLAH et al., 2015).

Figura 3 - Tubulação com retenção de incrustação, antes (a) e após (b) limpeza



Fonte: IAGUA (2015).

Locais contaminados com diferentes poluentes são remediados com lavagem de solo a base de água a fim de remover contaminantes por processos químicos e físicos. Nesses processos de atenuação, existe o enfoque quanto à remoção de Ra presente nesses resíduos. Estudos atuais visam a possibilidade de usar surfactantes, como brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e triton X-100 (TX100), a fim de reduzir a tensão superficial em soluções e remover os radionuclídeos presentes no lodo TENORM. Por outro lado, as pesquisas na área ainda são bastante limitadas quanto ao tratamento de materiais radioativos (ATTALLAH, 2015).

Os tratamentos avançados para remoção de radionuclídeos utilizam como técnica a adsorção, a membrana de filtração, extração por solventes, precipitação reductiva, que minimiza a redução ou deposição reductiva de metais, bioprecipitação de compostos químicos insolúveis por meio de bactérias e microrganismos, biossorção, diálise, que retém substâncias por meio de membranas, cromatografia, pela separação com base nas diferentes solubilidades, e métodos de troca iônica (MODI et al., 2015).

2.1.3 Normas Vigentes para Materiais Radioativos

A Comissão Nacional de Energia Nuclear - CNEN é uma autarquia federal criada em 1956, ligada ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, que tem como finalidade desenvolver a Política Nacional de Energia Nuclear. A CNEN é estruturada com base na Lei 4.118, datada de 27 de agosto de 1962 e sua atuação abrange as atividades de

pesquisa, orientação, planejamento, regulação e fiscalização com diferentes setores, que estão envolvidos com a área nuclear.

As Normas para Proteção Radiológica são a Norma Nuclear (NN) 3.01 (2014), Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica, na qual se aplica os requisitos básicos de proteção radiológica quando manifestada a exposição à radiação ionizante; NN 6.02 (2014), concernente ao licenciamento de instalações radiativas e a Norma Experimental (NE) 6.05 referente aos critérios gerais e requisitos básicos de gerência de rejeitos radioativos. Essas normas não têm objetivos específicos para resíduos TENORM, mas em 17 de dezembro de 2004 foi emitida a Posição Regulatória 6.02/002, publicada em 10 de janeiro de 2005 no Diário Oficial da União, que abrange as instalações de produção e exploração de petróleo e gás contaminadas com ^{226}Ra e ^{228}Ra , como também seus descendentes radioativos.

O controle regulatório compreende no âmbito da proteção radiológica, o transporte de materiais radioativos, a gerência de rejeitos radioativos, a liberação de materiais, a deposição de materiais, a deposição de rejeitos radioativos e o controle de efluentes. Com relação ao manuseio, transporte, armazenamento e deposição, a Posição Regulatória aplica os requisitos das Normas CNEN-NE-3.01, como dito anteriormente, CNEN-NE-6.05, Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas e CNEN-NE-5.01 sobre Transporte de Material Radioativo.

2.2 RADIONUCLÍDEOS NATURAIS

Radionuclídeos naturais são átomos com núcleos instáveis que por decaimento espontâneo emitem radiação ionizante. Essa radiação tem como característica a capacidade de excitar e ionizar átomos da matéria com as quais há interação. Nos estudos que abrangem a radiação ionizante, a área relacionada à energia absorvida pela matéria segue o campo da interação com a matéria, enquanto a área relacionada com a determinação quantitativa dessa energia absorvida segue o campo da dosimetria (ATTIX, 2004).

A exposição à radiação ionizante ocorre de forma externa, quando a radiação advém do ar, solos e rochas, e a interna, quando acontece por meio da ingestão ou inalação de radionuclídeos (AQUINO, 2010). No que concerne à exposição humana, ^{40}K é o principal nuclídeo tanto como fonte de radiação interna quanto externa, em razão de ser constituinte natural de plantas e animais. Outra fonte de exposição externa são os radionuclídeos de origem cosmogênica, como ^3H , ^7Be , ^{14}C e ^{22}Na , resultantes da interação de raios cósmicos com constituintes da atmosfera (TURNER, 2007).

Atividades tecnológicas e industriais podem aumentar o risco de exposição, pois concentram os isótopos radioativos de ocorrência natural em seus resíduos e tornam a exposição à radioatividade de maior gravidade, porque os níveis de radiação emitidos são mais elevados (AL-MASRI; ABA, 2005; ARAÚJO, 2005; GAZINEU, 2005; LANDSBERGER et al, 2016; POGGI, 2016; SILVA et al, 2017). A acumulação acontece principalmente para os radionuclídeos de longa meia-vida e pertencentes a Séries Radioativas que serão discutidas na seção seguinte.

2.2.1 Séries Radioativas

Os isótopos radioativos com núcleos instáveis sofrem decaimento transmutando para outros radionuclídeos. O radioisótopo inicial é denominado radionuclídeo-pai e o radioisótopo oriundo desse nuclídeo-pai é denominado radionuclídeo-filho. Um conjunto N de átomos radioativos ao emitir partículas transforma-se espontaneamente em outro nuclídeo (TURNER, 2007).

Para estudar a aleatoriedade de transmutação, a constante de decaimento λ determina a probabilidade dessa transformação acontecer e considera o total de transmutação, decaimento ou desintegração de um número total de átomos, sendo expressa por s^{-1} . A constante λ independe de condições físicas e químicas para variar sua dimensão, então fatores como temperatura, pressão e concentração não afetam essa grandeza. Para determinar a taxa de decaimento ou atividade de uma amostra radioativa, A , relaciona-se ao número de nuclídeos N a essa constante de decaimento λ dada pela Equação 5 (ATTIX, 2004; TURNER, 2007).

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (5)$$

A equação descreve a taxa de decaimento ou transformação de um radionuclídeo e isso define sua atividade, ou seja, a atividade representa o número de átomos que decai por unidade de tempo. A unidade da atividade tradicional que era inicialmente atribuída a atividade de 1 g de ^{226}Ra é o curie, Ci. A atividade também pode ser definida pelo becquerel, Bq, que determina o número de desintegrações por segundo, ou seja, $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$ e a relação entre as duas unidades equivale a $1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq}$ (ATTIX, 2004; TURNER, 2007).

Ao longo do tempo, devido ao decaimento, a atividade de uma amostra segue uma taxa de diminuição exponencial. O instante em que a atividade inicial se reduz à metade, tem-se a meia vida do radionuclídeo. Como A é proporcional ao número de nuclídeos presentes, N , a

Equação 6 descreve o decaimento exponencial de uma amostra, onde A_0 é a atividade inicial, em $t = 0$ e A a atividade no instante t .

$$\frac{A}{A_0} = e^{-\lambda t} \quad (6)$$

A radiação ionizante pode ser do tipo raios γ , raios-X, elétrons acelerados, nêutrons, a partir de reações nucleares, e partículas pesadas carregadas como o próton e a partícula alfa (ATTIX, 2004). O decaimento espontâneo dos radionuclídeos ocorre pelo decaimento alfa e pelo decaimento beta, juntamente com a emissão de fótons, ou emissão de raios gama. Ao observar o decaimento alfa, como o exemplo do ^{226}Ra (Equação 7), o radionuclídeo-pai decai emitindo a partícula alfa, do núcleo do hélio, para o radionuclídeo-filho que se encontra em estado intermediário excitado, e rapidamente emite raios gama para atingir o estado fundamental (TURNER, 2007).



A partícula alfa não penetra na camada externa da pele e, dessa forma, não apresenta perigo externo. Por outro lado, apresenta risco como emissor interno quando inalada ou ingerida, atingindo os órgãos. No caso do rádio, por semelhança com o cálcio, tende a agregar-se aos ossos enquanto o radônio, como gás, tende a ser inalado, aderindo aos pulmões (TURNER, 2007).

No caso do decaimento beta (β), ocorre emissão conjunta de um elétron, ou β^- e um antineutrino $^0_{-1}\bar{\nu}$, no instante do decaimento nuclear. No decaimento beta positivo, é emitido a sua antipartícula, o neutrino $^0_1\nu$, ambos sem carga ou massa. Da mesma forma que o decaimento alfa, durante o decaimento beta, antes do nuclídeo-filho atingir o estado fundamental, permanece em estado excitado e libera raios gama. Essa energia do fóton é emitida nessa transição para atingir o estado fundamental. Essa emissão de fótons pode ser mensurada em técnicas de espectrometria, de forma que, a intensidade dos fótons é avaliada em intervalos de energia e a concentração dos radionuclídeos pode ser determinada, dado que o espectro produzido durante a leitura permite esse tipo de caracterização por ser particular de cada radionuclídeo (ATTIX, 2004; TURNER, 2007).

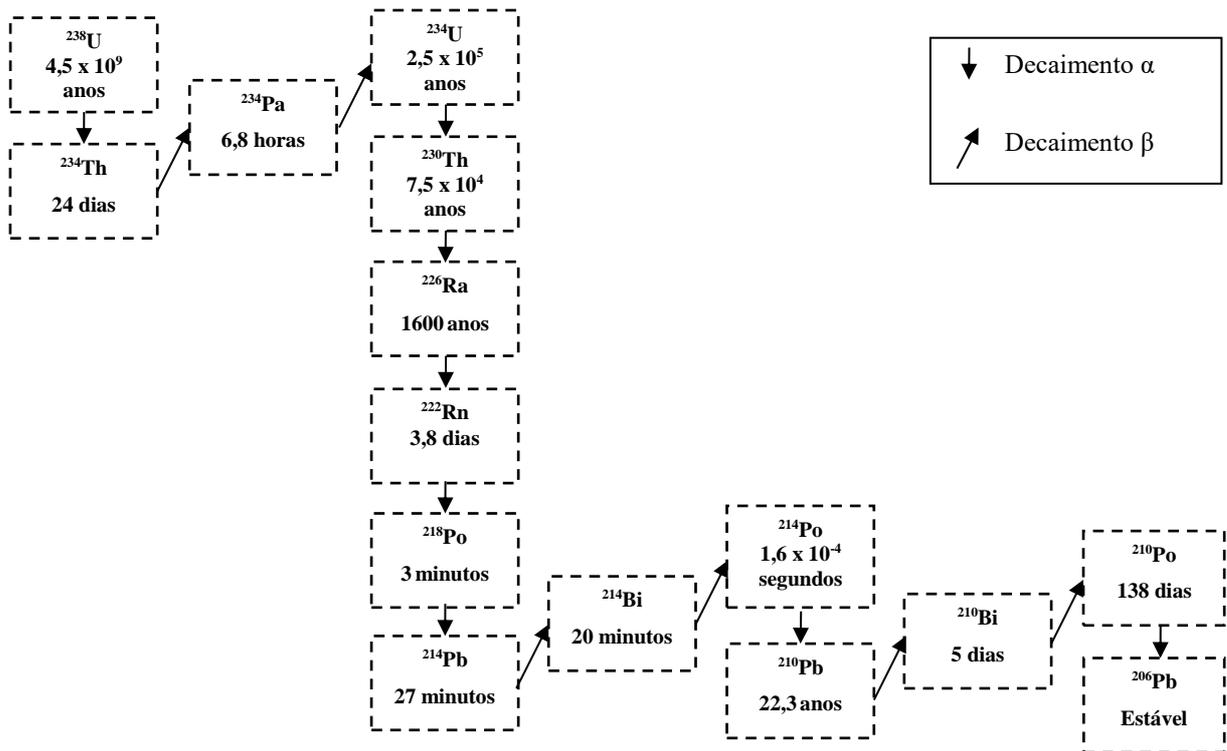
A forma como as partículas alfa e beta e os raios gama adentram a matéria são diferentes. A partícula alfa detém maior relevância com relação à exposição interna do que a exposição

externa, dada à massa da partícula que torna possível proteger com proteção de pequena espessura. Com relação à partícula beta, devido à sua carga, sua perda de energia ao longo do percurso ocorre devido às forças eletromagnéticas do meio, exercida pelos próprios elétrons da matéria. Nesse caso, é possível impedir a penetração da partícula com uma blindagem com maior espessura. Diferentemente, os raios gama não possuem massa nem carga, podendo desse modo penetrar em profundidade na matéria sem serem afetados (TURNER, 2007).

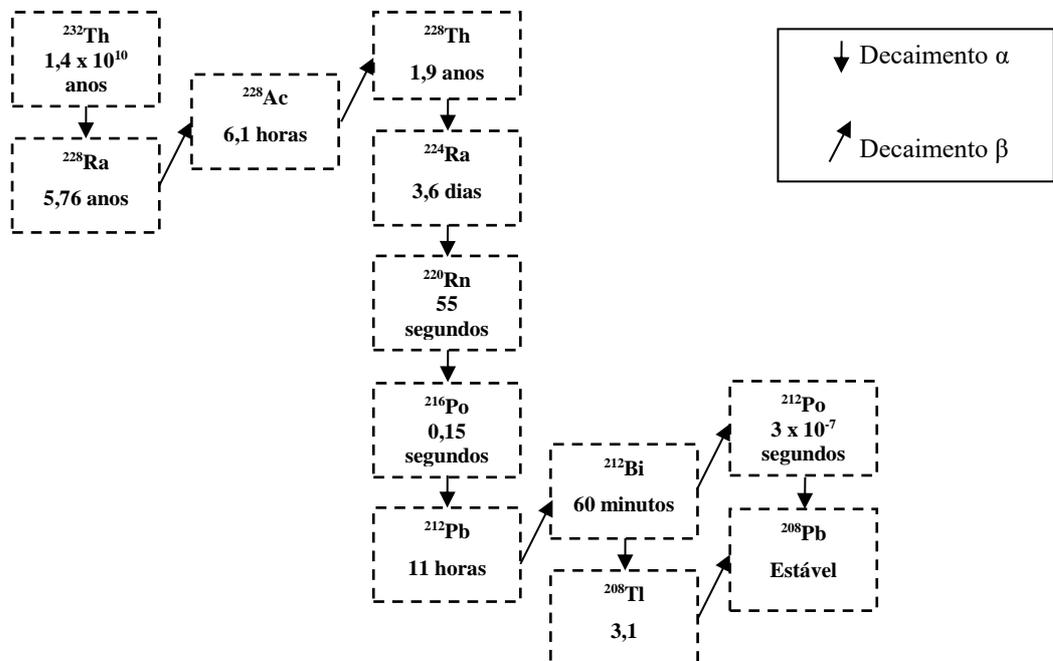
Os elementos químicos pesados, com número atômico acima de 82, são radioativos, exceto o ${}_{83}^{209}\text{Bi}$ que é estável e possui número atômico superior ao do Pb-82. Os radionuclídeos mais pesados decaem sucessivamente para um isótopo estável originando as três séries naturais. Todas as séries possuem um membro gasoso que é o isótopo do Rn e terminam com um isótopo estável do Pb.

A primeira série (Figura 4), inicia com ${}_{91}^{238}\text{U}$, nuclídeo com meia-vida de $4,5 \times 10^9$ anos e termina com ${}_{82}^{206}\text{Pb}$, além disso, constitui a série mais longa. Todos os radioisótopos dessa série ao dividir o número de massa por quatro, tem resto dois, ou seja, $4x+2 = A$, onde A corresponde à massa do radionuclídeo.

A segunda série natural (Figura 5) inicia com ${}_{90}^{232}\text{Th}$, comumente encontrado em rochas e solos, e termina com o ${}_{82}^{208}\text{Pb}$ estável. É formada por doze radionuclídeos. Os nuclídeos presentes nessa série tem massa A dividida por quatro com resto zero ($4x = A$). Por fim, a terceira série, é a série do actínio (Figura 6), que se inicia com ${}_{92}^{235}\text{U}$ e termina com ${}_{82}^{207}\text{Pb}$. Nessa série, os componentes têm massa A que, ao dividir por quatro, tem resto três ($4x + 3 = A$) (TURNER, 2007). Da série do ${}^{238}\text{U}$, o ${}^{226}\text{Ra}$ tem significância em quesitos de proteção radiológica devido a presença do ${}^{222}\text{Rn}$, que tem meia-vida de 3,8 dias e pode ser ingerido ou inalado, expondo à radiação interna. Todas as séries possuem isótopo do radônio, mas a meia-vida do ${}^{220}\text{Rn}$ e ${}^{219}\text{Rn}$ são curtas, estendendo-se a alguns segundos (TURNER, 2007).

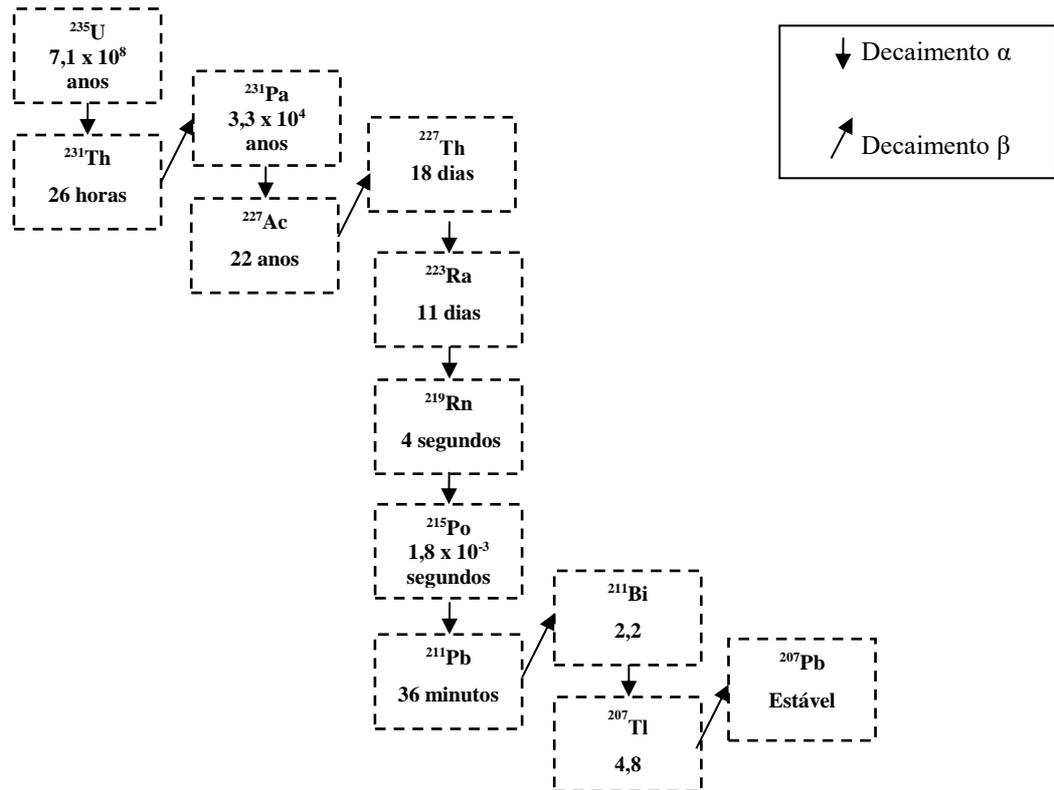
Figura 4 - Série de decaimento do ^{238}U 

Fonte: Adaptado de USEPA (2000).

Figura 5 - Série de decaimento do ^{232}Th 

Fonte: Adaptado de USEPA (2000)

Figura 6 - Série de decaimento do ^{235}U



Fonte: Adaptado de USEPA (2000)

Para quantificar a atividade dos radionuclídeos de meia-vida longa, é necessário entender o conceito de equilíbrio secular. Ao considerar o nuclídeo-filho com vida relativamente curta comparada com o nuclídeo-pai, após aproximadamente sete meias-vidas do filho, os nuclídeos entram em equilíbrio secular, ou seja, a taxa de decaimento do filho decai com a mesma taxa que é produzida (TURNER, 2007).

O equilíbrio-secular acontece quando o sistema permanece fechado, sem trocas químicas e físicas com o ambiente externo (POGGI, 2016). A quantificação é possível porque, quando os radionuclídeos alcançam o equilíbrio secular, a concentração da atividade do radionuclídeo filho é equivalente à atividade do radionuclídeo-pai. Como exemplo, ao considerar o caso do ^{226}Ra em sistema fechado, durante o período entre 21 e 28 dias, o rádio decai para ^{222}Rn e os seus filhos, ^{214}Pb e ^{214}Bi , se precipitam devido à meia-vida curta, tornando possível avaliar a atividade do ^{226}Ra por meio das concentrações do ^{214}Pb e ^{214}Bi . Para ^{228}Ra , a concentração de atividade é mensurada pela concentração de atividade do Ac^{228} .

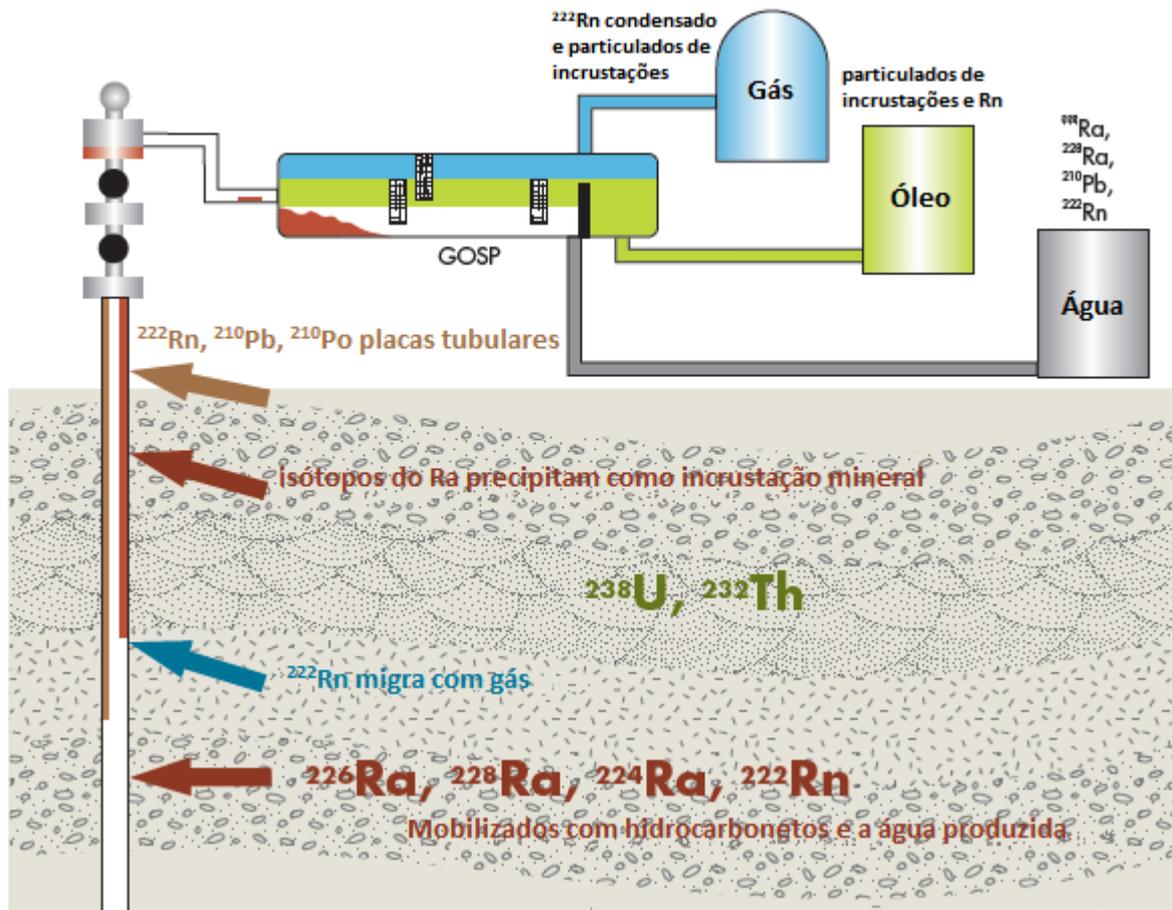
2.2.2 TENORM

Os radionuclídeos primordiais, como urânio, tório, potássio, e seus descendentes resultantes do decaimento radioativo, ocorrem na natureza sem interferências de atividades humanas. Quando as concentrações desses radionuclídeos ou o potencial de exposição aumentam acima dos níveis encontrados em ambientes naturais, esses materiais são classificados como Material Radioativo Naturalmente Ocorrente – NORM, do inglês *Naturally Occurring Radioactive Material* (PDEP, 2016). Todavia, Material Radioativo Naturalmente Ocorrente e Tecnologicamente Enriquecido - TENORM (*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*) são NORM que foram concentrados por atividades humanas tais como processos de fabricação, extração mineral ou processamento de água. O termo “tecnologicamente enriquecido” infere que suas características radiológicas, físicas e químicas foram alteradas de alguma forma e seu potencial foi aumentado no que se refere à exposição humana ou ambiental à radiação ionizante (USEPA, 2008).

Materiais radioativos, incluindo TENORM, podem ser levados à superfície em atividades de O & G devido às formações geológicas ricas em ^{238}U , ^{232}Th e seus descendentes (PDEP, 2016). A acumulação do NORM pode ocorrer por meio das incrustações e do lodo, contudo, sua concentração é observada principalmente nos resíduos da produção de petróleo e gás. Esse lodo TENORM é acumulado dentro das tubulações e aquecedores. Equipamentos separadores como tanques de armazenamento e outros equipamentos, nos quais a água normalmente produzida é manuseada, também são sujeitos à acumulação de resíduos TENORM (ATTALLAH et al., 2015). A forma física do equipamento influencia na concentração dos resíduos como acontece para curvas e restrições, cuja acumulação desses resíduos é expressiva (AL-MASRI; ABA, 2005).

O transporte dos radionuclídeos durante o processo de extração e produção ocorre em cursos diferentes (Figura 7), por exemplo, ^{238}U e ^{232}Th estão localizados no reservatório, enquanto ^{226}Ra e ^{228}Ra são transportados com a produção de água durante o processo de lixiviação, juntamente seus radionuclídeos-filhos ^{222}Rn e ^{220}Rn . O radônio também é transportado durante o curso gás/óleo/água, assim como ^{214}Bi e ^{214}Pb (OGP, 2008; PDEP, 2016; UNSCEAR, 2016).

Figura 7 - Esquema de acumulação de TENORM durante o processo de recuperação do reservatório



Fonte: Adaptado de OGP (2008).

Os radionuclídeos preocupantes nos resíduos TENORM são ^{226}Ra , da série de decaimento de ^{238}U , e ^{228}Ra , da série de decaimento de ^{232}Th . A presença do rádio nas incrustações ocorre quando co-precipita com bário, estrôncio e/ou cálcio (ATTALLAH et al., 2015). De acordo com o trabalho realizado por Al-Masri e ABA (2005), em campo de petróleo na Síria, ^{226}Ra esteve mais associado a Ba e Sr do que a Ca. Segundo a pesquisa, cerca de 77% do ^{226}Ra foi encontrado incorporado ao sulfato de estrôncio (SrSO_4). Além desses radionuclídeos, os resíduos associados à indústria de petróleo podem ser constituídos também de produtos resultantes da corrosão, como também parafinas, silicatos e elementos químicos tóxicos como Hg, Pb e Zn (AL-MASRI; ABA, 2005).

Existe recentemente maior preocupação quanto à liberação descontrolada do resíduo TENORM, devido também ao grande volume gerado anualmente. Por exemplo, segundo Miranda (2009), o *American Petroleum Institute* avalia que nos Estados Unidos são gerados anualmente 140.000 tambores, que equivalem a aproximadamente 28.000 m^3 de resíduos

TENORM. Além disso, no Mar do Norte, são geradas 20 toneladas de incrustações por ano em cada poço de petróleo em atividade (MIRANDA, 2009).

A contaminação com TENORM pode ocorrer em várias fases do processo, seja durante o manuseio, armazenamento, transporte ou o uso de equipamentos contaminados (MIRANDA, 2009). O controle inadequado pode levar à disseminação da contaminação e resultar na exposição ao público, ou seja, pode causar risco não apenas para as pessoas diretamente envolvidas nas atividades industriais, mas também a população local (ATTALLAH et al., 2015).

Métodos químicos, abrasivos, de fusão de componentes metálicos e de jato de água em alta pressão, podem ser utilizados para tratar esses resíduos, porém a descontaminação de equipamentos como tubulações, bobinas, válvulas, conexões resultam em resíduos com concentrações elevadas que também exigirão descarte adequado. Essa disposição final tem sido amplamente discutida na literatura (AL-MASRI; ABA, 2005), pois são realizados a diluição, o aterramento com restrição do uso do local, os aterros em antigas minas superficiais e geológicas, como também enchimento de poços para serem abandonados (MIRANDA, 2009).

2.2.3 Rádío e radônio

Rádío é um elemento químico do grupo dos metais alcalinos terrosos, assim como o Ca, Sr e Ba. Pode ser encontrado em solos, água e rochas, e dificilmente é encontrado em estado livre (POGGI, 2016). Os isótopos de rádío são ^{226}Ra , da série do ^{238}U , ^{228}Ra e ^{224}Ra , da série do ^{232}Th , e ^{223}Ra , da série do ^{235}U , ou série do actínio. Tanto ^{226}Ra (emissor alfa) quanto ^{228}Ra (emissor beta) são núclídeos-pai de radionúclídeos emissores alfa, beta e gama, como ^{222}Rn , ^{214}Pb e ^{210}Po , e ^{224}Ra e ^{220}Rn , respectivamente.

Durante a produção concomitante de petróleo e água, o equilíbrio secular dos radionúclídeos pode ser perturbado devido à dissolução desses radioisótopos nas águas que estão em maior profundidade e em altas temperaturas, de forma que o rádío, também dissolvido, é coproduzido com o óleo. Essa água é, posteriormente, resfriada e os minerais dissolvidos formam precipitados e ocorre a co-precipitação do rádío (UNSCEAR, 2016). Essa co-precipitação acontece com os sais carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de estrôncio (SrCO_3), sulfato de bário (BaSO_4) e sulfato de estrôncio (SrSO_4).

Devido à semelhança de rádío com cálcio, esse radionúclídeo pode fixar nos ossos e pode causar câncer ósseo e linfoma (MODI et al., 2015; TURNER, 2007). Por outro lado, durante a extração e produção de petróleo e seus derivados, além da presença de rádío-226,

precipitado e depositado como incrustações, outros radionuclídeos resultantes do seu decaimento podem estar presentes e serem de grande relevância no quesito de proteção radiológica, como ^{222}Rn , liberado durante a produção do gás natural, tanto na saída do poço como em vários locais no sistema de fornecimento de gás (UNSCEAR, 2016).

Radônio é um gás inerte e ao ser inalado não é retido em quantidade significativa pelo corpo. Sua relevância para a proteção radiológica é ainda mais expressiva como consequência dos nuclídeos consequentes do seu decaimento, como, por exemplo, ^{218}Po e ^{214}Po , que são emissores alfa. Nesse caso, ao ser inalado, os radionuclídeos-filhos podem ser retidos no sistema respiratório e, devido à meia-vida curta de 3 minutos e $1,6 \times 10^{-4}$ segundos, respectivamente, é provável que decaiam antes de serem removidos do corpo pelos processos normais de purificação dos pulmões. Quando não são adsorvidos no corpo, permanecem no ar em partículas de poeira ou no ar como íons ou aglomerados com moléculas de água (TURNER, 2007).

Além de ^{222}Rn , ^{220}Rn pode aparecer no gás natural, mas não se estende até o ponto final para a combustão, pois sua meia-vida é curta, de 56 segundos, reduzindo a possibilidade de decair antes de ser liberado. A dose de ^{220}Rn para os pulmões são muito menores quando comparadas com a do ^{222}Rn (TURNER, 2007). Durante o processo de produção, se a água de produção for coproduzida com o gás natural, a água poderá conter rádio (UNSCEAR, 2016). Alternativas para tratar resíduos radioativos têm sido estudadas, como o uso de biomateriais, entre eles, a quitosana (MODI et al., 2015).

2.3 QUITOSANA

A quitosana é um biopolímero derivado da quitina, um polissacarídeo abundante na natureza, constituinte de fungos, artrópodes, moluscos e crustáceos. É obtida a partir da desacetilação da quitina por meio de tratamento químico com soda cáustica. Além disso, é largamente distribuída no ambiente, é biocompatível, biodegradável, não tóxica e de baixo custo (STOPA, 2007; ZHU et al., 2007; NAKANO, 2016; GACHHI; HUNGUND, 2018). Este biopolímero tem se mostrado uma alternativa atraente com relação a outros biomateriais devido às suas características físico-químicas, estabilidade química, alta reatividade e comportamento quelante, que é a capacidade de complexar com íons metálicos tornando-os inativos. Essas propriedades conferem à quitosana a possibilidade de ser aplicada em diversas áreas do conhecimento e a presença de sítios ativos torna a quitosana um excelente adsorvente de

elementos químicos tóxicos, como também de radionuclídeos (MODI et al., 2015; NAKANO, 2016).

2.3.1 Métodos de Obtenção da Quitosana

A quitosana é formada por unidades de $\beta(1, 4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose ou, ainda, $\beta(1 \rightarrow 4)$ 2-amino-2-desoxi-D-glucose (D-glucosamina). Pode ser definida como biopolímero ou aminopolissacarídeo ou copolímero biodegradável. Além disso, a quitosana é obtida a partir da desacetilação da quitina, ou seja, a retirada do grupo acetila (KULKARNI et al., 2007; NAKANO, 2016; STOPA, 2007). A quitina é de fácil obtenção, além de ser o segundo biopolímero mais abundante na natureza depois da celulose e tem como principal aplicação à produção de quitosana (CRAVEIRO et al., 2004; STOPA, 2007; BATISTI; CAMPANA, 2008). Na Tabela 3, estão algumas fontes e organismos que possuem quitina em sua estrutura.

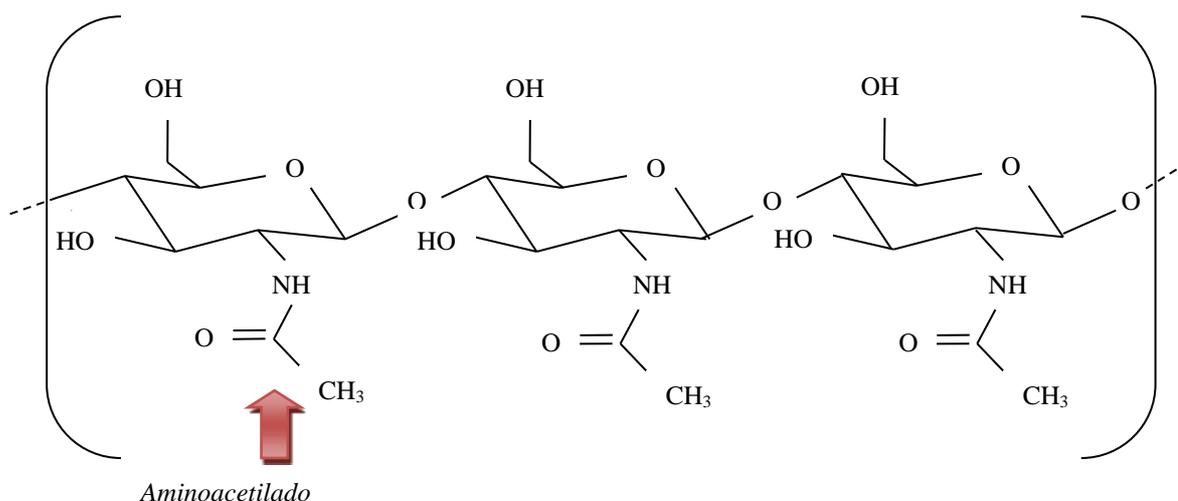
Tabela 3 - Fontes de quitina e organismos fonte de quitina

Fonte de Quitina	Organismos
Paredes celulares dos fungos	Basidiomicetos superiores
Exoesqueleto dos artrópodes (crustáceos e insetos)	Crustáceos: caranguejos, lagostas e camarão Insetos: besouros
Rádula de moluscos	Caracóis e lesmas

Fonte: Adaptado de Modi et al. (2015).

A presença da quitina nos insetos soma cerca de 1,4% do seu peso e cerca de 15-20% do peso de carapaças de crustáceos (STOPA, 2007). Na Figura 8, é possível ver a estrutura química da quitina e em destaque o grupo aminoacetilado.

Figura 8 - Estrutura química da quitina antes da reação de desacetilação

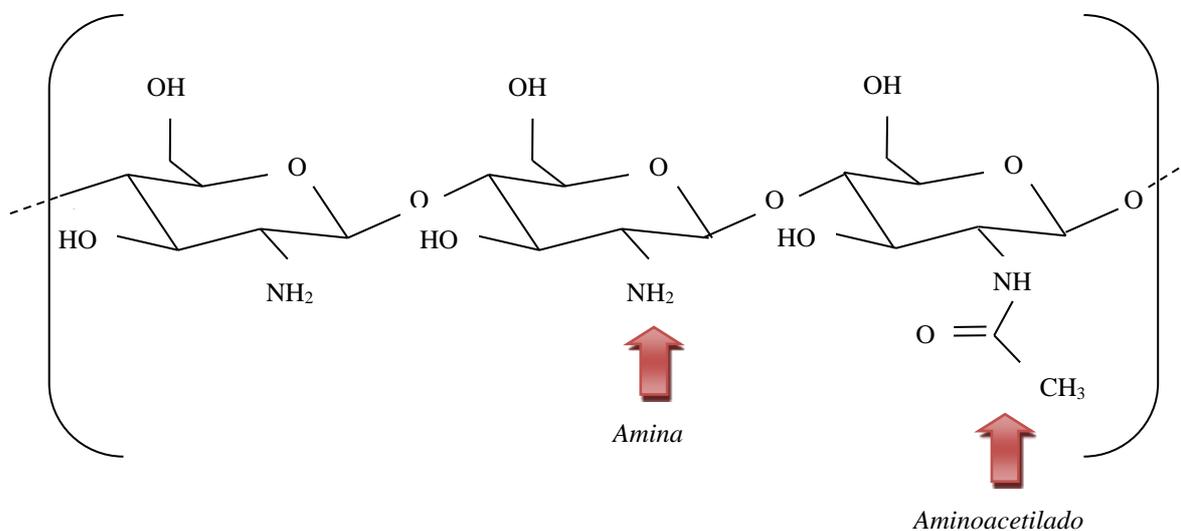


Fonte: Adaptado de Nakano (2016) e Stopa (2007).

Para obter a quitosana a partir da quitina de carapaças de crustáceos, que contém CaCO_3 , proteínas, lipídios e pigmentos, inicialmente é realizada a etapa de desmineralização com ácido clorídrico (HCl), a fim de remover os carbonatos, seguida de desproteinização e despigmentação (STOPA, 2007; BATTISTI; CAMPANA, 2008). Posteriormente, é realizada a etapa de desacetilação, que é a retirada do grupo acetila, com o hidróxido de sódio (NaOH) em concentrações entre 40 e 50%. Além disso, fatores como concentração de NaOH, tempo e temperatura em que ocorre a desacetilação, influenciam o grau de pureza da quitosana (NAKANO, 2016; STOPA, 2007), que é uma das características mais relevantes por influenciar nas propriedades da quitosana.

Na Figura 9, é mostrada a estrutura química da quitosana após a retirada do grupo acetila. O termo quitosana é empregado em quitinas desacetiladas com grau médio de acetilação, que caracteriza o conteúdo médio de unidades de N-acetil-D-glicosamina, menor ou igual a 50% (BATTISTI; CAMPANA, 2008). Nessa estrutura é possível perceber que permanecem grupos de polímeros parcialmente desacetilados. Dessa forma, conclui-se que a quitosana é, então, obtida pela quitina, polissacarídeo de partida, quando colocada em meio reacional não-solvente, sujeita às alterações químicas por meio de reações heterogêneas, com mais de uma fase (SIGNINI; CAMPANA, 2001).

Figura 9 - Estrutura química da quitosana após reação de desacetilação da quitina



Fonte: Adaptado de Nakano (2016) e Stopa (2007).

2.3.2 Propriedades e Características da Quitosana

A quitosana é composta por unidades repetidas acetiladas e desacetiladas, como discutido na sessão anterior. Essa distribuição configura a quitosana em regiões amorfas, com maior abertura e receptividade com sítios reativos e as regiões cristalinas, com menor acessibilidade. Essa característica resulta dos agentes modificadores que estão dissolvidos durante desacetilação da quitina, mas que não tem acesso aos sítios reativos da cadeia polimérica, pois essa abertura é limitada devido às ligações de hidrogênio (SIGNINI; CAMPANA, 2001). Além dessas particularidades, a quitosana é formada por grupos funcionais amina (–NH₂) e hidroxila (–OH), que assegura a capacidade de adsorver diversas substâncias como proteínas, corantes, elementos químicos tóxicos e radionuclídeos, permitindo alto potencial de sorção (MODI et al., 2015; NITSAE et al., 2015).

A sua utilização abrange inúmeras áreas devido à não toxicidade da quitosana, capacidade de formar soluções catiônicas e complexar com ânions, por ter propriedades iônicas propícias, viabilizando também seu uso como quelante. Dispõe de bioatividade que permite ser biocompatível, biodegradável, bioadesivo e biossorvente, não sendo calórica nem digerível por animais vertebrados (KULKARNI, 2007; STOPA, 2007). A retenção de umidade está relacionada com a quantidade e natureza dos grupos hidrofílicos e pela cristalinidade, características resultantes das reações durante a desacetilação, a depender do agente utilizado

para a purificação. A quitosana, que apresenta maior irregularidade e não possui padrão de ordenamento, retém menos água quando comparada a que apresenta estrutura porosa (SIGNINI; CAMPANA, 2001).

A solubilidade da quitosana ocorre em meio ácido, podendo se dissolver em soluções ácidas como ácido acético (CH_3COOH), ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl), tornando limitada em algumas aplicações, mas susceptíveis às modificações a fim de aprimorar essa estabilidade química, como também sua capacidade de adsorção (NITSAE et al.,; GACHHI; HUNGUND, 2018). Durante essa melhoria de estabilidade, por meio de dissolução em soluções ácidas, ocorre a protonação do grupo amino que transita de NH_2 para NH_3^+ . Isso possibilita a atração por ânions, ou seja, essa variação do pH varia seu comportamento eletrônico entre positivo e negativo e alterna sua afinidade eletrônica. Sua eficiência de adsorção para cátions metálicos é maior em soluções neutras e, para ânions, é maior em soluções ácidas (STOPA, 2007).

A quitosana pode ser quimicamente modificada para direcionar suas características e, assim, melhorar suas funções, por exemplo, é possível aumentar a área e a superfície de adsorção por meio da redução do tamanho das partículas para o tamanho de poros, mediante a adição de agente de reticulação. O etileno glicol diglicidílico éter - EGDE, por exemplo, otimiza adsorção de íons metálicos (NITSAE et al., 2015). Além do EGDE, é possível utilizar epiclorigrina, glutaraldeído ou tripolifosfato (NITSAE et al., 2015). Outras modificações e aplicações estão discutidas na seção seguinte.

2.3.3 Aplicações da Quitosana

Aplicações da quitosana são desenvolvidas em diversas áreas, tanto na área ambiental, para o tratamento de águas residuárias, remediação de locais poluídos com elementos químicos tóxicos, como também na área biomédica, médica, farmacêutica e, inclusive, engenharia de tecidos (KULKARNI et al., 2007; NAKANO, 2016; ZHU et al., 2007). Na indústria farmacêutica, a quitosana, com agentes de reticulação, pode ser utilizada para interação com drogas (IGLESIAS et al., 2005). No que compreende o tratamento do rejeito radioativo, existem estudos que visam o uso de adsorventes magnéticos (ODA et al., 2009). Dessa forma, para diferentes áreas, a quitosana pode ser modificada para aprimorar funções e destinar para uma finalidade específica.

Nas áreas médica e farmacêutica, um exemplo do uso deste biopolímero, é sintetizar esferas de quitosana com reticuladas com glutaraldeído para ser utilizado no controle da

liberação de diclofenaco de sódio, medicamento utilizado para inflamações de reumatismo, como artrite, dores e inflamações (KULKARNI et al., 2007). Outra modificação para aplicações em áreas biomédicas é a N-acetilação da quitosana com ácido succínico ($C_4H_6O_4$) para sintetizar N-succinil-carboximetilquitosana. A capacidade de formar agregados em soluções aquosas viabiliza essas aplicações na área de medicamentos, formando núcleos hidrofóbicos e superfície hidrofílicas (ZHU et al., 2009).

Na área ambiental, diferentes estudos experimentais mostram alto potencial de adsorção de impurezas como metais tóxicos e radionuclídeos pelo uso da quitosana e seus derivados. No âmbito da adsorção de elementos tóxicos, o trabalho de Marques et al. (2013) desenvolveu quitosana com reticulado de Fe (III) para adsorção de As em água com resultados de adsorção de até 27,59 mg/g para As(V). Nitsae et al. (2015) utilizou quitosana com tripolifosfato (TPP) para gerar uma fase sólida, posteriormente com melhorada através da reticulação com EGDE para adsorção de Cr (VI). Em adsorção de radionuclídeos, o trabalho de Oda et al. (2009), foram preparadas quitosana com nanopartículas de magnetita a fim de compor um biossorvente magnético para adsorção de tório, mostrando uma remoção de 35%. Em Stopa (2007), também foi preparado biossorvente de quitosana magnética, mas para remoção de urânio, apresentando porcentagem de remoção de até 99%. O artigo de Modi et al. (2015), que modificou a quitosana com um ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), um ácido orgânico, resultou na capacidade de adsorção estimada em até 91% de urânio. Destaca-se ainda outros trabalhos relacionados que estudaram a eficiência de quitosana modificada para adsorção de Tc, I, Cs, Ni, Sr, Th, Co e Eu (BANERJEE et al., 2005; MIZERA et al., 2007; FUTALAN et al., 2011).

Vale ressaltar que esse campo tem muito potencial de crescimento e que ainda estão acontecendo estudos com a finalidade de tornar os processos mais eficientes e duradouros. Diante das aplicações da quitosana, a fim de realizar o estudo da sua influência na adsorção de rádio de incrustações, torna-se importante conhecer a composição química e as concentrações de atividade presentes nessas incrustações. Para isso, são utilizadas técnicas nucleares que serão discutidas nas próximas seções.

2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE QUÍMICA E RADIOMÉTRICA

Nessa seção, são apresentadas técnicas analíticas que permitem a caracterização química e radiométrica, assim como as técnicas analíticas que foram utilizadas no presente trabalho, para as análises das incrustações.

2.4.1 Caracterização Química

A determinação dos elementos químicos permite o estudo dos constituintes do material, conhecimento importante em pesquisas na área ambiental. No caso de amostras como incrustações de petróleo em tubulações, com matrizes complexas e com quantidades consideráveis de elementos químicos tóxicos (SILVA et al., 2017), o conhecimento prévio da composição química permite saber: quais elementos químicos tóxicos estão presentes; em que concentrações; se estão superiores à normas de controle ambiental, já que influenciam como esses resíduos devem ser descartados, e se elementos comumente associados à radionuclídeos estariam presentes.

Existem técnicas analíticas de espectrometria que proporcionam o estudo dos elementos químicos como o Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) e a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF). No presente trabalho, o EDXRF é o método analítico utilizado para caracterização química por meio de análise qualitativa e por uma análise quantitativa, ao medir as intensidades das energias emitidas quando a amostra é irradiada por raios-X. Essa análise elementar qualitativa e quantitativa é possível tanto em compostos orgânicos quanto os inorgânicos (BROUWER, 2010; CLAPER, 2006).

Entre as vantagens de usar essa técnica, têm-se o fato de não ser destrutiva e de ser aplicável a diversas concentrações, como também ser considerada com boa precisão e maior rapidez, custo e acesso. Essas características tornam a técnica viável para a determinação dos elementos químicos nas incrustações, a fim de conhecer sua composição e as concentrações desses elementos. A técnica pode ser aplicada em matrizes biológicas e geológicas, incluindo minérios, minerais, cerâmica, cimento, materiais de construção e solos, como também metais e ligas, produtos químicos e farmacêuticos, entre outros (CLAPER, 2006).

Entre suas aplicações, em Melo (2014), a técnica analítica, com tubo de ródio (Rh), foi utilizada para caracterizar moluscos em manguezais, que foram estudados como biomonitorios ou bioindicadores da qualidade ambiental, e analitos como Mg, P, Cl, Mn, Fe, Zn e Sr foram avaliados quanto à sua presença. A técnica pode ser utilizada para caracterizar materiais particulados em suspensão, como avaliado em Moraes (2009) na cidade de Limeira, São Paulo, pelo uso do EDXRF com tubo de molibdênio (Mo) para determinar elementos como Al, Ca, Zr, Sc, Zn e Pb.

Em trabalhos relacionados a incrustações, Poggi (2016) analisou a composição química de incrustações de tubulações industriais de caldeiras em instalações no estado de Pernambuco

para avaliar a presença de elementos como Ca, Fe, K, Si, Ti, Mn, P, Rb, Sr e Zn. Além dessa técnica, utilizou ICP-MS para caracterizar elementos como o Th e U. Outro trabalho relacionado, Garcia (2010), utiliza a técnica de microfluorescência de raios-X para caracterizar incrustações de petróleo e avaliar a presença quanto ao Sr, Ba, Ca e Fe. Desta forma, o conhecimento da composição de incrustações de petróleo poderia auxiliar na escolha do tratamento químico adequado para manutenção das tubulações, no uso de inibidores e de como evitar a corrosão (MACEDO, 2016).

2.4.2 Caracterização Radiométrica

Entre os anos de 1960 a 1980, detectores de germânio providos de lítio, Ge(Li), eram disponibilizados comercialmente, mas já na década de 80, os detectores de germânio hiperpuro ou de alta pureza, denominados HPGe, se tornaram uma alternativa aos detectores de lítio (KNOLL, 2000). Essa substituição ocorreu principalmente pelos inconvenientes operacionais no que se refere à refrigeração constante, de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, para preservar a integridade da estrutura do equipamento devido ao translado do lítio no material. Já os detectores HPGe, necessitam de refrigeração quando em operação e sem ocorrência de danos durante longos períodos, mesmo em temperatura ambiente entre os usos (KNOLL, 2000; TAUHATA, 2013).

Além do Ge(Li) e HPGe, para medição de radiação gama, há o uso de cintiladores inorgânicos como o NaI(Tl). Em geral, os detectores de germânio apresentam superioridade na detecção no que se refere à resolução em energia, para uma extensa faixa de energia, além de permitir reconhecimento simultâneo de diferentes radionuclídeos (KNOLL, 2000).

Entre os trabalhos relacionados, a espectrometria de raios gama é uma técnica comumente aplicada à caracterização de radionuclídeos em diferentes matrizes, como amostras biológicas e geológicas (POGGI, 2016). Além disso, é uma técnica ideal para análises de raios gama com maior complexidade que envolva inúmeros picos (KNOLL, 2000). No trabalho de Al-Masri & Aba (2005), amostras de incrustações contendo NORM foram avaliadas quanto a presença de ^{226}Ra , ^{224}Ra e ^{228}Ra por espectrômetro HPGe, medidos pelos fotopicos de ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{228}Ac , assim como ATTALLAH et al. (2015). No relatório de estudo de TENORMs, realizado pelo Departamento da Pensilvânia de Proteção Ambiental (PDEP, 2016), foram quantificados ^{226}Ra por espectrometria gama (HPGe), além de ^{228}Ra , ^{235}U e ^{232}Th .

O detector HPGe foi utilizado no presente trabalho para a quantificação dos radionuclídeos nas incrustações, para mensurar contagens de amostras resultantes do tratamento químico e contagens do estudo de adsorção, que serão discutidas em seções

seguintes. Além das técnicas analíticas utilizadas, com intuito de conhecer as características estruturais da quitosana aplicadas nos testes de adsorção, nas seções seguintes são discutidas as técnicas que possibilitaram essas análises estruturais.

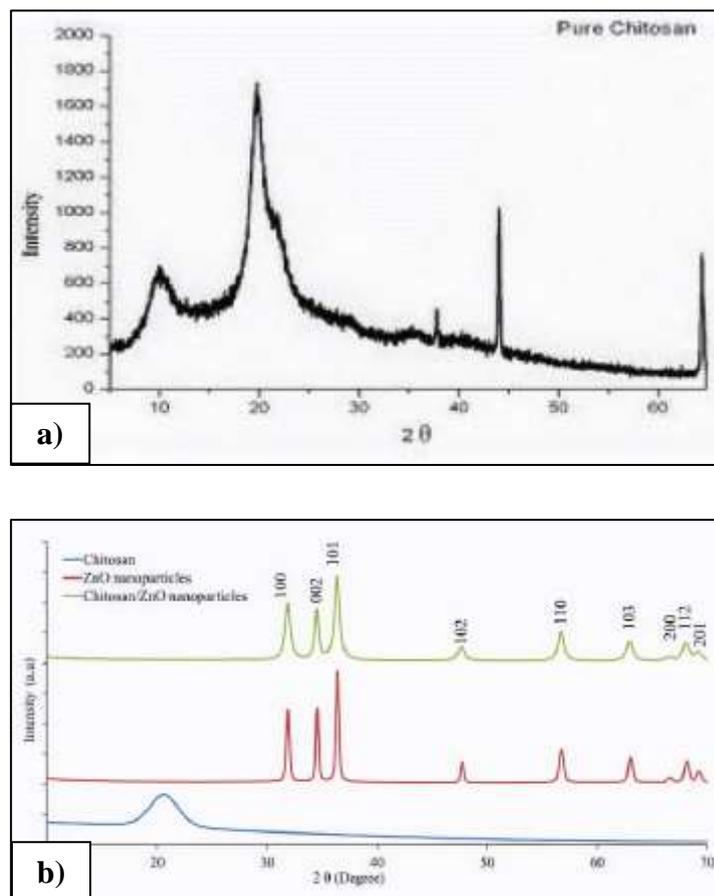
2.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Nessa seção, encontram-se revisadas na literatura, as técnicas de análise que possibilitam o estudo das características estruturais de diversos materiais, como polímeros, metais e ligas metálicas. Essas técnicas incluem o DRX e o FTIR. Além dessas técnicas, encontra-se a análise estatística para resultados de análises químicas, como a Análise dos Componentes Principais (PCA), que pode ser utilizada mediante resultados do FTIR.

2.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de DRX utiliza o princípio da difração e é comumente aplicada para determinar a estrutura cristalina dos materiais. Para interpretar os feixes difratados é utilizado um difratômetro que possibilita construir um difratograma (Figura 10), que contém a relação dos ângulos de difração (2θ) e sua intensidade. No difratograma, a posição angular está relacionada com o tamanho e a geometria do átomo ou molécula, e as intensidades dos picos estão relacionadas com a organização dos átomos ou moléculas (CALLISTER, 2002). Por exemplo, Yusof et al. (2019), relaciona o uso da técnica DRX e análise do biopolímero de quitosana para avaliar as características de nanopartículas de quitosana/ZnO (Figura 10.b). Em Singh et al. (2018), a quitosana foi avaliada como portador de medicamento devido à sua biocompatibilidade. Nesse mesmo trabalho, a droga em análise foi carregada com nanopartículas de quitosana e sua caracterização e cristalinidade também foram avaliadas por DRX (Figura 10.a).

Figura 10 - Difratomogramas, intensidade *versus* ângulo de difração (2θ), da quitosana para análises estruturais antes e após modificações



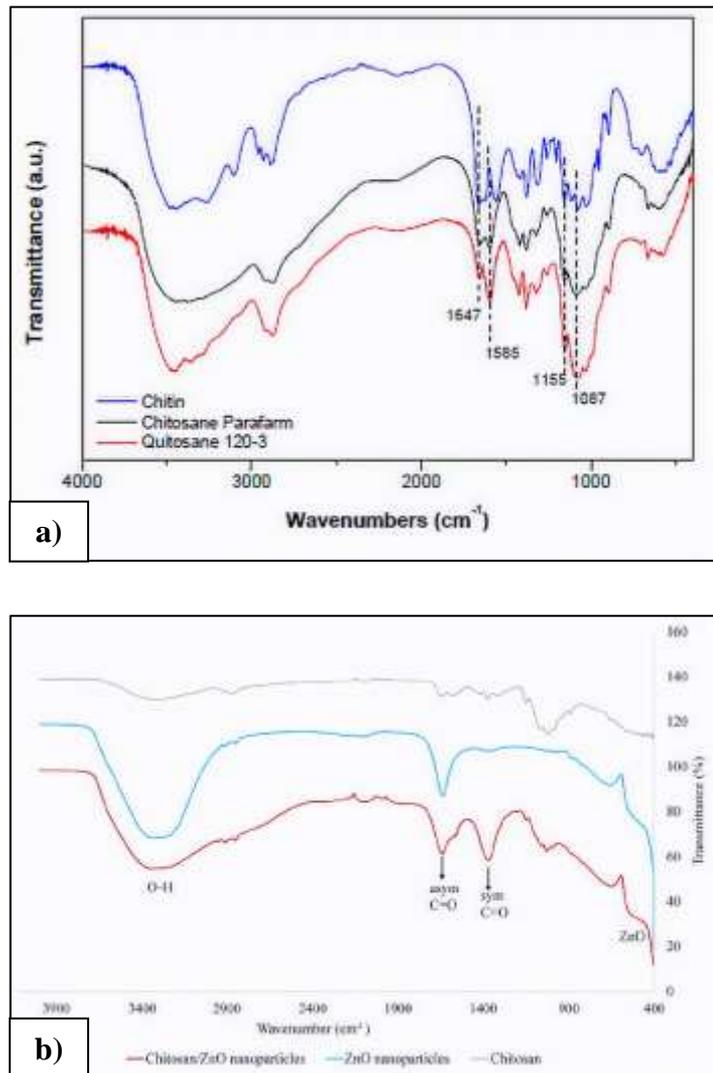
Fonte: a) Singh et al (2018); b) Yusof et al (2019)

Outro trabalho, em Gachhi & Hungund (2018) utilizou a técnica DRX para caracterizar quitina e quitosana extraída do fungo *Rhizopus oryzae* como também utilizou parâmetros do difratograma para avaliar o tamanho do cristal da quitosana obtida. Tanto o trabalho de Gauchhi & Hungund (2018) como o trabalho de Yusof et al. (2019) utilizaram o difratograma para obter os parâmetros para equação de Debye-Scherrer e, dessa forma, definir o tamanho da partícula das amostras em análise. As análises por DRX podem ser realizadas antes e após modificações da quitosana, a fim de possibilitar comparações, além disso, os difratogramas da quitosana na literatura, observados na Figura 10, apontam picos de maior intensidade para o ângulo 2θ igual a 20° , característico da quitosana.

2.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

FTIR pode ser utilizado em diversas áreas do conhecimento e com diferentes finalidades. Na literatura, o espectro IR da quitosana (Figura 11.a e 11.b) apresenta bandas entre os números de onda 3600 e 2900 cm^{-1} , e 1600 e 900 cm^{-1} , com picos que evidenciam ligações do tipo C – O, C – H, C – C, O – H, N – H.

Figura 11 - FTIR da quitosana



Fonte: a) Castelló et al. (2018); b) Yusof et al. (2019)

Essas diversas áreas podem compreender a área médica, genética, alimentícia, energética e farmacêutica, por exemplo, em Tavares et al. (2012), relacionado com a indústria alimentícia, utilizou FTIR para avaliar adulterações em café torrado e moído. Em Ruschel et al. (2014), foi possível obter dados pela técnica para avaliar as diferenças e

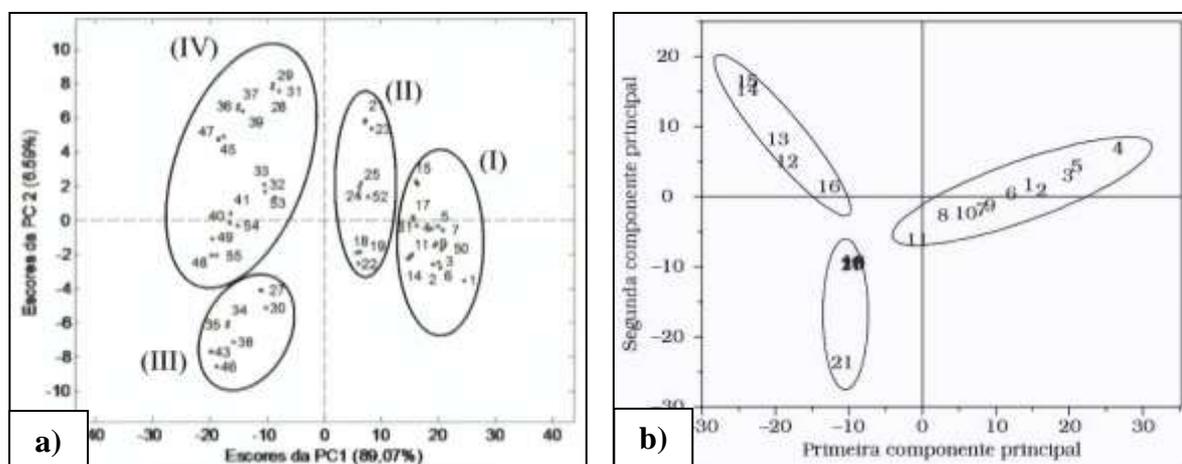
semelhanças entre diferentes tipos de biodiesel. González et al. (2019), na área da genética, utilizou FTIR para avaliar nanopartículas de ouro conjugados com polímeros orgânicos, como quitosana, fabricadas para explorar alternativas de método não viral de transferência de genes.

Outros trabalhos, como Gachhi & Hungund (2018) e Castelló et al. (2018) (Figura 11.a), utilizaram a técnica FTIR para caracterizar a quitina e quitosana extraída a partir de um fungo, *Rhizopus oryzae*, e um crustáceo, *Pleoticus muelleri*, como estudo de alternativas de extração de quitosana. Na área médica e farmacêutica, Kaygusuz et al. (2017), combinou propriedades de íons de cério (Ce) com quitosana para fabricação de filmes antimicrobiano para curativos e utilizou o FTIR para caracterização. Enquanto, ainda na área médica, Yusof et al. (2019) (Figura 11.b) utilizou a técnica FTIR para avaliar nanopartículas de quitosana/ZnO que seriam utilizadas como antibacterianas.

2.5.3 Análise dos Componentes Principais (PCA)

Trabalhos relacionados com o uso da Análise dos Componentes Principais (PCA) utilizaram a técnica como controle de qualidade em produtos como alimentos, bebidas e combustíveis. Por exemplo, Ruschel et al. (2014) (Figura 12.a) utilizou para classificar blends de seis tipos de biodiesel metílico e etílico, ao variar o tipo de óleo utilizado para produção do biodiesel, a partir da técnica FTIR. Em Souza & Poppi (2012), o FTIR foi utilizado para obter os espectros e construção da PCA para óleos vegetais comestíveis. Em Tozetto et al. (2007) (Figura 12.b), por meio do FTIR e PCA, foram analisadas amostras de adoçantes a fim de diferenciar a forma como foram produzidos.

Figura 12 - Gráficos das PCA's, PC1 versus PC2



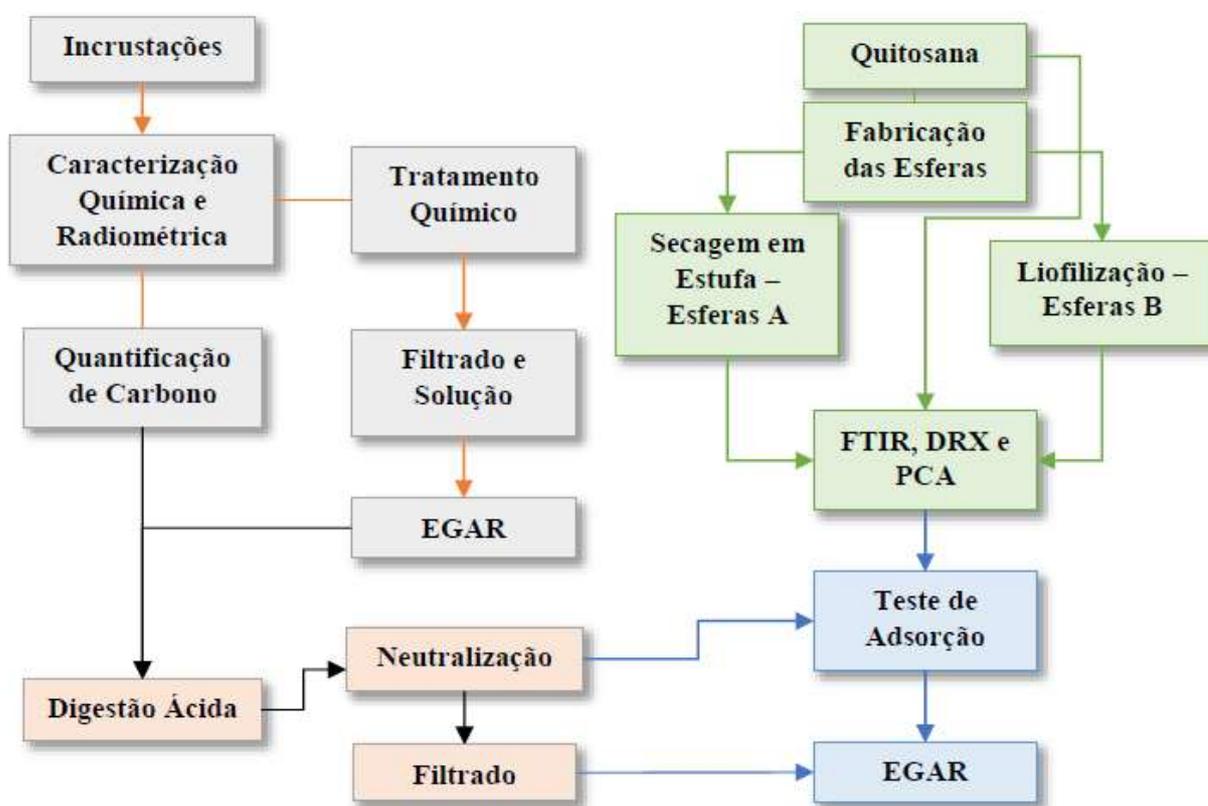
Fonte: a) Ruschel et al., (2018); b) Tozetto et al. (2019)

A quimiometria é considerada uma área da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos, com auxílio de ferramentas computacionais, para interpretar um conjunto de dados que sejam compreendidos pela química. A PCA faz parte da quimiometria e é utilizada como método estatístico de análise multivariada para reconhecer padrões e identificar as variáveis que mais influenciam o experimento químico (SOUZA; POPPI, 2012). Desse modo, a PCA pode ser construída a partir de dados de espectroscopia no infravermelho, de forma não destrutiva, com simplicidade nas interpretações dos dados, baixo custo e rapidez (RUSCHEL et al, 2014). Por meio dos gráficos obtidos pela PCA (Figura 12.a e 12.b), é possível observar padrões de similaridades e diferenças, ao reduzir a dimensão de um conjunto de dados e simplificar sua descrição (MISHRA et al, 2017), dessa forma, os gráficos podem fornecer informações não perceptíveis no espectro IR e destacar as diferenças entre amostras a partir do seu agrupamento.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para melhor compreensão dos ensaios realizados no presente trabalho, o fluxograma da Figura 13 explicita as etapas que foram desempenhadas. Os ensaios iniciam com a caracterização química e radiométrica das incrustações ao tratamento químico, assim como a fabricação das esferas de quitosana, métodos de secagem das esferas e de caracterização estrutural. A etapa final consistiu no ensaio de adsorção empregando as esferas secas em estufa – Esferas A e a quitosana não modificada (cristalina).

Figura 13 - Fluxograma com as etapas realizadas no trabalho



Fonte: A autora.

Inicialmente, foi realizada a caracterização química e radiométrica das incrustações. Em seguida, foram submetidas ao tratamento químico, a fim de verificar o ácido mais eficiente para concentração de rádio, de modo que a solução e o filtrado seguiram para análise por EGAR. Posteriormente, foi realizada a quantificação indireta de carbono das incrustações, com intuito de verificar a viabilidade de aquecimento em forno digestor.

Após essas análises, as incrustações passaram por digestão ácida com auxílio de forno digestor, de forma que a solução resultante foi neutralizada e seguiu para o teste de adsorção enquanto o filtrado, resultante dessa neutralização, seguiu para análise por EGAR.

Concomitante, foram fabricadas esferas de quitosana, que foram secas a partir de dois métodos: Esferas A - estufa e Esferas B - liofilização. Todas as esferas e a quitosana foram analisadas por DRX e FTIR, como também foram analisados os espectros FTIR pela Análise por Componentes Principais - PCA. Em seguida, foram utilizadas para o teste de adsorção as esferas A e a quitosana cristalina. Nas seções seguintes, estão descritas as metodologias e a finalidade de cada etapa.

3.1 ANÁLISE QUÍMICA E RADIOMÉTRICA DAS INCRUSTAÇÕES

Nessa seção, estão discutidas as metodologias relacionadas à caracterização química e radiométrica das incrustações por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF e Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR.

3.1.1 Preparação de Amostras

As incrustações pertencem ao banco de amostras do CRCN-NE e foram preparadas conforme a metodologia dos trabalhos de Amaral (2018) e Poggi (2016). Inicialmente, as amostras foram secas em estufa FANEM 515 C à 60°C e permaneceram aquecidas até que, entre as pesagens sucessivas, a massa estivesse constante (diferença menor que 0,01 g). Posteriormente, as incrustações (duas amostras) foram peneiradas até tamanho de partículas de 1 mm.

No que concerne à caracterização química, foram utilizados 5 porções-testes de 1 g para cada amostra, totalizando 10 (dez) alíquotas. Essas porções foram armazenadas em anéis de polietileno vedados com filme de polipropileno específico para a análise por EDXRF.

Com relação à caracterização radiométrica, 3 porções analíticas de 37 g de cada amostra de incrustações foram transferidas para placa de Petri de poliestireno, com 60 mm de diâmetro e 15 mm de altura, seladas com silicone e armazenadas por um período acima de 21 dias. Esse tempo foi necessário para que os radionuclídeos-filhos do Ra-226, como o Pb-214 e Bi-214, e do Ra-228, como o Ac-228, alcançassem o equilíbrio secular. No caso do Pb-214 e Bi-214, esteja em equilíbrio secular com o Rn-222.

3.1.2 Caracterização Química

A caracterização química foi realizada no equipamento EDX 720 da *Shimadzu Scientific Instruments* (Figura 14), configurado com tubo de raios-X de ródio e detector semicondutor de alta resolução de Si(Li) que mede diretamente os raios-X característicos. Antes das análises, foi

realizada a calibração em energia e resolução utilizando padrão A-750 e padrão SUS fornecidos pela *Shimadzu*. O padrão interno A-750 permite a calibração em várias regiões do espectro de raios- X e é formado por liga metálica de alumínio, estanho, magnésio, ferro e cobre. O padrão SUS é composto por cromo, ferro, manganês, molibdênio e níquel e é utilizado para controle interno a fim de aferir a calibração em energia e resolução realizada anteriormente (FERNÁNDEZ et al., 2017).

Figura 14 - EDX 720 da *Shimadzu Scientific Instruments*



Fonte: A autora

As análises foram realizadas em atmosfera com pressão inferior a 30 Pa, com tempo de detecção de 300 s e tempo-morto máximo de 35%. Os materiais de referência IAEA-SOIL-7 produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA e SRM2709 comercializado pelo *National Institute of Standards & Technology* – NIST foram analisados com as amostras para a avaliação da qualidade do procedimento analítico (FERNÁNDEZ et al, 2017).

Os elementos químicos determinados foram Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V e Zn. As voltagens para determinação dos elementos químicos como número atômico abaixo de 20 e para números atômicos superiores foram 15 kV e 50 kV, respectivamente. Na Tabela 6, tem-se a voltagem, a corrente, a energia do fotopico e o filtro utilizado para reduzir as interferências espectrais para cada analito a ser quantificado.

Tabela 4 - Parâmetros para caracterização química por EDXRF

Analito	Voltagem (kV)	Corrente (μA)	Energia do fotopico (keV)	Filtro*
Mg	15	635	1,25	Al
Si	15	299	1,77	Nenhum
Ca	15	299	3,69	Nenhum
Ti	50	40	4,50	Nenhum
V	50	66	4,94	Ti
Mn	50	1000	5,88	Mo
Fe	50	1000	6,40	Mo
Ni	50	66	7,20	Ti
Cu	50	1000	8,05	Mo
Zn	50	1000	8,63	Mo
Sr	50	1000	14,15	Mo
Pb	50	1000	12,63	Mo-Ni

*filtro utilizado para a redução de interferências espectrais.

Fonte: A autora.

3.1.3 Caracterização Radiométrica

A caracterização radiométrica refere-se à determinação da concentração de atividade em Bq/kg de Ra-226 e Ra-228 nas incrustações. Após equilíbrio secular das amostras de incrustações, as análises foram realizadas em detector HPGe (Germânio Hiperpuro) pela técnica de Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR). A medição da radioatividade natural foi realizada no detector HPGe GC4019 (40% de eficiência relativa e resolução de 2,1 keV no fotopico 1,33 MeV do Co-60), fabricado pela Canberra® (Figura 15). A quantificação por espectrometria gama foi realizada com análises de 80.000 segundos para cada amostra. Para garantia da qualidade do procedimento analítico, foi realizada medição dos materiais de referência IAEA-312 *Soil* e IAEA-314 *Stream Sediment* com as amostras.

Figura 15 - Detector de Germânio Hiperpuro (HPGe)

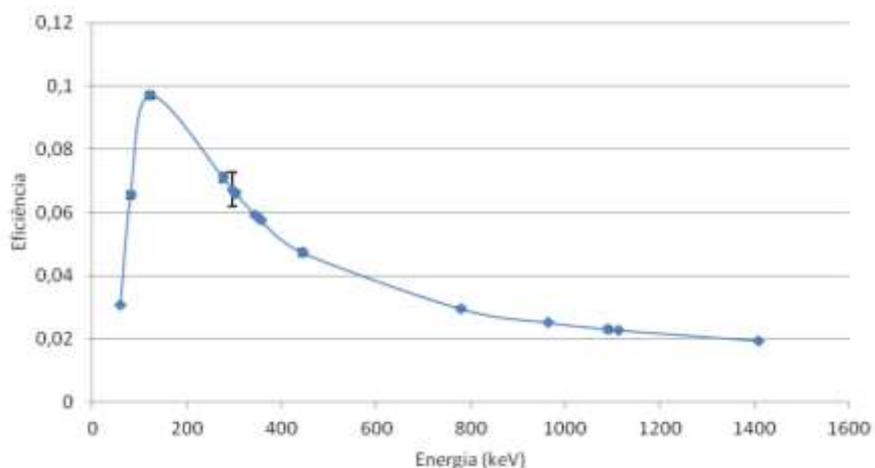


Fonte: A autora

A calibração em energia do sistema gama visa o ajuste linear entre os canais do analisador multicanal e a energia dos raios-gama incidentes no detector. A curva de calibração de energia e resolução foi construída a partir de fontes pontiformes seladas de Co-60, Eu-152 e Am-241, certificadas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IRD/CNEN). A amplitude dos espectros gama varia entre 60 keV e 1408 keV. Os fotopicos utilizados para a calibração em energia foram 59,54 keV do Am-241; 121,78 keV e 344,29 keV do Eu-152 e 1173,22 keV e 1332,49 keV do Co-60.

A curva de eficiência (Figura 16) foi construída a partir da dopagem de padrão interno de solo com soluções radioativas com atividades conhecidas (data de referência: 01/10/2017), de Eu-152 (27,99 Bq), Ba-133 (25,70 Bq), Am-241 (30,18 Bq) e Cs-137 (27,76 Bq), também certificadas pelo IRD/CNEN.

Figura 16 - Curva de eficiência, energia versus a eficiência relativa, dentro da faixa de energia



Fonte: Paiva et al. (2015).

A concentração de atividade do ^{226}Ra foi estimada pelas concentrações de atividade do ^{214}Pb e ^{214}Bi , a partir dos raios gama de energia 295,21 keV, 351,92 keV, 1120,29 keV e 1764,49 keV, respectivamente. A concentração de atividade do ^{228}Ra foi estimada pela concentração de atividade do ^{228}Ac a partir dos raios gama de energia 338,33 keV e 968,97 keV (Tabela 5). Os cálculos das concentrações nos fotopicos foram realizados no programa de computador Genie da Canberra® (PAIVA et al., 2015).

Tabela 5 - Energias de raios gama utilizadas para cálculos de concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228 das incrustações de petróleo

Nuclídeo	Energia (keV)	Probabilidade gama (%)
Pb-214 (Ra-226)	295,21	18,42
Pb-214 (Ra-226)	351,92	35,6
Bi-214 (Ra-226)	1120,29	14,92
Bi-214 (Ra-226)	1764,49	15,3
Ac-228 (Ra-228)	338,33	11,27
Ac-228 (Ra-228)	968,97	15,8

Fonte: A autora

3.1.4 Qualidade do Procedimento Analítico

Para avaliar a qualidade do procedimento analítico do presente trabalho, foi calculado o *Número E_n* , considerando as incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança dos valores certificados e obtidos para os materiais de referência IAEA-312 e IAEA-314, para

a caracterização radiométrica, e SRM2709 e IAEA Soil 7, para a caracterização química. Valores de *Número E_n* entre -1 e 1 implicam em controle da qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança (ISO, 2015). Utilizou-se para o cálculo da Equação 8.

$$E_n = \frac{V_{obt} - V_{ref}}{\sqrt{U_{obt}^2 + U_{ref}^2}} \quad (8)$$

na qual,

V_{obt} corresponde ao valor obtido na análise dos materiais de referência;

V_{ref} corresponde ao valor de referência constante nos certificados de análises dos materiais de referência;

U_{obt} corresponde à incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor obtido,

U_{ref} corresponde à incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor de referência.

3.2 TRATAMENTO QUÍMICO DAS INCRUSTAÇÕES

Nessa seção, foram descritas as metodologias da eficiência do tratamento químico (Seção 3.2.1 e 3.2.2) das incrustações, para estudar o ácido com maior eficiência na concentração do rádio em solução, da quantificação indireta de carbono (Seção 3.2.3), para conhecimento da quantidade de matéria orgânica, de forma a, posteriormente, realizar a digestão ácida (Seção 3.3), para obtenção da solução utilizada para os testes de adsorção de rádio pelas esferas de quitosana.

3.2.1 Eficiência do Tratamento Químico

O tratamento químico foi fundamentado e adaptado a partir do trabalho de Mendes et al. (2009), em que se propõem um método simplificado para determinação dos elementos químicos após digestão assistida por ultrassom. Os ácidos para o teste foram:

- Ácido clorídrico (HCl) p.a (~37%);
- Ácido nítrico (HNO₃) p.a. (~65%);
- Ácido clorídrico industrial;
- Ácido acético (CH₃COOH) p.a.

Inicialmente, 20 porções de 1 g das incrustações foram separadas em tubos de teflon. Em cada tubo, foram adicionados 25 ml de ácido concentrado. O pré-tratamento químico foi realizado em banho de ultrassom em potência máxima na temperatura de 80°C. Enquanto os tubos estavam imersos, foi utilizado termômetro para monitorar a temperatura durante o período de 60 minutos. Os tubos foram retirados e resfriados em temperatura ambiente, até diminuir a pressão interna. Posteriormente, as amostras foram filtradas em filtro qualitativo Unifil. A alíquota que permaneceu no filtro foi armazenada em placa de Petri de vidro e levada após 24 horas para secagem em estufa à 60°C. A amostra permaneceu aquecida até que entre as pesagens a massa não tivesse variações superiores a 0,01 g.

A alíquota filtrada, ou seja, a solução resultante da filtração, foi armazenada e aquecida em chapa de aquecimento à 200°C até que estivesse próximo à secura, sendo a evaporação finalizada em placa de Petri de vidro. Após a completa secagem, as placas foram seladas com Parafilm “M” durante período acima de 21 dias, a fim de atingir o equilíbrio secular para a monitoração dos fotopicos de alguns radionuclídeos por EGAR. Além da contagem dos picos, a massa e tempo de contagem foram utilizados para indicar qual ácido apresentou melhor eficiência na concentração de rádio.

3.2.2 Avaliação por EGAR

Após equilíbrio secular das amostras de incrustações, as análises foram realizadas em detector HPGe (Germânio Hiperpuro) pela técnica de Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR). A análise foi realizada em detector modelo HPGe GC4019, fabricado pela Canberra®, mesmo modelo descrito na Seção 3.1.3. No presente trabalho, a eficiência relativa da digestão foi definida a partir da contagem do ^{214}Pb , para ^{226}Ra , e ^{228}Ac , para ^{228}Ra . Os fotopicos de análise das contagens (80.000 segundos) foram 351 keV, para ^{214}Pb e 911 keV, para ^{228}Ac (Tabela 6).

Tabela 6 - Energias de raios gama utilizadas para os cálculos de contagens de Ra-226 e Ra-228 na solução das amostras levadas à secura e no precipitado das amostras digeridas no filtro

Nuclídeo	Energia (keV)	Probabilidade gama (%)
Pb-214 (Ra-226)	351,92	35,6
Ac-228 (Ra-228)	911,20	25,8

Fonte: A autora

3.2.3 Quantificação Indireta de Carbono

O carbono presente na matéria orgânica é convertido em CO₂ quando submetida à digestão em sistemas fechados (CARMO; SILVA, 2012). Devido à possibilidade de formação de gases no interior dos tubos, a quantificação de carbono pelo método indireto foi realizada no CRCN-NE para avaliar o aumento da eficiência de digestão em forno digestor por micro-ondas das amostras de incrustações. A metodologia foi adaptada a partir de Silva et al. (1999) e Carmo e Silva (2012), nas quais a quantificação de carbono é realizada por calcinação.

Foram utilizados cadinhos de porcelana da Unilab, código 353.050. As amostras foram colocadas em triplicata, com massas de 2,6 g, no Forno Mufla, modelo AN 1262, da Analógica Instrumentação e Controle. As amostras preparadas para o ensaio foram submetidas ao ciclo de temperatura definido na Tabela 7.

Tabela 7 - Ciclo de temperatura para quantificação de carbono

Ciclo	Temperatura (°C)	Tempo (h)
T ₁	100	1
T ₂	150	2
T ₃	200	3
T ₄	250	2
T ₅	300	2
T ₆	350	2
T ₇	400	2
T ₈	450	8

Fonte: A autora

A quantidade de matéria orgânica (*MO*) foi determinada pela Equação 9, na qual *MO*(%) é a porcentagem de matéria orgânica na amostra, *P* é a massa inicial da amostra e *T* é a massa líquida após calcinação.

$$MO(\%) = 100 \left[\frac{P - T}{P} \right] \quad (9)$$

Para quantificar a quantidade de carbono orgânico (*CO*) na amostra, foi seguida a Equação 10, utilizada para determinar a quantidade de carbono orgânico em solos. Foi adotado o fator 2, conforme Pribyl (2010), por considerar que esse fator pode ser mais preciso para a

maioria dos casos de quantificação de matéria orgânica de solos, do que o fator 1,724, de van Bemmelen (PRIBYL, 2010; HEATON et al., 2016).

$$CO(\%) = \frac{MO(\%)}{2} \quad (10)$$

3.3 DIGESTÃO ÁCIDA

Posterior a análise do tratamento químico (Seção 3.2.1 e 3.2.2) e a quantificação de carbono (Seção 3.2.3), foi realizada a digestão ácida das incrustações. A solução resultante dessa etapa foi utilizada para os testes da influência da quitosana na adsorção do rádio (Seção 3.5). As análises anteriores permitiram avaliar o ácido que possui maior eficiência na extração de rádio em solução e estudar a possibilidade de aquecimento em forno digestor, mediante quantificação de carbono das incrustações.

Para a digestão ácida das amostras, foram utilizadas porções de 0,5 g em tubos de teflon para o volume de 12,5 ml do ácido com maior eficiência. Novamente, as amostras foram imersas em ultrassom durante 60 minutos à temperatura de 80 °C, monitorada com auxílio de termômetro. Posteriormente, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente e levadas para forno digestor MARSXpress, da CEM Corporation (Figura 17).

Figura 17 - Forno digestor MARSXpress utilizado na digestão ácida das incrustações

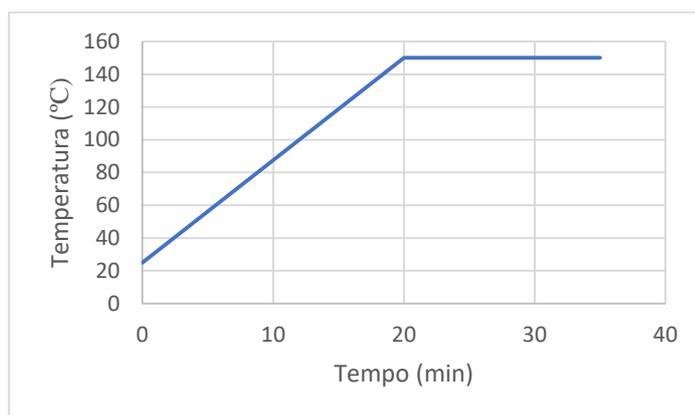


Fonte: A autora

Durante a digestão ácida em forno digestor, as amostras foram aquecidas durante 20 minutos até atingir temperatura de 150 °C e permaneceram em aquecimento constante

durante 15 minutos, conforme a Figura 18. Posteriormente, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente, filtradas em filtro qualitativo Unifil, colocadas em tubos Falcon, armazenadas em temperaturas entre 6 e 10°C e seguiram para neutralização.

Figura 18 - Temperatura e tempo decorrido em minutos para o tratamento químico das incrustações



Fonte: A autora

A neutralização foi, inicialmente, de uma porção de 100 ml, transferida para balão volumétrico. Segundo Stopa (2007), a quitosana apresentou maior eficiência para adsorção de cátions metálicos em pH próximo de 5. Dessa forma, inicialmente, a solução com pH entre 0 e 1, passou por secagem em chapa de aquecimento com temperatura de 160°C durante três dias, entre seis a oito horas de secagem, a fim de eliminar o ácido presente na solução. Para evitar secagem completa durante o aquecimento, foi adicionada água destilada. Ao fim da etapa, a amostra retornou para o balão volumétrico de 100 ml.

A etapa seguinte consistiu em concluir a neutralização com acréscimo de solução 1 M de hidróxido de amônio (NH_4OH) p. a. Para isso, foi utilizada 90 ml da solução inicial resultante do aquecimento. O acréscimo foi realizado por gotejamento com auxílio de pipeta até pH próximo de 5 (cinco). As medições foram realizadas com fitas pH-Fix 0-14, da Macherey-Nagel. Posteriormente, a amostra foi filtrada em filtro qualitativo Unifil, levada para balão volumétrico de 250 ml, com o volume completado com água destilada.

A porção do precipitado, com o filtro, foi armazenada em placa de Petri de poliestireno, vedadas com silicone e armazenadas pelo período de 21 dias para atingir equilíbrio secular. A amostra foi encaminhada para a medição da radioatividade natural por Espectrometria Gama durante 80.000 segundos. A solução neutralizada seguiu para teste de adsorção (Seção 3.5).

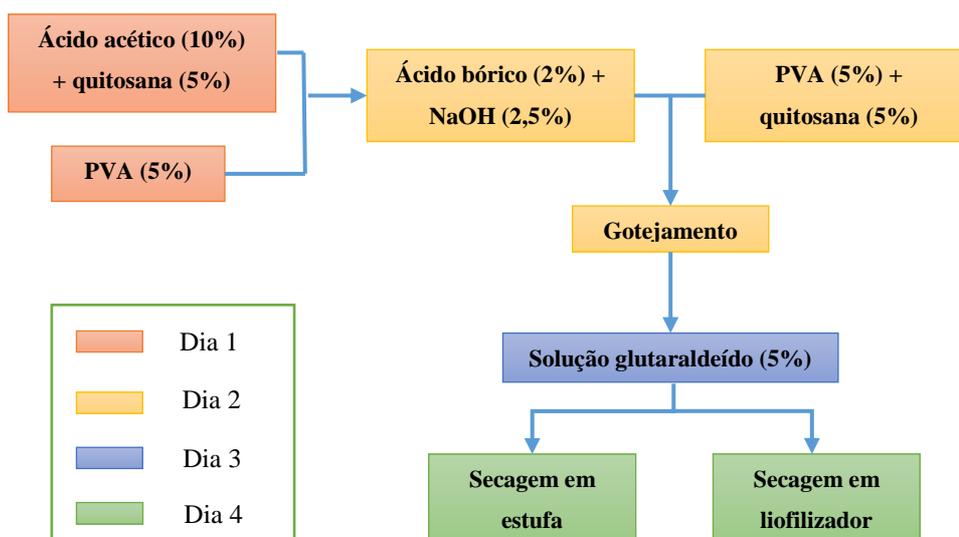
3.4 FABRICAÇÃO DAS ESFERAS DE QUITOSANA

A quitosana utilizada foi obtida comercialmente, pela empresa Polymar, com densidade aparente de 1,805 g/L, pH de 8,4 e grau de desacetilação de 85%. As esferas de quitosana foram fabricadas no Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), campus Recife, e no CRCN-NE (Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste). A fabricação das esferas foi embasada e modificada a partir dos trabalhos de Iglesias et al. (2005), Kulkarni et al. (2007) e Nitsae et al. (2016). Os materiais utilizados estão relacionados a seguir:

- Quitosana;
- CH₃COOH (ácido acético), p.a. (~99%);
- PVA (álcool polivinílico);
- NaOH (hidróxido de sódio);
- H₃BO₃ (ácido bórico);
- Glutaraldeído (25%).

Conforme o fluxograma da Figura 19, no primeiro dia foi preparada a solução de ácido acético (10%) para dissolução da quitosana (5%), que permaneceu armazenada em temperatura ambiente durante 24 horas. Simultaneamente, foi preparada a solução de PVA (5%) com auxílio de misturador magnético aquecido em potência intermediária.

Figura 19 - Fluxograma do método de fabricação das esferas de quitosana



Fonte: A autora

No segundo dia, foi preparada a solução de ácido bórico (2%) e NaOH (2,5%). Posteriormente, foi preparada a mistura de PVA (5%) e quitosana (5%), na mesma proporção. Em seguida, foi realizado gotejamento com auxílio de pipeta descartável na solução de ácido bórico e NaOH no misturador magnético. As gotículas permanecem imersas nessa solução pelo período de 24 horas. A imersão em NaOH resultou na coagulação da quitosana na superfície das esferas, tornando-as auto-suportadas e evitando a dissolução do polímero na solução.

No terceiro dia, para fortalecer as esferas coaguladas, realizou-se a lavagem com água destilada, seguida pela reticulação por meio da imersão em solução de glutaraldeído (5%) por 24 horas. No quarto dia, as esferas foram lavadas e imersas em água destilada pelo período de 2 horas, com três repetições, e, posteriormente, foram levadas para secagem. O método de secagem para Esferas A consistiu em estufa à 60°C por 24 horas e congelamento seguido de liofilização para Esferas B, por 24 horas, para comparação. Na Figura 20, estão as amostras de quitosana, Esferas A (estufa) e Esferas B (liofilizador).

Figura 20 - Quitosana cristalina (esquerda), Esferas A (Centro) e Esferas B (Direita)



Fonte: A autora

3.4.1 Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (DRX)

As análises por DRX das amostras de quitosana sem modificações e das esferas de quitosana foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE. Na análise, foi utilizado o difratômetro de Raios-X BRUKER, modelo D8 ADVANCE. A fonte do equipamento consiste em tubo de Cu ($K\alpha$) com radiação de comprimento de onda de 1,54060 Å. As respectivas voltagens e corrente foram 40 kV e 40 mA. A taxa de varredura foi passo de 0,05° em 1 s ($0,05^\circ \text{ s}^{-1}$) em intervalo angular de 5° a 80°.

O tamanho do cristal exerce influência nas propriedades dos materiais, dessa forma, foi utilizada a equação (Equação 11) de Debye-Scherrer (MUNIZ et al, 2016; GACHHI; HUNGUND, 2018; YUSOF et al, 2019) para definir o tamanho do cristal das amostras de quitosana e das esferas de quitosana.

$$FWHM = \frac{k\lambda}{D \cos(\theta)} \quad (11)$$

na qual, D corresponde ao tamanho do cristal, k é uma constante que depende do tipo de material, considerado 0,9 para o estudo (SILVA, 2016; GACHHI; HUNGUND, 2018), $FWHM$ (*Full Width at Half Maximum*) consiste na largura total na metade do pico máximo de difração, em radianos, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação da fonte (0,154060 nm) e θ , ao ângulo do pico foco de análise.

A cristalinidade foi determinada pelo Método de Ruland (RULAND, 1961) por meio da Equação 12. Nessa equação, $FC(\%)$ corresponde à fase cristalina, I_p corresponde a integração da região dos picos e I_a refere-se a integração da região amorfa.

$$FC(\%) = 100 \left[\frac{I_p}{(I_p + I_a)} \right] \quad (12)$$

O *software* utilizado para determinar os espectros de raios-X das amostras foi o *OriginPro 9.0*. A área total correspondente foi determinada pela função *integrate*. Para definir a área sem picos abaixo da curva, foram retirados os intervalos correspondentes aos picos, traçada uma função de distribuição de probabilidade Gaussiana, que permitisse melhor ajuste, e, novamente, calculada a área abaixo da curva sem os picos. Dessa forma, foram encontrados os valores para determinar a fase cristalina de cada amostra.

Para determinar o tamanho do cristal por Debye-Scherrer, o ângulo 2θ foi determinado para a quitosana na opção *Analysis, Peaks and Baseline, Multiple Peak Fit*, enquanto a função do pico (*Peak Function*), definida como Gaussiana, foi empregada para localizar a altura máxima do pico, seguido do ajuste à dimensão da base, pela função *Fit until converged*. Os valores 2θ encontrados, para o pico máximo das esferas de quitosana, foram obtidos a partir da função *Screen Reader*, assim como o valor $FWHM$ foi determinado pela largura do pico em seu ponto médio aproximado, sem a função Gaussiana. Essa opção foi aplicada aos difratogramas das Esferas A (QUI02) e B (QUI03), que apresentarem aproximações muito distantes da Gaussiana.

3.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras, antes das análises, foram cominuídas com auxílio de almofariz e pistilo. Para análise de espectro FTIR foram analisadas 3 (três) amostras de quitosana sem modificações e esferas A e B de quitosana, com uma repetição. A espectroscopia no infravermelho foi realizada no Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O modelo do equipamento utilizado foi FT/IR-4600 da JASCO (Figura 21). Os espectros foram obtidos na região do infravermelho 4000-400 cm^{-1} , pela técnica de *Attenuad Total Reflection* (ATR), mesma técnica que Silva (2016), comumente utilizada para amostras em pó. Essa técnica está relacionada com a reflexão do feixe de radiação no cristal antes de incidir na amostra. Foi utilizado o modo transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras (SILVA, 2016). Antes da análise, foi realizada leitura do espectro infravermelho do branco analítico.

Figura 21 - Modelo FT/IR-4600 da JASCO



Fonte: A autora

Em quimiometria, a Análise por Componentes Principais - PCA (*Principal Component Analysis*) é uma técnica estatística utilizada para a classificação e agrupamento das amostras a partir de dados de espectroscopia por Refletância Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR) (RUSCHEL et al, 2014). Assim, às regiões 2979 – 2810 cm^{-1} e 1739 - 1533 cm^{-1} dos espectros FTIR, foi aplicada PCA para o agrupamento das amostras de quitosana e esferas A e B.

O espectro no IR (Infravermelho) das esferas de quitosana e quitosana sem modificações foi plotado no *software OriginPro 9.0*. Para a PCA, o programa de computador utilizado foi *The Unscrambler*. Antes de traçar as PCs, pode ser realizado um pré-

processamento de dados para eliminar informações que não são relevantes para a análise química, como normalização, derivação, alisamento e correções no espalhamento (SOUZA; POPPI, 2012). Dessa forma, os espectros foram normalizados na opção *Modify, Transform, SNV (Standard Normal Variate)* como ferramenta de correção de variação normal padrão.

3.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Nessa seção, são encontradas as metodologias que concernem a preparação das amostras a partir da solução neutralizada, resultante da digestão ácida (Seção 3.3), para os testes de adsorção de rádio pela quitosana e esferas A de quitosana.

3.5.1 Teste - Amostras dos Ensaios de Adsorção

A etapa do teste de adsorção está relacionada com a comparação da eficiência de adsorção da quitosana e das esferas A de quitosana seca em estufa. Para esse teste, baseado e adaptado de Stopa (2007), as amostras foram preparadas em triplicata, com porções de 0,5 g para 10 ml da solução neutralizada, somando 6 (seis) amostras, colocadas em frascos Erlenmeyer, selados com Parafilm “M”. Assim que produzidas, foram levadas para mesa agitadora em rotação de 100 rpm durante 4 (quatro) horas.

Posterior ao ensaio de adsorção, as amostras foram filtradas com filtro qualitativo Unifil. As amostras líquidas resultantes da filtração foram armazenadas em tubos Falcon e refrigeradas em temperaturas entre 6 e 10°C. As amostras do filtro foram armazenadas em placas de Petri de poliestireno, vedadas com silicone, armazenadas acima de 21 dias para análise do Ra, em contagens/s/kg, por Espectrometria Gama, com tempo de 80.000.

3.5.2 Avaliação por Espectrometria Gama

Com a finalidade de avaliar a influência da quitosana e esferas de quitosana na adsorção de Ra-226 e Ra-228, as amostras foram avaliadas por Espectrometria Gama nos fotopicos do Pb-214, Bi-214 e Ac-228 (Tabela 8), respectivos núclídeos-filhos, em contagens $s^{-1} kg^{-1}$. As análises configuraram as amostras do teste e a amostra do precipitado da neutralização (Seção 3.3).

Tabela 8 - Energias de raios gama utilizadas para cálculos de contagens de Ra-226 e Ra-228 nas amostras dos testes de adsorção e dos precipitados da neutralização e resultante da digestão

Nuclídeo	Energia (keV)	Probabilidade gama (%)
Pb-214 (Ra-226)	351,92	35,6
Bi-214 (Ra-226)	609,32	45,5
Ac-228 (Ra-228)	911,20	25,8

Fonte: A autora

Além das amostras citadas, a quitosana e esferas de quitosana foram analisadas por Espectrometria Gama nos fotopicos especificados, a fim de comparar as contagens antes e após o teste. Dessa forma, as amostras foram armazenadas em placas de Petri de poliestireno, seladas com silicone e acondicionadas pelo período acima de 21 dias para os nuclídeos-filhos alcançar equilíbrio secular com os nuclídeos-pai.

O sistema de Espectrometria Gama utilizado foi o detector modelo HPGe GC3018 (Eficiência relativa = 30%; resolução de 1,8 keV no fotopico 1,33 MeV do Co-60), fabricado pela Canberra® (Figura 22). Esse detector possui anel vedador confeccionado em chumbo envelhecido, proporcionando redução da radiação de fundo durante as medições de amostras de baixa concentração de atividade de radionuclídeos naturais. A quantificação por espectrometria gama foi realizada com análises de 80.000 segundos para cada amostra.

Figura 22 - Sistema de EGAR com detector HPGe modelo GC3018



Fonte: A autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção, se encontram os resultados obtidos para a caracterização química e caracterização radiométrica das incrustações, assim como a eficiência do tratamento químico, a fim de determinar o ácido que possui maior eficiência na concentração de rádio em solução. Foram compilados também os resultados da quantificação indireta de carbono, como estudo da possibilidade de realizar digestão ácida em forno digestor, devido à formação de gases. Além disso, são apresentados os resultados referentes à caracterização estrutural e ao ensaio de adsorção.

4.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A caracterização química das incrustações de tubulações da indústria de petróleo, pertencente ao banco de amostras do CRCN-NE, foi realizada por EDXRF. Nessa seção, são apresentadas a qualidade do procedimento analítico e as concentrações dos elementos químicos presentes nas incrustações.

4.1.1 Qualidade do Procedimento Analítico

Os valores do *Número E_n* , calculados para avaliar a qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança (ISO, 2015), são apresentados nas Tabelas 9 e 10, como também os valores obtidos e certificados para os materiais de referência SRM-2709 (*San Joaquin Soil*) e IAEA SOIL-7. Valores de *Número E_n* entre -1 e 1, determinados pela relação dos valores obtidos por meio da leitura dos materiais de referência, os valores certificados, ou seja, com concentrações conhecidas, permitiram avaliar as concentrações dos elementos químicos das incrustações.

Os valores de *Número E_n* do material de referência SRM-2709 permitiram avaliar a qualidade do procedimento analítico para a quantificação de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, V e Zn (Tabela 9). Os valores de *Número E_n* do material de referência IAEA SOIL-7 permitiram estabelecer que o procedimento analítico adotado para a determinação de Ca, Fe, K, Mn, Si, Sr, Ti, V e Zn foi adequado (Tabela 10). Para ambos os resultados, somente foram reportadas concentrações dos elementos químicos, cujas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança foram menores que 40%.

Tabela 9 - Concentração dos elementos químicos obtidos e certificados do SRM 2709, suas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e os valores de Número E_n

Analito	Valor obtido (mg kg⁻¹)	Valor certificado (mg kg⁻¹)	Número E_n
Ca	18500 ± 946	18900 ± 500	-0,42
Cu	37 ± 13	34,5 ± 0,7	0,18
Fe	35300 ± 490	35000 ± 1100	0,25
K	19700 ± 640	20300 ± 600	-0,66
Mg	11700 ± 3510	15100 ± 500	-0,95
Mn	528 ± 69	538 ± 17	-0,14
Ni	95 ± 15	88 ± 5	0,45
Pb	24 ± 7	18,9 ± 0,5	0,67
Si	286000 ± 10500	296600 ± 2300	-0,95
Sr	239 ± 10	231 ± 2	0,77
Ti	3420 ± 122	3420 ± 240	-0,02

Número de replicatas = 3

Fonte: A autora

Tabela 10 - Concentração dos elementos químicos obtidos e certificados do IAEA SOIL 7, suas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e os valores de Número E_n

Analito	Valor obtido (mg kg⁻¹)	Valor certificado (mg kg⁻¹)	Número E_n
Ca	163000 ± 1140	163000 ± 8500	-0,02
Fe	25600 ± 456	25700 ± 550	-0,14
K	11700 ± 649	12100 ± 700	-0,41
Mn	621 ± 68	631 ± 23	-0,14
Si	187000 ± 10500	180000 ± 16000	0,37
Sr	106 ± 9	108 ± 5,5	-0,18
Ti	2770 ± 118	3000 ± 550	-0,42
V	63 ± 22	66 ± 7	-0,11

Número de replicatas = 3

Fonte: A autora

4.1.2 Elementos Químicos nas Incrustações

As incrustações de tubulações da indústria de petróleo apresentaram maiores concentrações médias máximas (Tabela 11) de 23.700 mg kg⁻¹, 85.600 mg kg⁻¹, 41.200 mg kg⁻¹, 33.300 mg kg⁻¹ para Fe, Si, Sr e Ti, respectivamente. As menores concentrações foram

determinadas para Ni (25 mg kg^{-1}), Pb (83 mg kg^{-1}) e Cu (277 mg kg^{-1}). A presença constante de Cu pode ser considerada um potencial risco à saúde ambiental, assim como para V com concentração máxima de 5.400 mg kg^{-1} . A presença de Pb (SILVA et al., 2017), Sr, Ca e Fe, corroboram com os resultados encontrados por Garcia (2010), referentes às incrustações de tubulações localizadas na exploração marítima de petróleo da Bacia de Campos do Estado do Rio de Janeiro, Sudeste do Brasil.

Tabela 11 - Concentração dos elementos químicos (mg kg^{-1}) das incrustações

Analito	Amostra 1				Amostra 2			
	Med	Max	Min	N	Med	Max	Min	N
Ca	3150	3310	2920	5	3100	3470	2870	5
Cu	282	293	270	5	277	295	256	5
Fe	23400	24700	22500	5	23700	25600	21200	5
Mg	4480	4770	5210	5	4970	5180	4260	5
Mn	1240	1430	1030	5	1280	1350	1170	5
Ni	30	-	-	1	25	-	-	1
Pb	<18	-	-	-	83	-	-	1
Si	85600	86100	84900	5	85400	85800	85200	5
Sr	41200	42000	40600	5	40900	41100	40700	5
Ti	32900	33700	32000	5	33300	33800	32700	5
V	5260	5360	5190	5	5310	5400	5280	5

Med = concentração média; Min = concentração mínima; Max = concentração máxima; n = número de amostras

Fonte: A autora

Ao observar as concentrações dos elementos químicos nas duas amostras de incrustações, é possível perceber certa homogeneidade da distribuição dos elementos químicos nas amostras. Essa característica poderia evidenciar, pela similaridade química, que as incrustações tenham a mesma origem, isto é, sejam do mesmo local de extração, da mesma tubulação ou de tubulações distintas que transportem fluidos similares. Elementos químicos como Pb, Ni, Ca e Fe também foram encontrados em tubulações de poço produtor de petróleo e gás (FROTA, 2009).

Ca apresentou concentração de 3.150 mg kg^{-1} e Ba não foi determinado, pois a incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança foi acima de 40%. Porém, a concentração

mínima determinável foi menor que 4.000 mg kg^{-1} para bário. Os elementos Sr, Ba e Ca são elementos químicos comumente associados a Ra nas incrustações de petróleo, sendo Sr e Ba mais correlacionados do que Ca (AL-MASRI; ABA, 2005). Considerando dados de incrustações encontrados por Al-Masri e Aba (2005), 77% de Ra estava incorporado aos minerais contendo Sr. Os valores elevados das concentrações de Sr (máximo valor de 4,2%), observados na tabela anterior, Tabela 11, podem justificar as concentrações de atividade de Ra apresentadas na Seção 4.2.

4.2 CARACTERIZAÇÃO RADIOMÉTRICA

A caracterização radiométrica das incrustações de petróleo foi realizada por EGAR no CRCN-NE. Nessa seção, são apresentadas a avaliação da qualidade do procedimento analítico e as concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes nas incrustações.

4.2.1 Qualidade do Procedimento Analítico

Com a finalidade de avaliar a qualidade do procedimento analítico com 95% de confiança, foi realizada a medição dos materiais de referência IAEA-314 *Stream Sediment* e IAEA-312 *Soil*, seguido pelo cálculo do Número E_n (ISO, 2015). A partir dos resultados obtidos e certificados e suas respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança, foram calculados os Números E_n (Tabelas 12 e 13). Os valores calculados estiveram entre -1 e 1, indicando que o método analítico foi apropriado para a determinação das concentrações de Ra-226 e Ra-228 nas incrustações.

Tabela 12 - Concentração de atividade obtidos e certificados para os radionuclídeos naturais do material de referência IAEA-314, suas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e o Número E_n

Radionuclídeo	IAEA-314 <i>Stream Sediment</i>			
	Valor obtido (Bq kg^{-1})	Valor certificado (Bq kg^{-1})	Número E_n	n*
Ra-226	693 ± 52	732 ± 55	-0,65	3
Ra-228	74 ± 5	73 ± 4	0,31	3

n = número de repetições

Fonte: A autora

Tabela 13 - Concentrações de atividade obtido e certificado para Ra-226 no material de referência IAEA-312, suas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança e o Número E_n

Radionuclídeo	IAEA-312 Soil			
	Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	Valor certificado (Bq kg ⁻¹)	Número E_n	n*
Ra-226	262 ± 20	269 ± 19	-0,39	1

n = número de repetições

Fonte: A autora

4.2.2 Concentração de Rádio nas Incrustações

As análises radiométricas foram realizadas em triplicata e as incrustações apresentaram concentrações de atividade (Tabela 14) na ordem de kBq kg⁻¹, com coeficientes de variação em torno de 6% para as médias das concentrações dos radionuclídeos Ra-226 e Ra-228. Nessa tabela, as concentrações de Ra-226 e Ra-228 nas amostras são próximas, assim como a composição química, descrita na Seção 4.1.2. Isto sugere que as amostras sejam de mesma tubulação ou de tubulações que transportem fluidos semelhantes.

Tabela 14 - Concentrações de atividade e incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança dos radionuclídeos Ra-226 e Ra-228 de incrustações de petróleo

Amostra 1		Amostra 2		n*
Ra-226 (kBq kg ⁻¹)	Ra-228 (kBq kg ⁻¹)	Ra-226 (kBq kg ⁻¹)	Ra-228 (kBq kg ⁻¹)	
35,1 ± 1,7	9,58 ± 0,14	36 ± 2	9,77 ± 0,14	3

n* = número de amostras

Fonte: A autora

Ao comparar os resultados das concentrações de atividade das incrustações com resultados encontrados na literatura (ARAÚJO, 2005), a quantificação de borras de incrustações de petróleo apresentou valores para Ra-226 entre 4 e 3.450 kBq kg⁻¹. Em Silva et al. (2017), em amostras de incrustações de petróleo na Líbia, foram determinadas concentrações de atividade entre 20 e 200 kBq kg⁻¹ para Ra-226 e valores entre 10 e 100 kBq kg⁻¹ para Ra-228, mensurado a partir do Ac-228. Landsberger et al. (2016) determinaram concentração de atividade 90 kBq kg⁻¹ para Ra-226 em amostras de incrustações de petróleo, enquanto Al-Masri e Aba (2005) determinaram concentrações de atividade de 175

e 67 kBq kg^{-1} para Ra-226 e Ra-228, respectivamente. Os valores encontrados na literatura são de mesma ordem de grandeza das concentrações encontradas nas incrustações do presente trabalho.

Ao considerar as elevadas concentrações de Sr da Seção 4.1.2, as concentrações de atividade elevadas de Ra-226 e Ra-228 nas incrustações poderiam estar associadas a Ba, Sr e Ca e, em alguns casos, principalmente a Sr (AL-MASRI; ABA, 2005).

4.3 EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO QUÍMICO

Os fotopicos 351 keV e 911 keV, referentes aos radionuclídeos Pb-214 e Ac-228, respectivamente, foram analisados e as taxas de contagem encontradas estão na Tabela 15. Esses resultados são para número de amostras igual a 1 em cada ácido-teste. Ao observar os valores encontrados, as maiores taxas de contagem foram nas amostras que ficaram nos filtros qualitativos. Todos os valores foram acima das contagens observadas nas amostras em solução após evaporação.

Tabela 15 - Taxa de contagem em contagem $\text{s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ nos fotopicos para as amostras de incrustações submetidas ao tratamento químico

Tratamento	Amostra	Pb-214 (351 keV)	Ac-228 (911 keV)
HCl	Solução	19,02	2,83
	Filtro	535,59	51,62
HNO₃	Solução	7,18	1,17
	Filtro	707,03	66,04
HCl (Industrial)	Solução	6,19	0,31
	Filtro	673,36	63,02
CH₃COOH	Solução	17,9	1,37
	Filtro	588,34	57,14

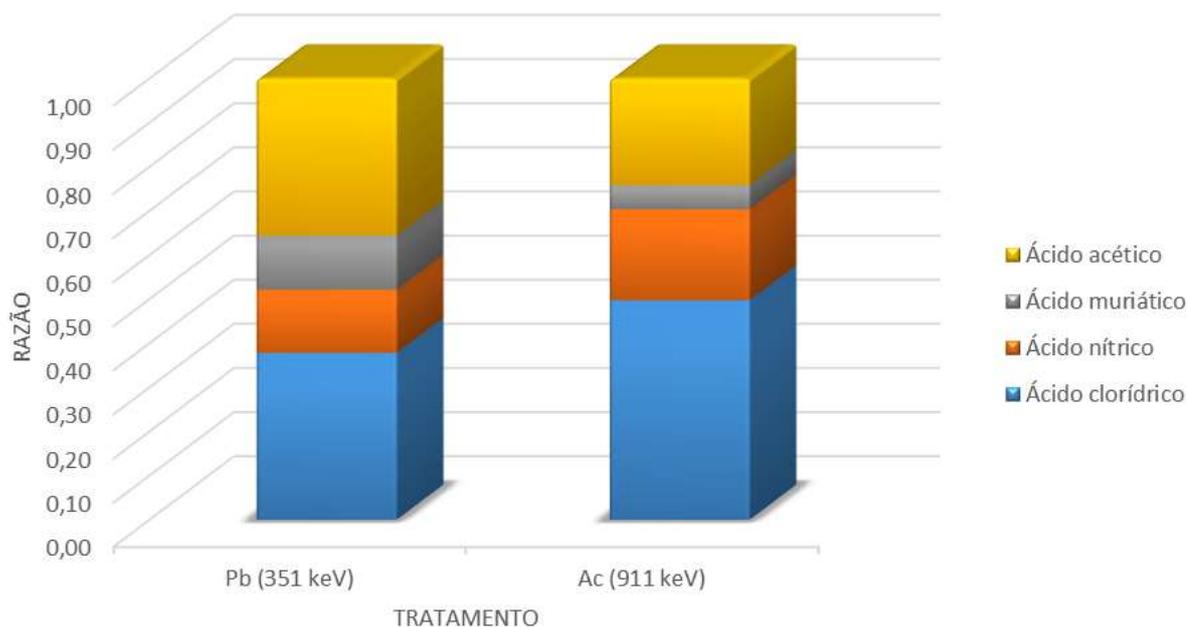
Fonte: A autora

As maiores taxas de contagens foram observadas no tratamento realizado com ácido clorídrico, com $19,02 \text{ contagens/s/kg}$ para Pb-214 e $2,83 \text{ contagens/s/kg}$ para Ac-228. As menores taxas de contagens foram obtidas pelo tratamento com ácido muriático (ácido clorídrico industrial), com $6,19 \text{ contagens/s/kg}$, para Pb-214, e $0,31 \text{ contagens/s/kg}$, para Ac-228 (Tabela 15).

A comparação entre os ácidos concentrados, empregados para o tratamento químico simplificado de amostras de incrustações (Figura 23), mostrou que o ácido clorídrico p.a. (~37%) foi considerado o mais indicado para a extração de rádio das incrustações. Conforme Araújo (2005), HCl foi utilizado na dissolução de borras de incrustações para posterior análise química; em Castro (2015), o ácido clorídrico foi utilizado como solvente de incrustações carbonáticas, os quais corroboram com os resultados encontrados.

Por outro lado, o ácido acético p.a. mostrou resultados semelhante ao ácido clorídrico, principalmente para as contagens do Pb-214, para Ra-226. Com relação ao Ac-228, referente ao Ra-228, apresentou valores muito próximos ao ácido nítrico. Como HCl resulta em maiores custos ambientais (KAMAL et al, 2018), produtos orgânicos, como o ácido acético, poderia ser uma alternativa verde para tratamento químico das incrustações. Além disso, o ácido nítrico (~65%) poderia resultar em taxa de contagem superiores a encontrada se adicionado água de solvatação durante a digestão ácida, tornando possível abordagem em trabalhos futuros.

Figura 23 - Comparação das contagens dos tratamentos químicos nas incrustações



Fonte: A autora

4.4 QUANTIFICAÇÃO INDIRETA DE CARBONO

Na Tabela 16, são apresentadas as frações de matéria orgânica (MO) e a quantidade de carbono (C_{org}) das incrustações, em que MO máxima foi 4,66% e C_{org} máximo foi 2,33%, o que

indicou baixos teores de matéria orgânica e carbônico orgânico. Apesar do petróleo conter hidrocarbonetos em sua composição, esses resultados corroboraram o mecanismo de formação das incrustações, visto que normalmente ocorre pela supersaturação de sais inorgânicos e produtos da corrosão, relacionados com a água de formação e de injeção durante a extração.

Tabela 16 - Fração de matéria orgânica (MO) e carbono (C_{org}) nas incrustações

Amostra	MO (%)	C _{org} (%)
1	4,62	2,31
2	4,59	2,29
3	4,66	2,33

MO (%) = Quantidade de matéria orgânica em %; C_{org} (%) = Quantidade de carbono em %;

Fonte: A Autora.

Ao comparar com os valores encontrados na literatura para a matéria orgânica das incrustações, em Cunha et al (2016), foi avaliada a fração de matéria orgânica de incrustações de petróleo por extração Soxhlet e foram obtidos valores próximos a 5,6%. A média da fração de carbono orgânico encontrado nas amostras foi 2,31% com desvio padrão de 0,018% (n = 3) (Tabela 17). Como os valores encontrados para matéria e carbono orgânico foram baixos, foi possível considerar a digestão ácida das amostras em forno digestor, devido à pouca possibilidade de elevada formação de gases no interior dos tubos (Seção 3.3).

Tabela 17 - Média e desvio padrão da fração de carbono nas incrustações

Média C _{org} (%)	2,311
Desvio Padrão C _{org} (%)	0,018

Fonte: A autora

4.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA QUITOSANA

As esferas de quitosana submetidas à reticulação com NaOH e glutaraldeído, em suas variações, possuem diferenças visíveis, como formato, cor e textura, que podem estar relacionadas em nível molecular, por meio das ligações químicas, como também em sua estrutura, ao ser submetida a diferentes formas de secagem que resultaram em variações do tamanho do cristal.

Devido à possibilidade de as características estruturais influenciarem na capacidade de adsorção de rádio, nessa seção, estão apresentados os resultados das análises por DRX e FTIR das amostras de quitosana e esferas A e B de quitosana, a fim de identificar as diferenças estruturais e químicas. Também foram construídas PCAs para visualizar agrupamentos e identificar variáveis que poderiam justificar semelhanças e diferenças entre as amostras. Na Tabela 18, está a descrição das amostras utilizadas nas análises para melhor compreensão dos gráficos apresentados nas próximas seções.

Tabela 18 - Descrição das amostras de quitosana e esferas de quitosana

Amostra	Descrição
QUI01	Quitosana cristalina
QUI02	Esferas A - quitosana com secagem em estufa
QUI03	Esferas B - quitosana com secagem em liofilizador

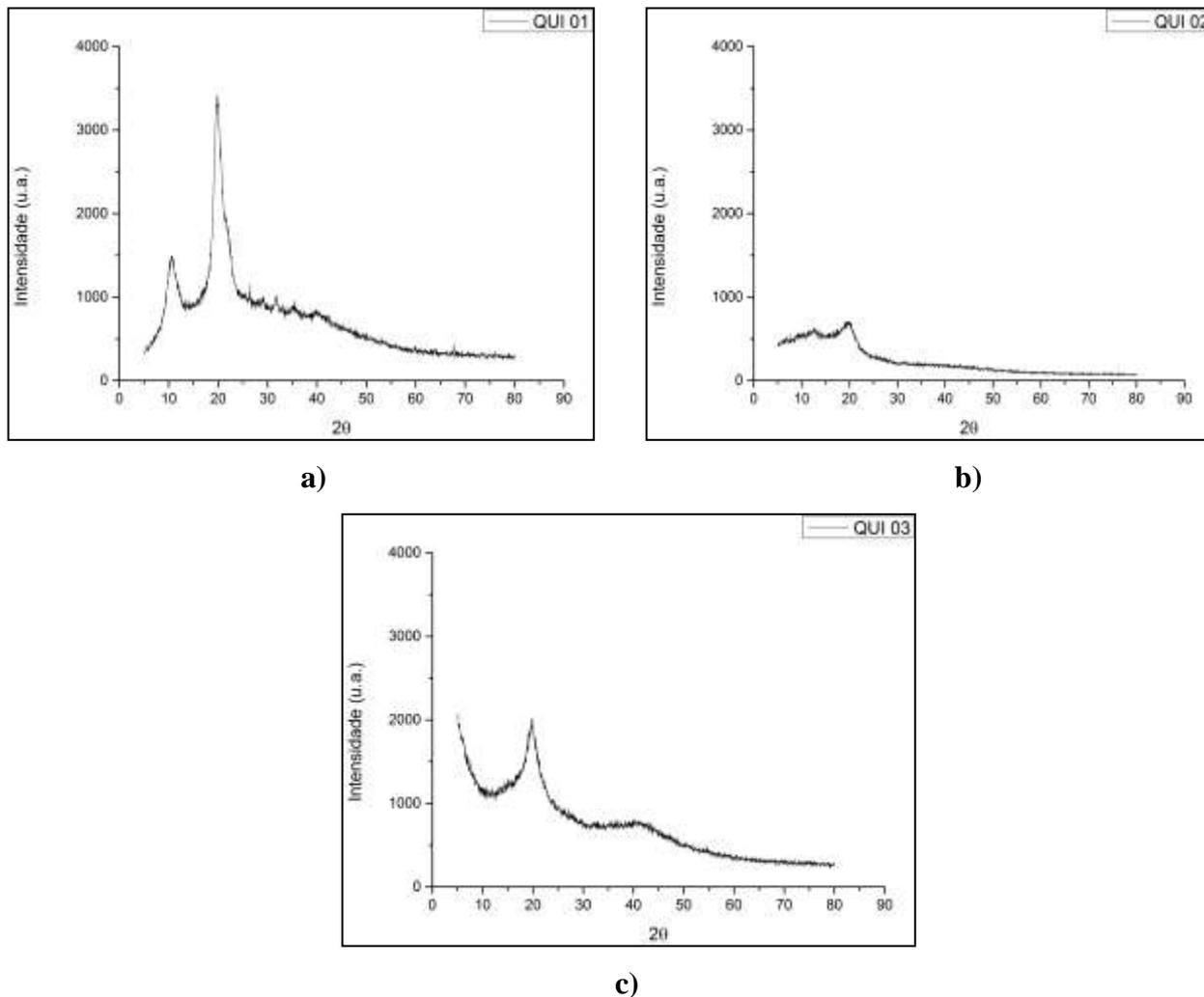
Fonte: A autora

4.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

O programa de computador utilizado para representar os espectros de raios-X das amostras foi *OriginPro* 9.0. Nos difratogramas (Figura 24) são observadas as intensidades, em unidade adimensional, no intervalo angular entre 5° a 80°. Os difratogramas das amostras apresentam o ângulo 2θ com maior proeminência em 20°, o que corresponde ao pico de difração identificado na literatura que caracteriza a quitosana no plano (110) (GACHHI; HUNGUND, 2018; SINGH et al, 2018; YUSOF et al, 2019).

O pico com maior intensidade é encontrado na amostra de quitosana que não passou por modificações, amostra QUI01 (Figura 24.a). A amostra QUI02, que corresponde as esferas secas na estufa após a reticulação com glutaraldeído, (Figura 24.b) apresentou menor intensidade, enquanto as esferas secas no liofilizador após reticulação com glutaraldeído apresentou intensidade intermediária (Figura 24.c). A variação da intensidade pode estar relacionada com a cristalinidade das amostras, ou seja, ao arranjo dos átomos dentro da célula unitária (CALLISTER, 2002).

Figura 24 - Difratogramas das amostras de quitosana (a), esferas de quitosana secas em estufa (b) e secas no liofilizador (c)



Fonte: A autora

As linhas de base não linear nos difratogramas pode indicar presença significativa de material amorfo, o que corrobora com os resultados encontrados para a fase cristalina (Tabela 19). A amostra QUI03 apresentou maior valor para a fase cristalina de 15,01%, seguida da quitosana sem modificações - QUI01 com 13,11% e com a menor cristalinidade, a amostra QUI02, com 3,49%. Apesar da amostra QUI01 apresentar pico de maior intensidade no ângulo 2θ de 20° , os valores da área dos picos abaixo da curva na amostra QUI03 foram superiores, o que poderia justificar a maior fase cristalina para as esferas B.

Tabela 19 - Fase cristalina da quitosana e esferas de quitosana

Amostra	Fase Cristalina (%)
QUI01	13,11
QUI02	3,49
QUI03	15,01

Fonte: A autora.

Os valores para o tamanho do cristal pela equação de Debye-Scherrer (Equação 11), Seção 3.4.1, foram determinados por parâmetros obtidos nos difratogramas plotados no *OriginPro 9.0*, assim como a resolução *FTWM* (Tabela 20).

Tabela 20 - Tamanho do cristal da quitosana e das esferas de quitosana

Amostra	2θ (°)	FHWM (rad)	Tamanho do cristal (nm)
QUI01	20,231	0,035	21,27
QUI02	20,115	0,041	11,15
QUI03	20,031	0,061	6,032

Fonte: A autora

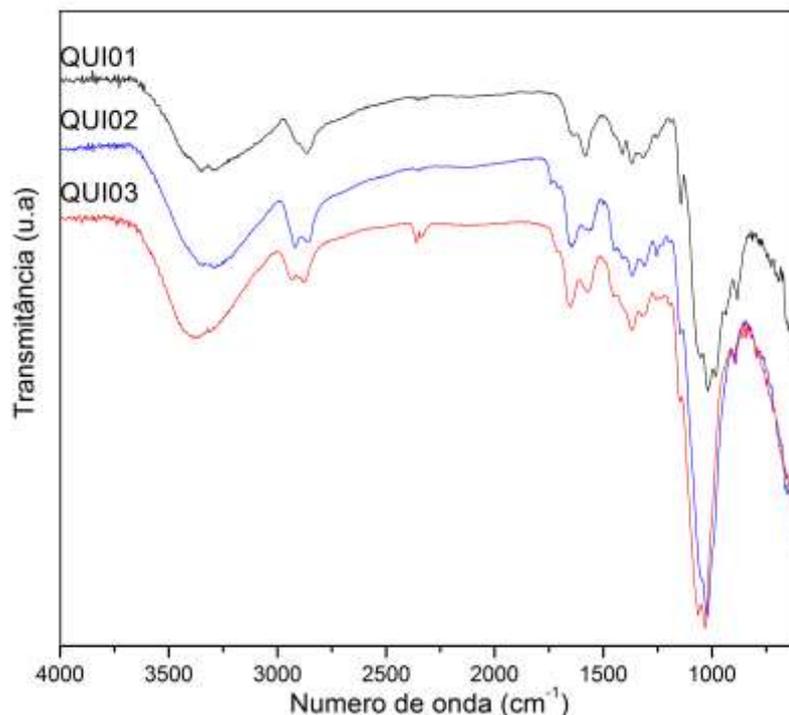
A amostra de quitosana sem modificações apresentou tamanho do cristal (Tabela 20) encontrado na literatura para quitina e quitosana, entre 20-50 nm, para K entre 0,9 e 1,1 (GACHHI; HUNGUND, 2018). As esferas B de quitosana secas no liofilizador, QUI03, apresentou menor tamanho do cristal, com 6,032 nm, enquanto as esferas A secas em estufa, QUI02, apresentou valor intermediário, com 11,149 nm. Essas diferenças, no tamanho do cristal e na fase cristalina, entre a quitosana e esferas de quitosana, podem estar associadas ao processo de fabricação e ao tratamento térmico às quais as esferas foram submetidas.

4.5.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro IR (Infravermelho) das esferas de quitosana e quitosana sem modificações foi plotado no *software OriginPro 9.0*. Nesse gráfico, encontra-se a relação entre o número de onda (cm^{-1}) e a transmitância (unidade arbitrária) das amostras. A partir das bandas ou intervalos no IR observados no espectro, é possível identificar o tipo de ligação nas amostras (Figura 25).

Os intervalos nos espectros (Tabela 21) foram identificados com a ferramenta *Screen Reader*, que permite obter as coordenadas no *OriginPro 9.0*.

Figura 25 - Espectro IR da quitosana e das esferas de quitosana.



Transmitância em escala arbitrária para facilitar a visualização dos espectros.

Fonte: A autora

No primeiro intervalo, $3595,48$ e $3083,67\text{ cm}^{-1}$, é possível observar uma banda de base larga com único pico, exceto na QUI01, com dois picos nítidos (Figura 25). Este intervalo compreende ligações O – H, entre 3800 e 2700 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2005) e N – H, entre 3400 e 3250 cm^{-1} (CASTELLÓ et al., 2018). No intervalo 2, entre $2959,70$ e $2827,04\text{ cm}^{-1}$, inclui às ligações do tipo C – H de CH_2OH , o hidroximetil, observada no espectro IR da quitosana (IBRAHIM et al., 2011).

No terceiro intervalo, entre $1757,74$ e $1534,46\text{ cm}^{-1}$, foram observadas ligações do tipo C = C, entre 1900 e 1500 cm^{-1} e C = O, entre 1850 e 1600 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2005), que concordaram com o grupo aminoacetilado presente na quitosana. Nesse mesmo intervalo, estiveram em evidência picos em 1639 e em 1561 cm^{-1} , correspondentes à ligação C = O e C – N – H, respectivamente, também presentes no grupo aminoacetilado (GACHHI; HUNGUND, 2018). No intervalo 4 observado entre $1474,44$ e $1223,14\text{ cm}^{-1}$, foram observados pico em 1453 cm^{-1} da ligação NH_2 , 1371 cm^{-1} da ligação CH_3 , 1316 cm^{-1} da ligação C – O e 1260 cm^{-1} da ligação – CN (GONZÁLEZ et al., 2019; GACHHI; HUNGUND, 2018; IBRAHIM et al., 2011).

Tabela 21 - Bandas no IR e tipos de ligações da quitosana e esferas de quitosana

Número do Intervalo	Intervalo do Número de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de Ligação
1	3595,48 – 3083,67	O – H N – H
2	2959,70 – 2827,04	C – H de CH ₂ OH C = C
3	1757,74 – 1534,46	C = O C – N – H NH ₂
4	1474,44 – 1223,14	CH ₃ C – O – CN
5	1176,33 – 880,55	C – O C – C

Fonte: Silverstein (2005), Ibrahim et al. (2011), Castelló et al. (2018), Gachhi; Hungund (2018), González et al. (2019).

O intervalo 5, entre 1176,33 e 880,55 cm⁻¹, foi relacionado com as ligações do tipo C – O ou C – C, entre 1300 e 800 cm⁻¹ (SILVERSTEIN, 2005). As amostras apresentaram pico em 1027 cm⁻¹, que corresponde à ligação C – O (entre 1100 e 1000 cm⁻¹) (CASTELLÓ et al., 2018) como também está próximo a um intervalo comum não definido em estruturas de polissacarídeos, entre 880 e 1130 cm⁻¹ (GACHHI; HUNGUND, 2018). As amostras QUI01 e QUI03 apresentaram um segundo pico em 1064 cm⁻¹, dentro da região C – O (Figura 25).

Os valores encontrados para as bandas e picos no IF convergiram com o encontrado na literatura para identificar a quitosana. Os espectros das esferas de quitosana e da quitosana sem modificações foram semelhantes, o que pode indicar que não houve mudanças na estrutura química da amostra. Por outro lado, as bandas foram diferenciadas na largura da base, deslocamento e intensidade de picos nas bandas em comum. Esses deslocamentos poderiam estar relacionados a interações intermoleculares que mudaram com as modificações e o tratamento térmico realizados na quitosana, o que estaria associado à um fenômeno físico de atração e repulsão entre as moléculas.

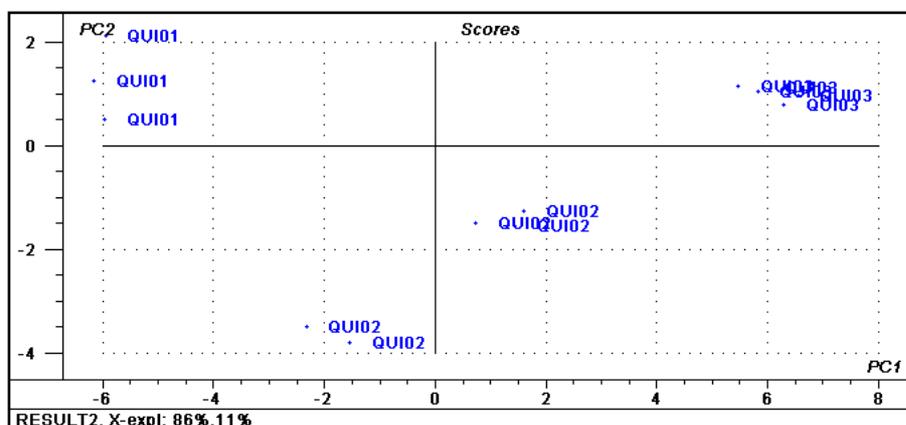
4.5.3 Análise dos Componentes Principais (PCA)

A Análise dos Componentes Principais (PCA) é utilizada para reconhecer padrões e identificar as variáveis que mais influenciam as amostras em análise, consequentemente, permitindo a redução de variáveis (canais do espectro FTIR). Por meio da técnica FTIR, foram projetados 5 (cinco) espectros para cada amostra. Como definido nas legendas na Tabela 18, QUI01 é a denominação das amostras de quitosana sem modificações, QUI02 corresponde às esferas A de quitosana secas em estufa e QUI03 para as esferas B secas no liofilizador.

Para a PCA, pode ser escolhido uma faixa de número de ondas nos espectros para melhor representar as diferenças/semelhanças nas amostras (RUSCHEL et al., 2014). No presente estudo, ao observar os espectros no IR (Figura 25), foram escolhidas duas regiões referentes a $2979 - 2810 \text{ cm}^{-1}$ e $1739 - 1533 \text{ cm}^{-1}$, devido à presença de picos em evidência. O programa de computador utilizado para a PCA foi *The Unscrambler*.

Na Figura 26, foram plotadas as PC1 x PC2 do intervalo entre 2979 e 2810 cm^{-1} , em que a porcentagem de variância explicada na direção da PC1 é 86% e na direção da PC2 11%, totalizando 97% da variância total. No primeiro quadrante, estão localizadas as amostras QUI03, no segundo quadrante estão localizadas as amostras QUI01, enquanto no terceiro e quarto quadrante estão apenas a QUI02. Esse agrupamento pode indicar que existem diferenças nas amostras, mesmo que não fortemente evidenciadas nos espectros IR pelo não surgimento de bandas. Essas diferenças poderiam estar relacionadas às modificações na quitosana por meio da preparação das esferas e pelos tratamentos térmicos pelos quais foram submetidas, posto que a QUI02 e QUI03 foram preparadas de forma semelhantes, porém submetidas à métodos de secagem diferentes.

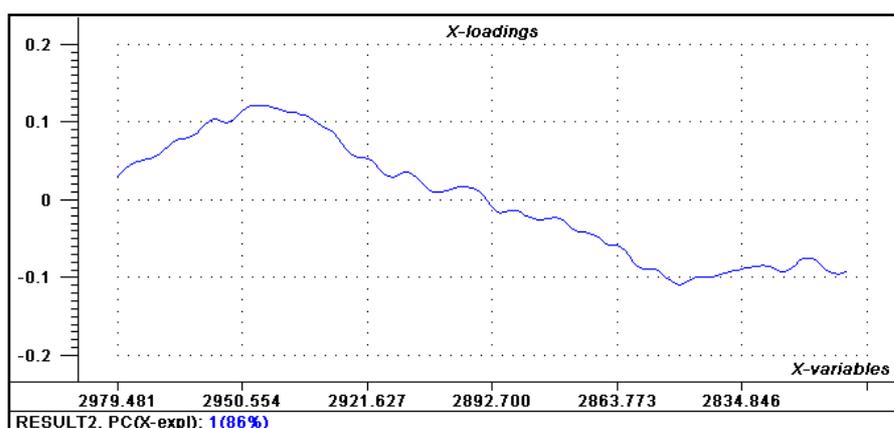
Figura 26 - PC1XPC2 no intervalo IR entre 2979 e 2810 cm^{-1}



Fonte: A autora

Ao observar o gráfico de pesos (Figura 27) na região destacada do espectro, é possível avaliar as maiores correlações dos números de onda de cada pico com a componente principal 1 – PC1, tanto negativa quanto positivamente. Desse modo, pôde-se dizer que os espectros estão associados ao grupo orgânico, que resultou nas diferenças encontradas nos agrupamentos (SOUZA; POPPI, 2012). Nesse caso, os picos em maior evidência foram localizados em 2945,73, 2847,48 e 2825,20 cm^{-1} que corresponderam à região de ligação do tipo C – H de CH_2OH (Tabela 21). Nesse caso, essas ligações poderiam corresponder ao agrupamento encontrado no gráfico PC1 x PC2 e ao longo do eixo PC1 (Figura 27).

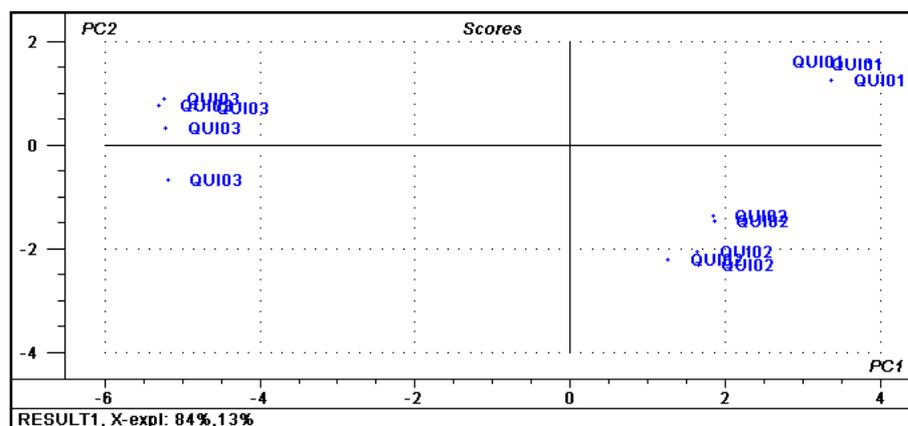
Figura 27 - Gráfico de pesos no intervalo IR entre 2979 e 2810 cm^{-1}



Fonte: A autora

Na segunda análise, para a obtenção das PC1 e PC2 (Figura 28), foi considerado o intervalo IR entre 1739 e 1533 cm^{-1} . Empregando essa faixa, PC1 representou 84% da variância total enquanto a PC2, 13%. Nesse caso, no primeiro quadrante, estiveram as amostras QUI01, no segundo e terceiro quadrantes estão as amostras QUI03, enquanto, no quarto quadrante, estiveram agrupadas as amostras QUI02. Ao comparar com os agrupamentos da PCA anterior (Figura 26), QUI01, QUI02 e QUI03 continuaram em agrupamentos distintos, o que corroborou as diferenças estruturais resultantes da fabricação das esferas e os diferentes procedimento de secagem.

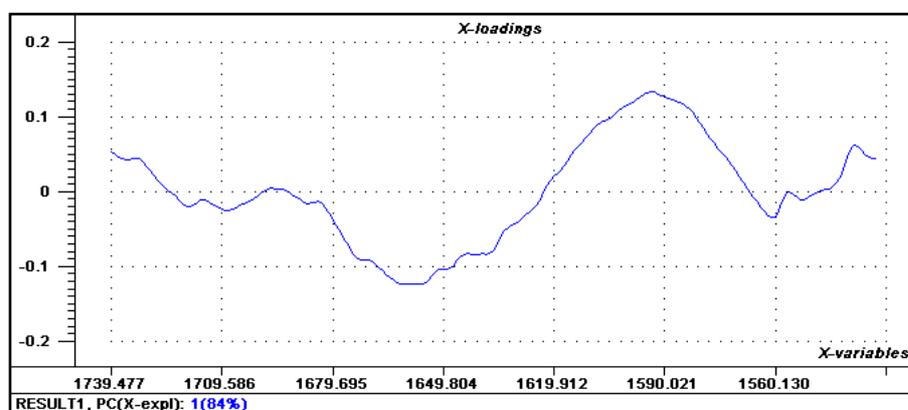
Figura 28 - PC1XPC2 no intervalo IR entre 1739 e 1533 cm^{-1}



Fonte: A autora

No gráfico de pesos (Figura 29) correspondente à segunda faixa do espectro FTIR, os picos que se destacaram foram 1656,55, 1593,57, 1559,16 1537,95 cm^{-1} . Esses picos foram relacionados com as ligações do tipo $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} = \text{O}$ e $\text{C} - \text{N} - \text{H}$ (Tabela 21). Essas ligações presentes entre as diferentes esferas de quitosana poderia justificar os agrupamentos na $\text{PC1} \times \text{PC2}$.

Figura 29 - Gráfico de pesos no intervalo IR entre 1739 e 1533 cm^{-1}



Fonte: A autora

Dessa forma, os agrupamentos encontrados nas PCs evidenciam que existem diferenças entre a quitosana, as esferas A de quitosana secas em estufa e as esferas B de quitosana secas em liofilizador, mesmo que não tão evidentes por meio de surgimento de bandas bastante distintas no espectro IR. Essas diferenças foram provavelmente relacionadas com as ligações do tipo $\text{C} - \text{H}$ de CH_2OH , $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} = \text{O}$ e $\text{C} - \text{N} - \text{H}$.

4.6 INFLUÊNCIA DA QUITOSANA NA ADSORÇÃO DE RÁDIO

Nesse capítulo do trabalho, são descritos os resultados das análises da influência da quitosana na adsorção de rádio a partir das contagens obtidas por Espectrometria Gama das amostras dos testes de adsorção.

Para a determinação das contagens, foram consideradas as contagens do *background*. Na Tabela 22, estão descritas as taxas de contagens, em contagens $s^{-1} kg^{-1}$, dos fotopicos de Bi-214, Pb-214 e Ac-228, antes e após o teste de adsorção de rádio com a quitosana cristalina (QUI01) e as esferas A de quitosana (QUI02). Ao observar as taxas antes e após o ensaio, a QUI02 apresentou maior contagens em todos os fotopicos. A amostra QUI01, após o ensaio, apresentou coeficientes de variação equivalentes à 45%, 45%, 6%, para as médias de contagens nos fotopicos do Bi-214, Pb-214 e Ac-228, respectivamente. A QUI02 apresentou 32%, 4% e 30% de coeficiente de variação nos respectivos fotopicos. Como critério para a utilização dos resultados, a área do fotopico foi 3 vezes maior que o erro do ajuste das áreas dos fotopicos. Por isso, para Ac-228 na QUI02 (depois), apenas 2 resultados foram utilizados para compor a média da Tabela 22.

Tabela 22 - Taxa de contagem em contagem $s^{-1} kg^{-1}$ nos fotopicos para as amostras antes e depois do ensaio de adsorção

Amostra	Estatística descritiva	Bi-214 (609 keV)	Pb-214 (351 keV)	Ac-228 (911 keV)
QUI01 (antes)	Média	<0,01	<0,01	0,22
	CV%	-	-	-
	N	1	1	1
QUI02 (antes)	Média	<0,01	<0,01	0,07
	CV%	-	-	-
	N	1	1	1
QUI01 (depois)	Média	1,58	1,90	0,44
	CV%	45	45	6
	N	3	3	3
QUI02 (depois)	Média	2,06	3,45	0,68
	CV%	32	4	30
	N	3	3	2

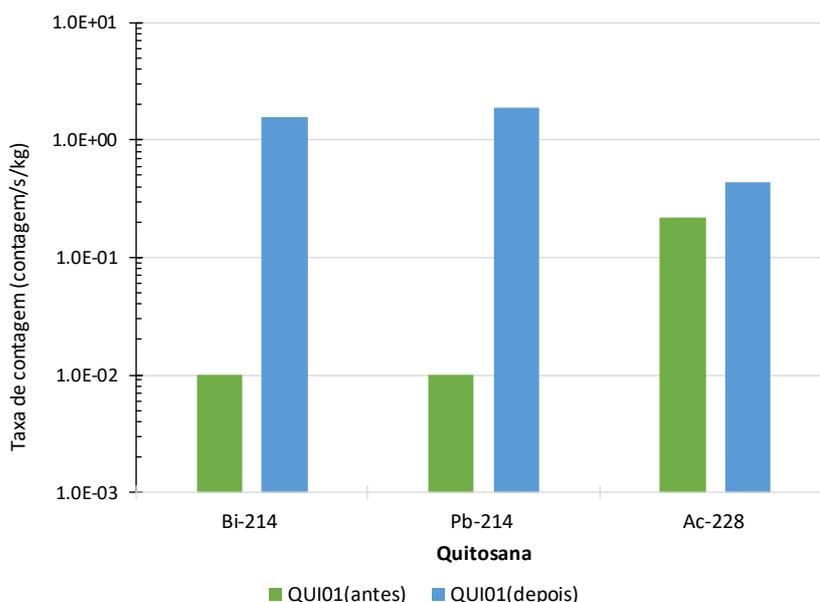
n = número de repetições, CV% = coeficiente de variação em porcentagem

Fonte: A autora

A taxa de contagem para Ac-228 da quitosana e esferas de quitosana antes do teste (0,22 e 0,07 contagens $s^{-1} kg^{-1}$) pode estar relacionada com menor contagem do *background* no fotopico 911 keV, devido à leitura ser realizada sem a placa de Petri, ou à contaminação da superfície da placa de Petri devido ao particulado atmosférico. Isto poderia justificar a única contagem acima do branco analítico para as amostras antes do teste.

Ao comparar as médias de contagens antes e após o ensaio de adsorção da QUI01 nos fotopicos de Bi-214 e Pb-214, para Ra-226, foram obtidas contagens superiores nas amostras após o ensaio de adsorção, o que poderia indicar a presença de Ra-226 nas amostras de quitosana depois do teste, como mostra a Figura 31. O fotopico do Ac-228, para Ra-228, também foi superior para as amostras após os testes (Figura 30).

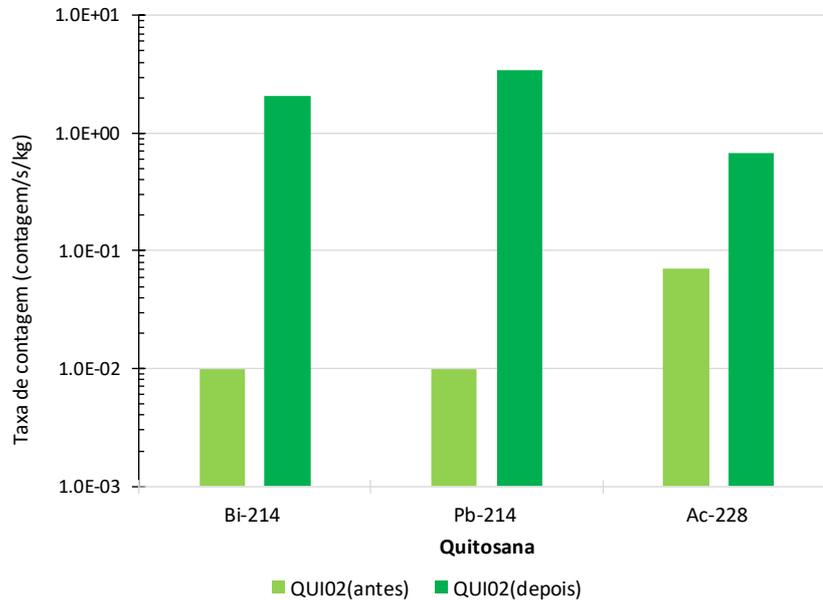
Figura 30 - Comparação entre as taxas de contagens da quitosana cristalina QUI01 antes e depois do ensaio de adsorção



Fonte: A autora

Na Figura 31, é comparada a fração da taxa de contagens da QUI02, em que a QUI02 (depois) apresentou maior contagem em todos os fotopicos, o que refletiu a presença de Ra-226 e Ra-228 nas esferas A de quitosana utilizada para o ensaio de adsorção.

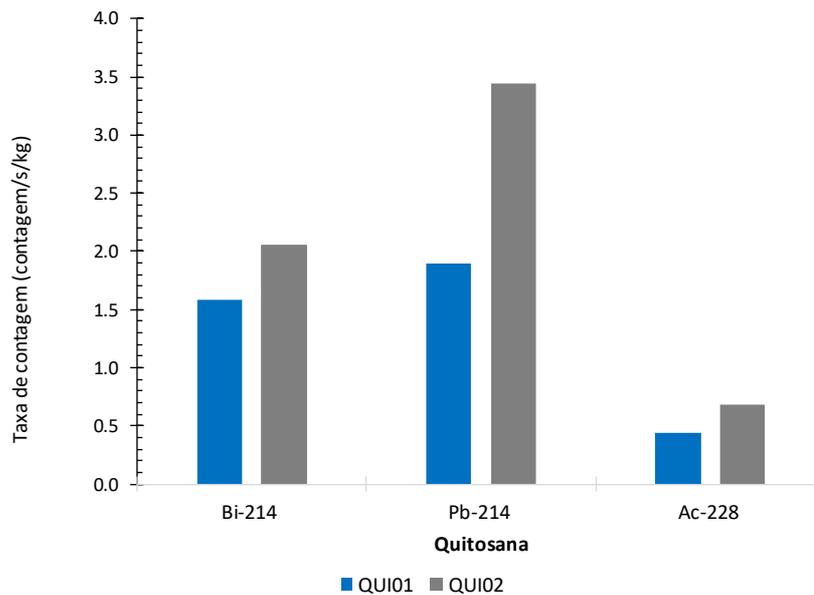
Figura 31 - Comparação entre as taxas de contagens da quitosana cristalina QUI02 antes e depois do ensaio de adsorção



Fonte: A autora

Na Figura 32, a comparação entre as taxas de contagens após o ensaio revelou que as esferas A - QUI02 apresentaram os maiores valores em todos os fotopicos quando comparada com a QUI01.

Figura 32 - Comparação entre as frações da taxa de contagem média da quitosana cristalina – QUI01 e das esferas A de quitosana – QUI02 após o teste de adsorção



Fonte: A autora

Para comparar os valores médios obtidos entre a QUI01 e QUI02, foi utilizado o Teste t em nível de 95% de confiança para as médias considerando variâncias diferentes. Dessa forma, na Tabela 23, t_{obs} , quando comparado com t_{crit} , para significância de 0,05, ou seja, 95% de confiança nos resultados, apresentou valor superior somente para o fotopico do Pb-214, correspondente a Ra-226, o que permite concluir que as diferenças nas taxas de contagens são estatisticamente significativas. Isto deve ser explicado pelo fato do fotopico 351 keV possuir alta probabilidade gama e ser menos susceptível à influência da radiação de fundo para amostras com baixas concentrações de atividade, como foi o caso das amostras desse estudo. Além disso, a eficiência relativa do detector é superior no fotopico 351 keV do Pb-214 (Figura 16) quando comparada com as energias dos fotopicos do Bi-214 (609 keV) e do Ac-228 (911 keV).

Tabela 23 - Valores de t observado e t crítico, com 95% de confiança, para a comparação entre as taxas de contagens do teste de adsorção da quitosana e esferas de quitosana

Teste t	Bi-214 (609 keV)		Pb-214 (351 keV)		Ac-228 (911 keV)	
	t_{obs}	t_{crit}	t_{obs}	t_{crit}	t_{obs}	t_{crit}
	0,86	2,13	3,08	2,92	1,65	6,31

t_{obs} = valor de t a partir das medições; t_{crit} = valor crítico para significância de 0,05, ou seja, 95% de confiança nos resultados

Fonte: A autora

Na Tabela 24, estão as taxas de contagens do precipitado formado durante a neutralização da solução resultante da solubilização das incrustações, com hidróxido de amônio. As contagens do precipitado foram abaixo dos valores da quitosana e das esferas A de quitosana após o ensaio de adsorção (Tabela 23), o que indica que a neutralização resultou em maiores contagens na solução quando comparada com o precipitado.

Tabela 24 - Taxa de contagem em contagem $s^{-1} kg^{-1}$ nos fotopicos para a amostra ($n = 1$) do precipitado resultante da neutralização

Amostra	Bi-214 (609 keV)	Pb-214 (351 keV)	Ac-228 (911 keV)
Precipitado/neutralização	0,39	0,53	0,10

Fonte: A autora

Diante dos resultados apresentados, existem condições que podem influenciar na taxa de contagem nas amostras do teste de adsorção. Fatores como a complexidade da matriz de incrustações da indústria de petróleo dificultaram a eficiência da digestão e, conseqüentemente,

a concentração de rádio em solução. Além disso, cátions metálicos das incrustações, como Ca e Ba, que podem competir com Ra, quando presentes na solução-teste, podem ocupar sítios ativos da quitosana e das esferas de quitosana e dificultar a adsorção de Ra, diminuindo a eficiência da adsorção.

Além disso, ao observar o tamanho de cristal (Seção 4.5.1), QUI02 apresentou tamanho menor que QUI01, o que poderia justificar o melhor resultado para contagens nos fotopicos para Ra-226 e Ra-228, considerando-se que a adsorção esteve relacionada com a área de superfície. Ainda, QUI02 apresentou menor fase cristalina, o que caracterizou ordenação espacial não definida de materiais amorfos. Materiais com menor simetria estrutural possuem propriedades diferenciadas a depender da direção cristalográfica, que consiste na anisotropia, e o grau de cristalinidade afeta as propriedades de materiais poliméricos (CALLISTER, 2002). Essa diferença na fase cristalina poderia revelar, além do tamanho de partícula, os diferentes resultados obtidos entre QUI01 e QUI02, devido às regiões amorfas possuírem maior abertura e receptividade, com sítios reativos, do que as regiões cristalinas (SIGNINI; CAMPANA, 2001).

5 CONCLUSÕES

Com base nos estudos da quitosana para adsorção de Ra-226 e Ra-228 após tratamento químico das incrustações da indústria de petróleo, tornou possível concluir que:

- As incrustações apresentaram composição química com teores significativos de Ca, Pb, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Si, Sr, Ti e V, em que as incrustações de tubulações da indústria de petróleo apresentaram maiores concentrações para Fe, Si, Sr e Ti;
- As incrustações também foram consideradas enriquecidas em metais tóxicos como Ni, Pb, Cu e V;
- As incrustações apresentaram concentrações significativas de atividade de Ra-226 e Ra-228, indicando que, por meio, dos valores significativos de Sr, esses radionuclídeos foram precipitados com esse elemento químico;
- A partir da digestão ácida das incrustações, as maiores taxas de contagem foram determinadas nas amostras que ficaram nos filtros qualitativos, ou seja, nos precipitados;
- A comparação entre os ácidos, utilizados para o tratamento químico simplificado de amostras de incrustações, mostrou que o ácido clorídrico p.a. (~37%) foi considerado o mais indicado para concentrar o rádio das incrustações. Como alternativa verde, o ácido acético mostrou resultados semelhantes ao ácido clorídrico;
- O procedimento utilizado para a fabricação das esferas e os métodos de secagem proporcionou características estruturais diferentes de acordo com os difratogramas, com alterações para as fases cristalinas e os tamanhos do cristal. As esferas A secas em estufa apresentaram as menores fases cristalinas e as esferas B secas em liofilizador menores tamanhos de cristal;
- Os espectros no IR das esferas de quitosana e da quitosana sem modificações são semelhantes, o que pode indicar que não houve mudanças na estrutura química da amostra;
- As bandas dos espectros IR se diferenciam na largura da base, deslocamento e intensidade de picos nas bandas em comum, o que estaria associado à um fenômeno físico de atração e repulsão entre as moléculas;
- Os agrupamentos na PCA indicam que existem diferenças nas amostras, mesmo que não evidenciadas nos espectros IR pelo surgimento de bandas, e poderiam estar relacionadas às modificações na quitosana pela preparação das esferas e pelos tratamentos térmicos pelas quais foram submetidas;

- O tratamento químico com micro-ondas foi eficiente para a liberação de Ra-226 e Ra-228 para a solução empregada nos ensaios de adsorção;
- As esferas A proporcionaram maiores contagens em todos os fotopicos relacionados principalmente com Ra-226 e Ra-228, resultando em maior adsorção desses radionuclídeos do que aquelas observadas para a quitosana cristalina,
- O precipitado resultante da neutralização obteve taxas de contagens inferiores às contagens das esferas e da quitosana depois do teste, o que indicou pouca retenção de Ra-226 e Ra-228 no precipitado.

6 PERSPECTIVAS

A partir do presente trabalho, como perspectiva de trabalhos posteriores, é possível destacar:

- Aumentar a eficiência da digestão das incrustações para concentrar maior quantidade de rádio em solução;
- Realizar análises das soluções antes e após o teste a partir do aumento da eficiência da digestão;
- Realizar o estudo da influência do pH para a adsorção específica do rádio;
- Estudar a possibilidade em larga escala da aplicação da quitosana como biossorvente dos radionuclídeos, em nível industrial;
- Realizar o estudo de adsorção com as esferas de quitosana secas no liofilizador;
- Utilizar o ácido acético para extração do Ra como alternativa verde;
- Realizar a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica (MO) da quitosana e esferas de quitosana;
- Quantificar os elementos químicos da quitosana e esferas de quitosana após os testes de adsorção.

REFERÊNCIAS

ALI, MOHSEN M M; ZHAO, HONGTAO; LI, ZHONGYU; MAGLAS, NAJEEB N. M. Concentrations of TENORMs in the petroleum industry and their environmental and health effects. **Royal Society of Chemistry**, v. 9, p. 39201-39229, 2019.

AL-MASRI, M. S.; ABA, A. Distribution of scales containing NORM in different oilfields equipment. **Journal of Applied Radiation and Isotopes**, v. 63, p. 457 – 463, may, 2005.

AMARAL, D. S., **Radônio-222 e Radionuclídeos Associados em Águas de Poços e Solos na Área de Fosforito Uranífero da Região Metropolitana do Recife**, Recife: UFPE, 2018, 84 p.

ANP. **Produção Nacional de Petróleo e LGN (metros cúbicos)**. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/dados-estatisticos>>. Acesso em: 23/09/2019a.

ANP. **Unidade Estacionária de Produção – UEP**. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/Dados_de_EP/Plataforma_em_Operacao/UEPS_em_operacao.xlsx>. Acesso em: 23/09/2019b.

ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal-Producao_Petroleo_Gas_Natural/Boletim-Producao_fevereiro-2018.pdf>. Acesso em: 23/09/2019c.

AQUINO, R. R. **Avaliação da Radioatividade Natural em Areias das Praias da Grande Vitória, Espírito Santo**, São Paulo: IPEN/USP, 2010, 64 p.

ARAÚJO, A. A. **Determinação Radioquímica de ^{210}Pb e ^{226}Ra em Borrás e Incrustações de Petróleo**. Recife: UFPE, 2005, 61 p.

ATTALLAH, M. F.; HAMED, M. M.; AFIFI, E. M.; ALY, H.F. Removal of ^{226}Ra and ^{228}Ra from TENORM sludge waste using surfactants solutions. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 139, p. 78 – 84, set. 2014, 2015.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookman, 2012, 1055 p.

ATTIX, F. H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004, 607 p.

BANERJEE, T.; SINGH, A. K.; SHARMA, R. K.; MAITRA, A. N. Labeling efficiency and biodistribution of Technetium-99m labeled nanoparticles: interference by colloidal tin oxide particles. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 289, p. 189-195, 2005.

BATTISTI, M. V.; CAMPANA, S. P. Obtenção e Caracterização de α -Quitina e Quitosana de Cascas de *Macrobrachium rosenbergii*. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2014 – 2019, 2008.

BROUWER, P. **Theory of XRF. Getting acquainted with the principles**. Netherlands: PANalytical B. V., 2010, 59 p.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2002, 569 p.

CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de Quantificação de Carbono e Matéria Orgânica em Resíduos Orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1211 – 1220, mai. 2012.

CASTELLÓ, M. E.; ANBINDER, P. S.; AMALVY, J. I.; PERUZZO, P. J. Production and Characterization of Chitosan and Glycerol-Chitosan Films. **MRS Advances Cambridge University**, v. 3, n. 61, p. 3601 – 3610, out. 2018.

CASTRO, B. B. **Avaliação da Corrosão em Operações de Remoção de Incrustações Carbonáticas**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2015, 88 p.

CLAPER, R. S. **Energy Dispersive X-Ray Fluorescence: Measuring Elements in Solid and Liquid Matrices**, Girona: Universitat de Girona, 2006.

CNEN. **Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica**. Rio de Janeiro: Norma CNEN NN 3.01, 2014. Disponível em: < <http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm301.pdf>> Acesso em: 27/10/2018.

CNEN. **Licenciamento de Instalações Radiativas**. Rio de Janeiro: Norma CNEN NN 6.02, 2014. Disponível em: < http://memoria.cnen.gov.br/Doc/pdf/Legislacao/RS_CNENCD_166_2014.pdf> Acesso em: 27/10/2018.

CNEN. **Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas**. Rio de Janeiro: Norma CNEN NE 6.05, 1985. Disponível em: < <https://www.saude.rj.gov.br/comum/code/MostrarArquivo.php?C=MTkzNQ%2C%2>> Acesso em: 27/10/2018.

CNEN. **Instalações de Produção e Exploração de Petróleo e Gás com Materiais, Peças ou Componentes Contaminados com Ra-226 e Ra-228 e seus Descendentes Radioativos**. Rio de Janeiro: Posição Regulatória CNEN 6.02/002, 2005. Disponível em: < <https://www.diariodasleis.com.br/legislacao/federal/63311-emitir-a-uposiuuo-regulaturia-6-02-002-instalau-es-de-produuuu-e-explorauuo-de-petruleo-e-gus-com-materiais-peuas-ou-componentes-contaminados-com-ra-226-e-ra-228-e-seus-descendentes-radioativosu.html>> Acesso em: 27/10/2018.

CRAVEIRO, A. A.; CRAVEIRO, A. C.; QUEIROZ, D. C. **Quitossana: A Fibra do Futuro**. Fortaleza, Ceará: PADETEC, Parque de Desenvolvimento Tecnológico, 2004, 215 p.

CUNHA, J. D.; SILVA, F. N.; BARBOSA, A. F. F.; SILVA, D. R. Avaliação da Incrustação na Bomba de Fundo em Poços Produtores de Petróleo e Gás: Estudo de Caso. **Holos**, v. 7, p. 209 – 210, set. 2016.

DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATINYA, A. M., DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich, Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. **Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38 – 45, nov-dez. 2012.

DAHER, J. S. **Avaliação de Incrustação de Sais Inorgânicos em Reservatórios Inconsolidados através da Simulação Numérica**. Macaé, RJ: UENF, 2003, 188 p.

FERNÁNDEZ, Z. H.; SANTOS, J. A.; AMARAL, R. S.; ALVAREZ, J. R. E.; FRANÇA, E. J.; SANTOS, J. M. N.; ROJAS, L. A. V. Multielemental Analyses of Geological Materials Using EDXRF. **International Nuclear Atlantic Conference**, Belo Horizonte, MG, out. 12 p.

FROTA, T. M. P. **Incrustação em um Poço Produtor de Petróleo e Gás Natural: Um Estudo de Caso**. Natal: UFRN, 2009, 96 p.

FUTALAN, C.M.; KAN, C.; DALIDA, M. L.; HSIEN, K.; PASCUA, C.; WAN, M. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 528-536, 2011.

GACHHI, D. B.; HUNGUND, B. S. Two-phase Extraction, Characterization, and Biological Evaluation of Chitin and Chitosan from *Rhizopus oryzae*. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 8, n. 11, p. 116 – 122, nov. 2018.

GARCIA, J. P. C. **Análise de Incrustações por Técnicas Atômicas/Nucleares**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010, 128 p.

GAZINEU, M. H. P. **Teores de Radionuclídeos em Processos de Extração e de Produção de Petróleo no Nordeste do Brasil**. Recife: UFPE, 2005, 163 p.

GONZÁLEZ, P. A.; JUSTO, J. A. Z.; LÓPEZ, A. S.; MARTÍNEZ, G. R. V.; LÓPEZ, J. A. B.; DIOSDADO, A. M.; HERNÁNDEZ, M. I. Gold Nanoparticles with Chitosan, N-acetylated Chitosan, and Chitosan Oligosaccharide as DNA Carriers. **Nanoscale Research Letters**, v. 14, p. 258, 2019.

HEATON, L.; FULLEN, M. A.; BHATTACHARYYA, R. Critical Analysis of the van Bemmelen Conversion Factor used to Convert Soil Organic Matter Data to Soil Organic Carbon Data: Comparative Analyses in a UK Loamy Sand Soil. **Espaço Aberto**, v. 6, n. 1, p. 35 – 44, 2016.

IBRAHIM, M.; OSMAN, O.; MAHMOUD, A. A. Spectroscopic Analyses of Cellulose and Chitosan: FTIR and Modeling Approach. **Journal of Computational and Theoretical Nanoscience**, v. 8, n. 1, p. 117 – 123, jan. 2011.

IAGUA. **La Tecnología Ice Pigging, Solución Eficaz para la Industria Petrolera**.

Newsletters iAgua. Disponível em: < <https://www.iagua.es/noticias/reino-unido/aqualogy/15/10/05/tecnologia-ice-pigging-solucion-eficaz-industria-petrolera> >. Acesso em: 30/11/2019.

IGLESIAS, R. B.; CORONILLA, R.; CONCHEIRO, A.; LORENZO, C. A. Preparation of chitosan beads by simultaneous cross-linking/insolubilisation in basic pH Rheological optimization and drug loading/release behavior. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 24, p. 77-84, nov. 2004, 2005.

ISO. International Organization for Standardization. **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison**. Geneva: ISO, N. 13528, 2015.

KAMAL, M. S.; HUSSEIN, I.; MAHMOUD, M.; SULTAN, A. S.; SAAD, M. A. S. Oilfield Scale Formation and Chemical Removal: A Review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 171, p. 127 – 139, jul. 2018.

KAYGUSUZ, H.; TORLAK, E.; EVINGÜR, G. A.; ÖZEN, I.; KLITZING, R.; ERIM, F. B. Antimicrobial Cerium Ion-Chitosan Crosslinked Alginate Biopolymer Films: A Novel and Potential Wound Dressing. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 1161 – 1165, jul. 2017.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 2000, 802 p.

KULKARNI, V. H.; KULKARNI, P. V.; KESHAVAYYA, J. Glutaraldehyde-Crosslinked Chitosan Beads for Controlled Release of Diclofenac Sodium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 1, p. 211 – 217, jan. 2007.

LANDSBERGER, S.; TAMALIS, D.; LEBLANC, C.; YOHO, M. D. Disequilibrium in the Uranium and Actinium Series in Oil Scale Samples. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 166, p. 126 – 129, jan. 2017.

LEVIN, J. **Estatística Aplicada a Ciências Humanas**. São Paulo: Harper & Row do Brasil Ltda, 1978, 310 p.

LIU, Y. Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects**, v. 274, p. 34 – 36, set. 2005, 2006.

MACEDO, R. G. M. A. **Avaliação da Carboximetilquitosana como Inibidor de Incrustação e Corrosão em Poços de Petróleo**. Natal: UFRN, 2016, 91 p.

MARQUES, J. O.; BELLATO, C. R., MILAGRES, J. L., PESSOA, K. D., ALVARENGA, E. S. Preparation and Evaluation of Chitosan Beads Immobilized with Iron(III) for the Removal of As(III) and As(V) from Water. **Sociedade Brasileira de Química**, v. 24, n. 1, p. 121 – 132, jan. 2013.

MELO, J. T. B. **Moluscos Terrestres *Littoraria angulifera* e *Melampus coffea* como Biomonitoradores da Qualidade Ambiental de Manguezais Pernambucanos**. Recife: UFPE, 2014, 79 p.

MENDES, B. A. O.; PONTES, F. V. M.; SOUZA, E. M. F.; FERREIRA F. N.; SILVA, L. I. D.; CARNEIRO M. C.; NETO, A. A.; MONTEIRO, M. I. C. Determinação de Elementos em Cinzas Volantes de Carvão Utilizando Digestão Assistida por Ultrassom e Quantificação por ICP-OES. **XXIII ENTMME**, Gramado, RS, out. 2009.

MENGER, R. K. **Síntese e Caracterização de Poli (Ácido Lático-co-Ácido Glutâmico) para Uso como Inibidor de Incrustações Inorgânicas**, Porto Alegre: UFRS, 2015, 55 p.

MIRANDA, M. V. F. E. S. **Estudo dos Níveis de Emissão de ²²²Rn Presentes nos Materiais Radioativos de Ocorrência Natural – NORM**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2009, 53 p.

MISHRA, S. P.; SARKAR, U.; TARAPHDER, S.; DATTA, S.; SWAIN, P.; SAIKHOM, R. PANDA, S.; LAISHRAM, M. Multivariate Statistical Data Analysis – Principal Component Analysis (PCA). **International Journal of Livestock Research**, v. 7, n. 5, p. 60 – 78, mai. 2017.

MIZERA, J.; MIZEROVÁ, G.; MACHOVIC, V.; BORECKÁ, L. Sorption of cesium, cobalt and europium on low-rank coal and chitosan. **Water Research**, v.41, p.620-626, 2007.

MODI, M. K.; PATTANAIK, P.; DASH, N.; SUBRAMANIAN, S. Sorption of Radionuclides. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research**, v. 34, n. 19, p. 122 – 130, out. 2015.

MONTEIRO, M. I. C.; ABDEL-REHIM. Previsão de Incrustações para Projetos de Recuperação Secundária de Petróleo por Injeção de Água. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v. 27, n. 4, p. 298 – 310, dez. 1984.

MORAES, L. M. B. **Utilização da Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) na Avaliação do Material Particulado em Suspensão na Cidade de Limeira – SP**. Piracicaba, SP: USP, 2009, 118 p.

MOREIRAS, C. I. P. **Análise de Incertezas em Ensaios de Qualidade**. Porto, Portugal: FCUP, 2005, 203 p.

MUNIZ, F. T. L.; MIRANDA, M. A. R.; SANTOS, C. M.; SASAKI, J. M. The Scherrer Equation and the Dynamical Theory of X-Ray Diffraction. **Acta Cryst**, v. A72, p. 385 – 390, Mar. 2016.

NAKANO, F. P. **Obtenção de microesferas quitosana/taninos extraídos da casca de *Eucalyptus urograndis* para utilização piloto na tratabilidade físico-química de água bruta com turbidez entre 100-110 NTU**. Lorena, SP: USP, 2016, 104 p.

NITSAE, M.; MADJID, A.; HAKIM, L.; SABARUDIN, A. Preparation of Chitosan Beads Using Tripolyphosphate and Ethylene Glycol Diglycidyl Ether as Crosslinker for Cr(VI) Adsorption. **Chemistry & Chemical Technology**, v. 10, n. 1, p. 105 – 113, dez. 2015, 2016.

ODA, H. T. Y.; HORITA, A. S.; YAMAURA, M. Cinética do Processo de Adsorção de Íons de Th na Quitosana Magnética. **INAC – International Nuclear Atlantic Conference**. Rio de Janeiro, set – out. 2009, 10 p.

OGP. **Guidelines for the Management of Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) in the oil & gas industry.** International Association of Oil & Gas Producers, 2008.

PAIVA, J. D. S.; SOUSA, E. E.; FARIAS, E. E. G.; CARMO, A. M.; SILVA FILHO, C. A.; DE FRANÇA, E. J. Applied Tools For Determining Low-Activity Radionuclides In Large Environmental Samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 306, p. 631– 636, 2015.

PETROBRAS. **Processamento Primário de Petróleo.** Universidade Petrobras. Disponível em: <<https://engenhariaquimica.files.wordpress.com/2010/04/apostila-ppp.pdf>>. Acesso em: 30/11/2019. Rio de Janeiro, mar. 2007, 53 p.

PDEP. **Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials (TENORM) Study Report.** Harrisburg: Pennsylvania Department of Environmental Protection, 2016.

POGGI, C. M. B. **Radionuclídeos em Incrustações Formadas por Caldeiras de Instalações Industriais de Pernambuco: Caracterização Química e Radiométrica.** Recife: UFPE, 2016, 128 p.

PRIBYL, D. W. A Critical Review of the Conventional SOC to SOM Conversion Factor. **Geoderma**, v. 146, p. 75 – 83, 2010.

RULAND, W. X-ray Determination of Crystallinity and Diffuse Disorder Scattering. **Acta Cryst**, v. 14, p. 1180 – 1185, jan. 1961.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. Análise Exploratória Aplicada a Espectros de Reflexão Total Atenuada no Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR) de Blendas de Biodiesel/Diesel. **Química Nova**, v. 37, n. 5, p. 810 – 815, abr. 2014.

SIGNINI, R.; CAMPANA S. P. Características e Propriedades de Quitosanas Purificadas nas Formas Neutra, Acetato e Cloridrato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, n. 2, p. 58 – 64, 2001.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU, J. S.; Métodos de Quantificação da Matéria Orgânica do Solo. **R. Un. Alfnas**, v. 5, p. 21 – 26, 1999.

SILVA, F. C. A.; BRADLEY, D. A.; REGAN, P. H.; ROZAILA, Z. SITI. Measurement of the Total Activity Concentrations of Libyan Oil Scale. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 137, p. 198 – 202, ago. 2017.

SILVA, R. C. **Nanocristais de Sulfeto de Zinco como Aditivo para o Poli(Cloreto de Vinila) Exposto à Irradiação Gama**. Recife: UFPE, 2016, 74 p.

SILVA, R. M. P.; BEDRIKOVETSKY, P. G. Previsão da perda da produtividade e de injetividade na Bacia de Campos devido à incrustação de sulfatos. **Boletim Técnico da Produção de Petróleo**, v. 2, n. 2, p. 341 – 271, dez. 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. United States of American: John Wiley & Sons, 2005, 502 p.

SINGH, G.; FARUK, A.; BEDI, P. M. S. Spectral Analysis of Drug Loaded Nanoparticles for Drug-Polymer Interactions. **Journal of Drug Delivery and Therapeutics**, v. 8, n. 6, p. 111 – 118, nov. 2018.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento Didático de Quimiometria para Análise Exploratória de Óleos Vegetais Comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise de Componentes Principais: Um Tutorial, Parte I. **Química Nova**, v. 35, n. 1, p. 223 – 229, jul. 2012.

STOPA, L. C. B. **Quitosana Magnética para Remoção de Urânio (VI)**. São Paulo: IPEN, USP, 2007, 85 p.

TAUHATA, L.; SALATI, I.; PRINZIO, R.; PRINZIO, A. **Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos**. Rio de Janeiro, IRD/CNEN, 2013, 354 p.

TAVARES, K. M.; PEREIRA, R. G. F. A.; NUNES, C. A.; PINHEIRO, A. C. M. Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise Sensorial Aplicada à Detecção de Adulteração de Café Torrado por Adição de Cascas de Café. **Química Nova**, v. 35, n. 6, p. 1164 – 1168, abr. 2012.

TOZETTO, A.; DEMIATE, I. M.; NAGATA, N. Análise Exploratória de Adoçantes de Mesa Via Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Análise por Componentes Principais (ACP). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 723 – 728, out – dez. 2007.

TURNER, J. E. **Atoms, Radiation, and Radiation Protection**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, 586 p.

UNSCEAR. Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation. **UNSCEAR Report to the General Assembly with Scientific Annexes**, 2016.

USEPA. **Technologically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Materials From Uranium Mining**. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, v. 1, 2008.

USEPA. **Radionuclides Notice of Data Availability Technical Support Document**.

USEPA: Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/2009_04_16_radionuclides_regulation_radionuclides_rulemaking_techsupportdoc.pdf>. Acesso em:

20/02/2020.

YUSOF, N. A. A.; ZAIN, N. M.; PAUZI, N. Synthesis of Chitosan/Zinc Oxide Nanoparticles Stabilized by Chitosan via Microwave Heating. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, v. 14, n. 2, p. 450 – 458, ago. 2019.

ZHU, A.; YUAN, L.; LU, Y. Synthesis and aggregation behavior of N-succinyl-o-carboxymethylchitosan in aqueous solutions. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, p. 1535 – 1541, ago. 2007.