

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PENAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS  
ENERGÉTICAS E NUCLEARES

ANDRESSA ARRUDA DE ARAÚJO

**DETERMINAÇÃO RADIOQUÍMICA DE  $^{210}\text{Pb}$  E  $^{226}\text{Ra}$  EM  
BORRAS E INCRUSTAÇÕES DE PETRÓLEO**

**RECIFE**

**2005**

ANDRESSA ARRUDA DE ARAÚJO

**DETERMINAÇÃO RADIOQUÍMICA DE  $^{210}\text{Pb}$  E  $^{226}\text{Ra}$  EM  
BORRAS E INCRUSTAÇÕES DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, da Universidade Federal de Pernambuco, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de Concentração: Aplicação de Radioisótopos.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

Co-Orientadora: Profª. Dra. Eliane Valentim Honorato

RECIFE

2005

**A663d**

**Araújo, Andressa Arruda de**

Determinação radioquímica de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  em borras e incrustações de petróleo / Andressa Arruda de Araújo. – Recife: O Autor, 2005.

61 f.; il. color., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares - PROTEN, 2005.

Inclui referências bibliográficas.

**1. Energia Nuclear. 2. Determinação radioquímica de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$ . 3. Petróleo – Borras e Incrustações. I. Título.**

**621.4837 CDD (22.ed.)**

**UFPE/BCTG/2007-35**

# Determinação Radioquímica de $^{210}\text{Pb}$ e $^{226}\text{Ra}$ em Borrás e Incrustações de Petróleo

ANDRESSA ARRUDA E ARAÚJO

APROVADA EM: 14.12.05

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato

COMISSÃO EXAMINADORA:



Prof. Dr. Ricardo de Andrade Lima - Centro Regional de Ciências Nucleares/CNEN



Profa. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu - UNICAP



Prof. Dr. Frederico Antonio Genezini - Centro Regional de Ciências Nucleares/CNEN

Visto e permitida a impressão



Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela saúde, sabedoria e conhecimento, requisitos para mais uma conquista.

Aos meus pais Antonio e Risalva, pelo amor, carinho e educação. Obrigada.

Aos meus irmãos: Aline, Amanda, Ara e Toninho, pelo incentivo e carinho.

Ao meu marido Marcelo, pelo apoio, paciência, compreensão e pelos períodos de ausência necessários durante a realização deste trabalho. Obrigada.

Aos meus familiares, pelo estímulo oferecido.

Ao Dr. Clovis Abrahão Hazin e à Dra. Eliane Valentim Honorato, pelo apoio, amizade e orientação deste trabalho e pelo tempo disponibilizado na pesquisa e aprimoramento técnico científico.

Ao Dr. José Marcos de Oliveira Godoy, IRD/CNEN, pelo conhecimento transmitido e valiosas sugestões, pela atenção e amizade.

Ao Grupo de Radioatividade Ambiental (GRA) DEN/UFPE e ao Serviço de Análises Radiométricas (SEARA) CRCN/CNEN: Yana Brandão, Patrícia Brandão, Maria Helena Gazineu, João Antonio Filho, José Carlos e Roberto, pela amizade e ajuda durante a execução deste trabalho.

À Universidade Federal de Pernambuco, especialmente ao Departamento de Energia Nuclear, pela oportunidade, pelo ensinamento técnico científico ministrado, essencial para a realização deste trabalho.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela concessão de bolsa de estudos.

Aos professores: Carlos A. Brayner de Oliveira Lira (DEN/UFPE), Frederico A. Genezini (CRCN/CNEN), João Antonio Filho (DEN/UFPE), Maria Helena P. Gazineu (UNICAP) e Ricardo de Andrade Lima (CRCN/CNEN), pelas participações nas bancas examinadoras (seminário e defesa), pelas sugestões tão significativas para a edição deste trabalho.

Aos amigos, colegas, professores e funcionários do DEN e do CRCN, que com simples palavras e gestos de amizade, contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

## RESUMO

A extração e produção de petróleo, tanto em terra firme como em alto mar, pode gerar rejeitos de diferentes tipos, tais como borras, que se depositam nos separadores água/óleo, válvulas e tanques de armazenamento e incrustações, que se formam na superfície interna dos dutos e equipamentos. Análises já realizadas por espectrometria gama em amostras de rejeitos de petróleo indicaram a existência de altas concentrações de isótopos de rádio nas matrizes supracitadas. No entanto, a baixa energia da radiação gama emitida por alguns radionuclídeos da série do  $^{238}\text{U}$ , como o  $^{210}\text{Pb}$ , dificulta a sua determinação por essa técnica. Assim, existe a necessidade de se testar técnicas alternativas para determinação deste e de outros radionuclídeos presentes nos rejeitos. Este trabalho, portanto, enfoca a determinação radioquímica das concentrações de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  em amostras de borras e incrustações provenientes das estações coletoras de óleo da UNSEAL, unidade da PETROBRAS responsável pela exploração e produção de petróleo em Sergipe e Alagoas. As amostras de borras e incrustações passaram por um processo preliminar de extração do óleo presente, a fim de se obter a fase sólida, que concentra a maior fração da radioatividade. Após a retirada do óleo, realizou-se a abertura das amostras utilizando fusão alcalina como opção para dissolução. Por fim, foram determinadas as concentrações de atividade para as amostras de borras e incrustações, utilizando um método radioquímico alternativo, que é baseado na troca iônica. O teor de radioatividade encontrado para o  $^{210}\text{Pb}$  variou entre 1,14 e 507,3 kBq kg<sup>-1</sup>. Para o  $^{226}\text{Ra}$ , por outro lado, foram encontrados valores mais elevados, variando entre 4,36 e 3.445 kBq kg<sup>-1</sup>. Os resultados para o  $^{226}\text{Ra}$  foram comparados aos encontrados em análises realizadas para as mesmas amostras de borras e incrustações, utilizando espectrometria de raios gama. Os resultados da comparação confirmam a eficiência da metodologia utilizada neste trabalho, de determinação radioquímica por meio de troca iônica.

## ABSTRACT

The oil extraction and production, both onshore and offshore, can generate different types of residues, such as sludge, that is deposited in the water/oil separators, valves and storage tanks and scales, which form in the inner surface of ducts and equipment. Analyses already carried out through gamma spectrometry indicated the existence of high radioisotope concentration. No entanto, a baixa energia da radiação gama emitida por alguns radionuclídeos da série do  $^{238}\text{U}$ , como o  $^{210}\text{Pb}$ , dificulta a sua determinação por essa técnica. However, radionuclides emitting low-energy gamma-rays, such as  $^{210}\text{Pb}$ , are hardly detected by that technique. Consequently, there is a need to test alternative techniques to determine this and other radionuclides from the  $^{238}\text{U}$  series. This work, therefore, focuses on the radiochemical determination of the concentration of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in samples of sludge and scale from the oil processing stations of the UN-SEAL, a PETROBRAS unit responsible for the exploration and production of petroleum in Sergipe and Alagoas. The sludge and scale samples went through a preliminary process of extraction of oil, in order to separate the solid phase, where the largest fraction of the radioactivity is concentrated. After oil removal, the samples were digested using alkaline fusion as an option for dissolution. Finally, their activity concentration was determined for the samples of sludge and scales, using an alternative radiochemical method, which is based on ionic exchange. The activity concentration found for  $^{210}\text{Pb}$  varied from 1,14 to 507,3 kBq kg<sup>-1</sup>. The values for  $^{226}\text{Ra}$  were higher, varying from 4,36 to 3.445 kBq kg<sup>-1</sup>. The results for  $^{226}\text{Ra}$  were then compared with the ones found for the same samples of sludge and scales, using gamma spectrometry. The results of the comparison confirm the efficiency of the methodology used in this work, that is, radiochemical determination by means of ionic exchange.

Key words: petroleum, residues, sludge, scale, Ra-226, Pb-210

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Unidade de bombeio “onshore” .....	15
Figura 2: Plataforma para extração “offshore” .....	15
Figura 3: Série de decaimento do $^{238}\text{U}$ .....	18
Figura 4: Série de decaimento do $^{232}\text{Th}$ .....	18
Figura 5: Série de decaimento do $^{235}\text{U}$ .....	19
Figura 6: Tambores de armazenamento de rejeitos .....	22
Figura 7: Tubulações com incrustações radioativas estocadas nos pátios da indústria do petróleo .....	22
Figura 8: Movimento da linha de contato óleo/água .....	25
Figura 9: Componentes do processo produtivo (Silva, 1998) .....	26
Figura 10: Tubulações usadas na exploração marítima de petróleo, já em estado avançado de incrustação (REQARJ, 1997) .....	27
Figura 11: Formação de incrustações no interior da tubulação de água produzida.....	27
Figura 12: Extrator líquido-sólido tipo Soxhlet.....	29
Figura 13: Coluna de vidro de troca iônica .....	32
Figura 14: Sistema de emanção e célula de cintilação de Lucas .....	36
Figura 15: Célula de cintilação de Lucas.....	36
Figura 16: Unidade da Petrobras escolhida para coleta de amostras.....	37
Figura 17: Procedimento para extração do óleo presente nas borras e incrustações.....	39
Figura 18: Microondas utilizado para digestão de amostras .....	40
Figura 19: Cadinhos de platina usados na fusão alcalina .....	41
Figura 20: Teor de óleo extraído das amostras de borras e incrustações .....	45
Figura 21 (a-b): Amostras de borras (a) e incrustações (b) .....	46
Figura 22: Composição química percentual média das borras (Gazineu, et al., 2005) .....	47
Figura 23: Composição química percentual média das incrustações (Gazineu et al., 2005) .....	47
Figura 24: Concentração de atividade de $^{210}\text{Pb}$ para as amostras de borras e incrustações. 50	
Figura 25: Concentração de atividade de $^{226}\text{Ra}$ para as amostras de borra e incrustações.. 51	
Figura 26: Resultados dos teores de $^{226}\text{Ra}$ determinados pelo método emanção de $^{222}\text{Rn}$ e por espectrometria gama.....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais formas de ocorrência de TENORM na produção de óleo e gás. ....	20
Tabela 2: Locais de coleta de amostras. ....	38
Tabela 3: Concentrações de atividade das amostras de borras (kBq kg <sup>-1</sup> ). ....	49
Tabela 4: Concentrações de atividade das amostras de incrustações (kBq kg <sup>-1</sup> ).....	49
Tabela 5: Concentrações de atividade de <sup>226</sup> Ra (kBq kg <sup>-1</sup> ) determinadas por espectrometria gama e por emissão do <sup>222</sup> Rn.....	53

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 O Petróleo.....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Radioatividade Natural.....</b>	<b>16</b>
2.2.1 Ocorrência de radionuclídeos naturais na indústria do petróleo.....	19
2.2.2 Exposição aos radionuclídeos das séries do $^{238}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}$ na indústria do petróleo ....	21
<b>2.3 Água de Produção.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4 Métodos para Determinação dos Teores de <math>^{210}\text{Pb}</math> e <math>^{226}\text{Ra}</math> em Amostras de Borrás e Incrustações.....</b>	<b>28</b>
2.4.1 Extração Sólido-Líquido .....	28
2.4.2 Separação por Troca Iônica .....	30
2.4.3 Determinações Radioanalíticas .....	32
2.4.3.1 <i>Determinação do Chumbo</i> .....	32
2.4.3.2 <i>Determinação do Rádio</i> .....	34
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>37</b>
<b>3.1 Local de Estudo.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2 Pré-tratamento das Amostras.....</b>	<b>39</b>
3.2.1 Separação Óleo-Sedimento.....	39
3.2.2 Dissolução das Amostras de Borrás e Incrustações.....	40
<b>3.3 Determinação das Concentrações de Atividade de <math>^{210}\text{Pb}</math>.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4 Determinação das Concentrações de Atividade de <math>^{226}\text{Ra}</math>.....</b>	<b>43</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>4.1 Extração de Óleo das Amostras de Borrás e Incrustações .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2 Dissolução das Amostras de Borrás e Incrustações.....</b>	<b>47</b>
<b>4.3 Concentrações de Atividade de <math>^{210}\text{Pb}</math> e <math>^{226}\text{Ra}</math> nas Amostras de Borrás e Incrustações.....</b>	<b>48</b>
4.3.1 Determinação das Concentrações de Atividade de $^{210}\text{Pb}$ pelo Método Simultâneo para Pb e Ra.....	48

4.3.2 Determinação das Concentrações de Atividade de $^{210}\text{Pb}$ , utilizando uma Resina de Troca Iônica.....	48
4.3.3 Comparação das Concentrações de Atividades de $^{226}\text{Ra}$ Obtidas pela Técnica de Emissão e Espectrometria gama.....	51
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>56</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de radioatividade natural em reservatórios de óleo e gás é um fato mundialmente conhecido (GRAY, 1993). A extração dos hidrocarbonetos do petróleo é geralmente acompanhada de água e sedimentos, os quais trazem para a superfície alguns dos radionuclídeos das séries do urânio e do tório presentes nas camadas da crosta terrestre. Como consequência, pode haver a formação de incrustações nas paredes de dutos ou equipamentos e a deposição de borras em tanques de armazenamento, acarretando a redução gradativa da produção de petróleo. A ocorrência desse fenômeno em instalações de extração e produção de petróleo é bastante comum, sendo mais acentuada em poços maduros, devido a maior quantidade de água que acompanha o óleo extraído (SMITH, 1985).

TENORM – Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials<sup>1</sup> podem ser formados quando matérias primas, contendo NORM - Naturally Occurring Radioactive Materials<sup>2</sup>, passam por processos industriais, que concentram radionuclídeos em rejeitos ou em subprodutos (GODOY e CRUZ, 2003). Na indústria do petróleo os TENORM podem ocorrer na forma de borras ou incrustações facilmente removíveis, ou como incrustações muito duras e insolúveis em ácido e de difícil remoção (MATTA, 2001).

Os depósitos de borras consistem no acúmulo de hidrocarbonetos pesados e sedimentos que são trazidos à superfície durante o processo de extração de óleo. As incrustações formadas no interior dos dutos são constituídas basicamente de precipitados de Sr/BaSO<sub>4</sub> e de CaCO<sub>3</sub> (TESTA et al., 1994), sendo responsáveis pela redução gradativa da produção de petróleo. A formação de incrustações ocorre quando bário, estrôncio e cálcio são co-precipitados na forma de sulfatos insolúveis, de silicatos solúveis ou de

---

1 - Materiais Radioativos de Ocorrência Natural Aumentados Tecnicamente

2 - Materiais Radioativos de Ocorrência Natural

carbonatos (SMITH et al., 1998). Estes rejeitos<sup>3</sup> contaminam os equipamentos e podem expor os trabalhadores<sup>4</sup> a concentrações perigosas (GRAY, 1993), tanto pela exposição externa de operários que permanecem longo tempo próximo a certas áreas da instalação, como por radiocontaminação interna da equipe responsável pela remoção mecânica e deposição dos rejeitos (TESTA et al., 1994). Os danos ao meio ambiente, em consequência da produção de rejeitos, também são motivo de preocupação.

Os radionuclídeos mais importantes presentes em borras e incrustações são  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ , pertencentes às séries radioativas naturais do urânio e do tório, respectivamente. O rádio tem papel fundamental na formação das incrustações radioativas, onde ele é incorporado ao precipitar com sais de bário, estrôncio e cálcio (TESTA et al., 1994). Outro radionuclídeo de interesse é o  $^{210}\text{Pb}$ , o qual aparece em maiores concentrações em instalações de produção de gás. No Brasil existem poucos dados sobre a presença de radionuclídeos em rejeitos de petróleo. Matta (2001) realizou os primeiros estudos no país, abrangendo plataformas de petróleo localizadas na Bacia de Campos, Rio de Janeiro, onde foram encontrados elevados teores de radioatividade.

Análises já realizadas por espectrometria gama em amostras de rejeitos de petróleo, indicaram a existência de altas concentrações de isótopos de rádio nas matrizes supracitadas. No entanto, a baixa energia da radiação gama emitida por alguns radionuclídeos da série do  $^{238}\text{U}$ , como o  $^{210}\text{Pb}$ , dificulta a sua determinação por essa técnica. Assim, existe a necessidade de se testar técnicas alternativas para determinação deste e de outros radionuclídeos presentes nos rejeitos.

Este trabalho, portanto, enfoca uma metodologia radioquímica alternativa para determinação das concentrações de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  em amostras de borras e incrustações. Para a realização do trabalho foi necessário, como etapa preliminar, implantar no

---

3 - **Rejeito Radioativo** ou simplesmente **Rejeito** – qualquer material resultante de atividades humanas que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção, estabelecidos pela CNEN, para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista.

4 - **Trabalhador sujeito a radiações** ou simplesmente **Trabalhador** – pessoa que, em decorrência do seu trabalho a serviço da instalação, possa receber, por um ano, doses superiores aos limites primários para indivíduos do público, estabelecidos na Norma CNEN NN-3.01.

DEN/UFPE e no Serviço de Análises Radiométricas (SEARA) do Centro Regional de Ciências Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear (CRCN/CNEN) as técnicas de pré-tratamento das amostras de borras e incrustações e as metodologias para as determinações de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  nas matrizes citadas, o que resultou em um benefício para os laboratórios, por serem estas técnicas de extrema importância para a execução de outras análises ambientais. O estudo de metodologias alternativas de pré-tratamento se justifica pela impossibilidade de se utilizar técnicas convencionais de abertura de amostras, devido à baixa solubilidade de borras e incrustações, que são ricas em sulfato de bário.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 O Petróleo

O petróleo é considerado uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil e é matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica. Segundo os geólogos, sua formação é o resultado da ação da própria natureza, que transformou em óleo e gás o material orgânico de restos de animais e de vegetais depositados há milhões de anos no fundo de antigos mares e lagos. Com o passar do tempo, várias camadas foram depositadas sobre esses restos de animais e vegetais. A ação do calor e da pressão, causados por essas novas camadas, transformou a matéria orgânica em massas homogêneas e viscosas, de coloração negra, denominadas jazidas de petróleo cru. Sendo assim, o petróleo não é encontrado em qualquer lugar, mas apenas onde ocorreu esse acúmulo de material orgânico, nas chamadas bacias sedimentares<sup>5</sup> (PETROBRAS, 2002).

O petróleo consiste de uma mistura complexa de hidrocarbonetos que, associada a pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre e oxigênio, se encontra sob forma gasosa, líquida ou pastosa, localizado nos poros das rochas, chamadas de rochas reservatórios, cuja permeabilidade permite a sua extração. Permeabilidade e porosidade são duas propriedades características de rochas sedimentares, motivo pelo qual as bacias sedimentares são os principais locais de ocorrência. Os lençóis petrolíferos ocorrem em cavidades que podem atingir até 7.000 m de profundidade, no continente ou em plataformas submarinas (USP, 2003).

Existem dois tipos de bacias petrolíferas:

“*onshore*” - Ocorrem quando as bacias estão localizadas em terra firme, sendo originadas de antigas bacias sedimentares marinhas (Fig. 1);

“*offshore*” - Ocorrem quando as bacias estão na plataforma continental ou ao longo da margem continental (Fig. 2).

---

5 - **Bacias Sedimentares** - São depressões relativas, preenchidas por detritos ou sedimentos de áreas próximas. Este processo se deu nas eras Paleozóica, Mesozóica e Cenozóica, contudo ainda ocorrem nos dias atuais. Associam-se à presença de petróleo, carvão, xisto e gás natural (AMBIENTE, 2004).

A maioria das bacias petrolíferas brasileiras é do tipo “*offshore*”. A exploração de petróleo “*onshore*” é muito reduzida no Brasil, devido ao baixo potencial das bacias em terra firme (STRAPASSON, 2002).



Figura 1: Unidade de bombeio “onshore”.



Figura 2: Plataforma para extração “offshore”.

Junto com a extração de petróleo ocorre a produção de água, cuja quantidade depende da composição nas rochas reservatórios e dos mecanismos naturais ou artificiais de produção. A água presente no reservatório, chamada de água de formação, é identificada por sua salinidade e composição de seus sais, normalmente sais de magnésio e estrôncio (AMBIENTE, 2004). Nos depósitos petrolíferos, essa água salgada e uma mistura de gases são responsáveis pela pressão que provoca a ascensão do petróleo através de poços perfurados.

O sistema de extração de petróleo varia de acordo com a quantidade de gás acumulada na jazida. Se a quantidade de gás for grande o suficiente, sua pressão pode, por si só, expulsar o óleo, bastando uma tubulação que comunique o poço com o exterior. Entretanto, se a pressão natural for fraca ou nula, será necessário injetar água para extrair o petróleo por bombeamento (USP, 2003).

## **2.2 Radioatividade Natural**

A radioatividade existe desde a formação de nosso planeta, podendo ser encontrada em quase em todos os lugares: no ar e na terra, nas rochas e na água, nas plantas e vegetais. Essa radioatividade pode ser detectada no corpo humano, assim como em todos os organismos vivos. Nas rochas e solo são encontrados vários elementos radioativos tais como  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ , dentre outros.

A exposição a algum tipo de radiação é inevitável, devido às fontes naturais presentes no meio ambiente. Para a maioria da população, a exposição à radiação natural excede aquela vinda das fontes artificiais. Enquanto a dose efetiva média individual em termos mundiais é de 2,4 mSv devido à radiação natural, 0,4 mSv provêm de exposições médicas e apenas 0,2  $\mu\text{Sv}$  são derivados da produção de energia em centrais nucleares (UNSCEAR, 2000).

São três as famílias dos elementos radioativos naturais existentes na natureza: a série do urânio, a série do actínio e a série do tório que, em consequência de transformações radioativas, originam aproximadamente 40 radionuclídeos.

A cadeia do  $^{238}\text{U}$  (Fig. 3), identificada como a série  $(4n + 2)$ , origina-se de uma série de decaimentos, sendo oito decaimentos  $\alpha$  e seis decaimentos  $\beta$ , desde o  $^{238}\text{U}$  até chegar a um isótopo estável, neste caso o  $^{206}\text{Pb}$ . O sexto elemento da série é o  $^{226}\text{Ra}$ , com meia-vida de 1.600 anos e que decai para o gás nobre  $^{222}\text{Rn}$ . O  $^{210}\text{Pb}$ , o décimo segundo elemento da série, é um emissor  $\beta$  com meia-vida de 22,3 anos.

A família radioativa do tório (série  $4n$ ) é iniciada pelo  $^{232}\text{Th}$ , único isótopo de meia-vida longa dessa cadeia de decaimento (Fig. 4). O terceiro e o quarto elementos da série são o  $^{228}\text{Ac}$  ( $t_{1/2} = 6,13$  h) e o  $^{228}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 1,9$  a). O último elemento da série é o isótopo estável  $^{208}\text{Pb}$ . O  $^{228}\text{Ra}$ , um dos elementos presentes neste tipo de matriz, é o segundo elemento da série, tendo uma meia-vida de 5,75 anos.

A série do actínio (série  $4n + 3$ ) é encabeçada pelo  $^{235}\text{U}$  (Fig. 5). A importância relativa dos radionuclídeos desta série é pequena, tendo em vista que a abundância isotópica do  $^{235}\text{U}$  no urânio natural é de apenas 0,7%.

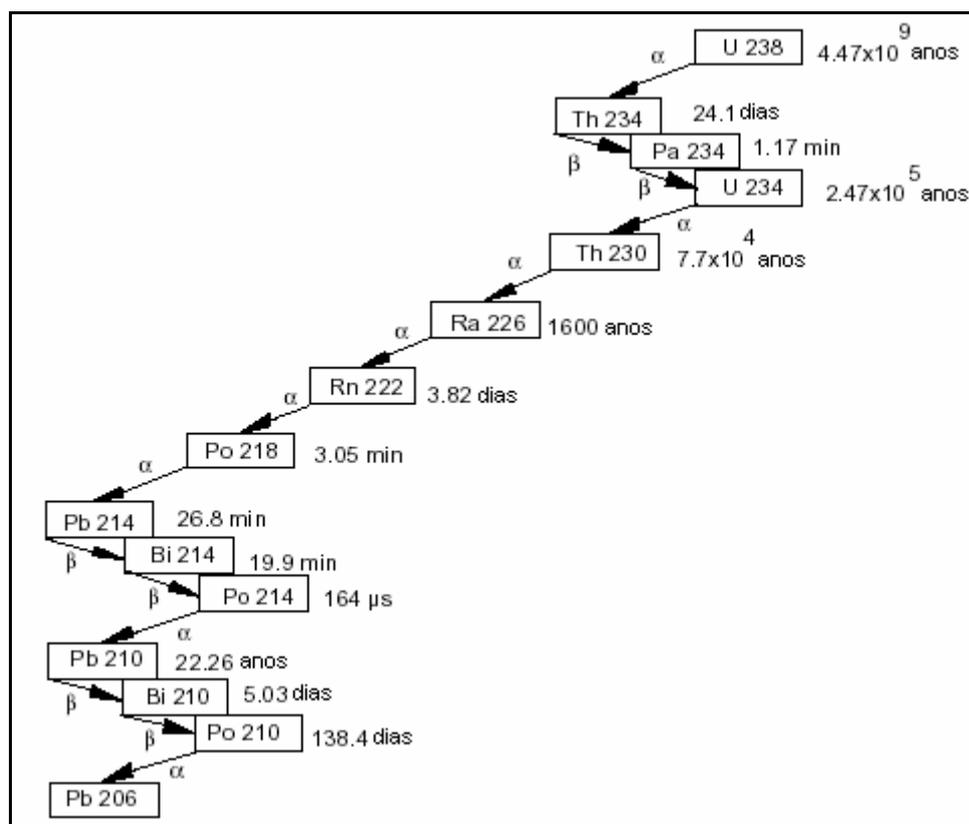


Figura 3: Série de decaimento do  $^{238}\text{U}$ .

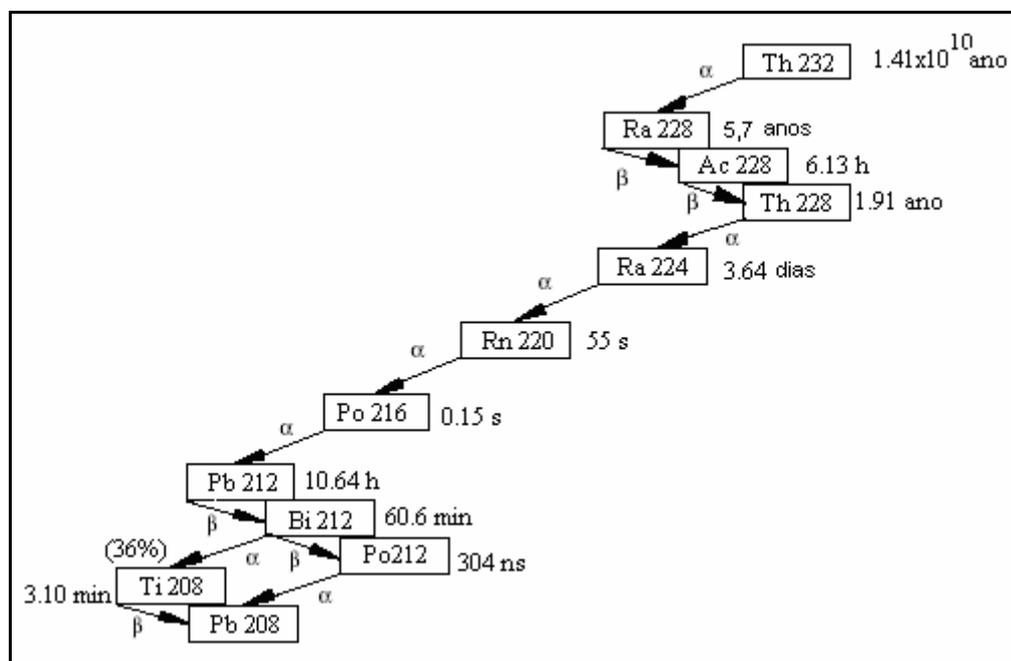


Figura 4: Série de decaimento do  $^{232}\text{Th}$ .

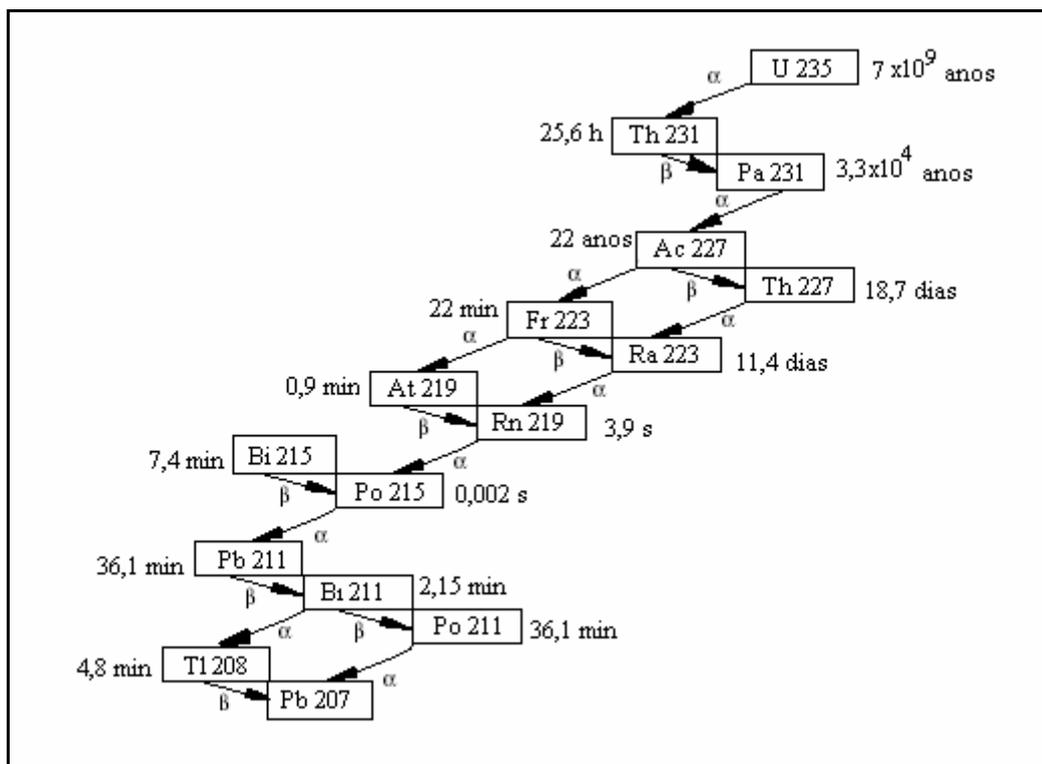


Figura 5: Série de decaimento do  $^{235}\text{U}$ .

### 2.2.1 Ocorrência de radionuclídeos naturais na indústria do petróleo

Materiais radioativos de ocorrência natural (NORM) estão difundidos no meio ambiente, estando presentes em certas matérias primas utilizadas na indústria de transformação (Tab. 1). Em alguns casos, processos industriais podem levar ao aumento dos níveis de radioatividade tanto nos produtos quanto nos subprodutos, gerando os materiais chamados de TENORM (MATTA et al., 2001).

Os resíduos de NORM alterados por atividades humanas geram preocupações e merecida atenção de pesquisadores, agentes reguladores e da sociedade como um todo. Para tais preocupações citamos algumas razões (FERNANDES, 2004):

- existência de grandes quantidades de rejeitos/resíduos contendo TENORM;

- perigos potenciais de longo prazo resultando do fato que os TENORM são compostos de radionuclídeos de meia-vida longa;
- maior probabilidade de que indivíduos do público venham estar expostos a estas fontes de radiação, quando comparada com aquela oriunda, por exemplo, do ciclo nuclear.

Tabela 1: Principais formas de ocorrência de TENORM na produção de óleo e gás.

Tipo	Radionuclídeos	Ocorrência
Incrustações	$^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ e descendentes	Partes úmidas das instalações de produção
Borras	$^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ e descendentes	Separadores, válvulas e tanques
Incrustações de Pb	$^{210}\text{Pb}$ e descendentes	Instalações de produção de gás
Gás Natural	$^{222}\text{Rn}$ , $^{210}\text{Pb}$ e $^{210}\text{Po}$	Sistema de tratamento e transporte de gás
Água Produzida	$^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ e $^{210}\text{Pb}$	Em cada unidade de produção

Os isótopos  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ , bem como seus produtos de decaimento, estão presentes em variadas concentrações em formações subterrâneas das quais o óleo é extraído. Tanto  $^{238}\text{U}$  como  $^{232}\text{Th}$  são relativamente insolúveis e permanecem no reservatório; entretanto, alguns produtos de decaimento podem ser mobilizados para a fase líquida da formação. O principal radionuclídeo de importância radiológica é o  $^{226}\text{Ra}$ , que resulta do decaimento do  $^{238}\text{U}$ . Outros radionuclídeos de interesse incluem o  $^{228}\text{Ra}$  (do decaimento do  $^{232}\text{Th}$ ), o  $^{222}\text{Rn}$  (produto do decaimento do  $^{226}\text{Ra}$ ) e o  $^{210}\text{Pb}$  (descendente do  $^{222}\text{Rn}$ ) (SMITH et al., 1998).

Estudos realizados por HEATON e LAMBLEY (1995) em campos de óleo e gás do Mar Norte apresentaram concentrações de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  variando entre 4,3 e 658 kBq kg<sup>-1</sup> e 3,9 e 12 kBq kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Matta (2001), por outro lado, obteve

concentrações de atividade para o  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$  variando entre 0,15 e 340 kBq kg<sup>-1</sup> e 0,05 e 285 kBq kg<sup>-1</sup>, respectivamente, em estudos realizados na Bacia de Campos, no Rio de Janeiro.

### 2.2.2 Exposição aos radionuclídeos das séries do $^{238}\text{U}$ e $^{232}\text{Th}$ na indústria do petróleo

A exposição ocupacional na indústria de extração de óleo e gás está relacionada com:

- a) exposição externa – exposição durante a produção devido ao acúmulo de radionuclídeos emissores gama em diferentes partes do processo;
- b) exposição interna – inalação ou ingestão de radionuclídeos em decorrência de: operações de manutenção de equipamentos, transporte de rejeitos e equipamentos contaminados, descontaminação de equipamentos e processamento de rejeitos.

No Brasil, existem poucas informações sobre o risco ocupacional dos trabalhadores das instalações de E & P de petróleo expostos a radionuclídeos que se acumulam ou são liberados como rejeitos na limpeza de dutos, bombas e outros equipamentos. Sabe-se que, apesar do número de trabalhadores ser bastante significativo, apenas uma fração desses indivíduos tem algum tipo de envolvimento com o manuseio de incrustações e borras.

Grandes quantidades de rejeitos de borras e incrustações ricas em TENORM estão sendo estocadas em depósitos e pátios das unidades de E & P de petróleo à espera da definição de requisitos regulatórios (FERNANDES, 2004). As borras são estocadas em tambores (Fig. 6), enquanto que os dutos contaminados com incrustações radioativas são armazenados em pilhas (Fig. 7), em locais reservados para armazenamento.

Até o presente, não há nas unidades da Petrobrás, uma cultura relacionada ao gerenciamento de rejeitos radioativos. Nas operações de limpeza dos separadores água-óleo, válvulas e demais equipamentos, ocorre o acúmulo de material contendo rádio com outros materiais não contaminados. Assim sendo, há necessidade da implantação de procedimentos operacionais objetivando a segregação “in situ” dos materiais radioativos

resultantes destas operações, evitando com isso um aumento indevido de material estocado como rejeito radioativo.



Figura 6: Tambores de armazenamento de rejeitos.



Figura 7: Tubulações com incrustações radioativas estocadas nos pátios da indústria do petróleo.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) é o órgão federal responsável pelo licenciamento e fiscalização das instalações nucleares e radiativas brasileiras. A Norma CNEN-NN-3.01 (CNEN, 2005) estabelece as Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica, abrangendo os princípios, limites, obrigações e controles básicos para a proteção do homem e do seu meio ambiente contra possíveis efeitos indevidos causados pela radiação ionizante. Enquanto isso, a Norma CNEN-NE-6.02 (CNEN, 1998) estabelece o processo relativo ao licenciamento de instalações radiativas no tocante às atividades relacionadas com a localização, construção, operação e modificações de Instalações Radiativas. Já a Norma CNEN-NE-6.05 (CNEN, 1985) estabelece critérios gerais e requisitos básicos relativos à gerência de rejeitos radioativos<sup>6</sup> em instalações radiativas. Até janeiro de 2005 a CNEN não possuía legislação específica para a indústria de petróleo no que se refere a TENORM. Neste mesmo ano foi publicada uma regulamentação, a POSIÇÃO REGULATÓRIA-6.02/002 (CNEN, 2005) para as “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”. Este documento remete ao capítulo 4 da Norma CNEN-NE-6.02 (CNEN, 1998). Caso a instalação venha a ser enquadrada como Instalação Radioativa, serão aplicadas todas as prerrogativas de controle regulatório, no tocante a:

- a) proteção radiológica;
- b) transporte de material radioativo;
- c) gerência de rejeitos radioativos;
- d) liberação de materiais;
- e) deposição de rejeitos radioativos;
- f) controle de efluentes.

Neste caso, a instalação também estará sujeita às demais normas aplicáveis da CNEN (CNEN, 2005).

---

6 - **Gerência de Rejeitos Radioativos** ou simplesmente **Gerência de Rejeitos** - conjunto de atividades administrativas e técnicas envolvidas na coleta, segregação, manuseio, tratamento, acondicionamento, transporte, armazenamento, controle e deposição de resíduos e rejeitos radioativos (CNEN-NE-6.05, 1985).

### 2.3 Água de Produção

Nos campos petrolíferos formados por rochas sedimentares ricas em gás e óleo, existe também água salgada, que é chamada de “água de formação”. Durante o processo de extração e produção do petróleo (E & P) parte da água de formação é extraída junto com o petróleo; essa água contém radionuclídeos naturais, entre eles o rádio, o qual foi lixiviado das rochas. A mistura da água de formação com água de injeção, que pode estar sendo utilizada em processo de recuperação secundária, gera o que se denomina *água de produção*. Esta água de produção pode conter óleo, sais, compostos químicos, sólidos, metais e por algumas vezes alguma radioatividade, comprometendo certas operações em refinarias, além de representar volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e gerar problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos (RAMALHO, 2000). Uma instalação de produção gera sempre água produzida, efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo (Silva, 1998).

A injeção de água é o método de recuperação mais utilizado na indústria do petróleo, principalmente em campos maduros; ao ser comprimida no horizonte produtor através de poços injetores, ela tende a aumentar ou manter a produção de uma determinada zona (VEGUERIA et al., 2002a). Esse objetivo é atingido por meio da manutenção da pressão ou por deslocamento do petróleo, na direção dos poços produtores. A água de injeção pode ser proveniente do mar, de águas de superfície, de aquíferos rasos e da própria água produzida juntamente com o petróleo (SILVA, 1998).

A produção de petróleo e de água ocorre quando poços de petróleo alcançam a rocha reservatório portadora de óleo. Em virtude do processo de extração, pode ocorrer o movimento da linha de contato óleo/água (O/A) inicialmente existente no reservatório fazendo com que a água alcance os poços produtores (Fig. 8) (SILVA, 1998).

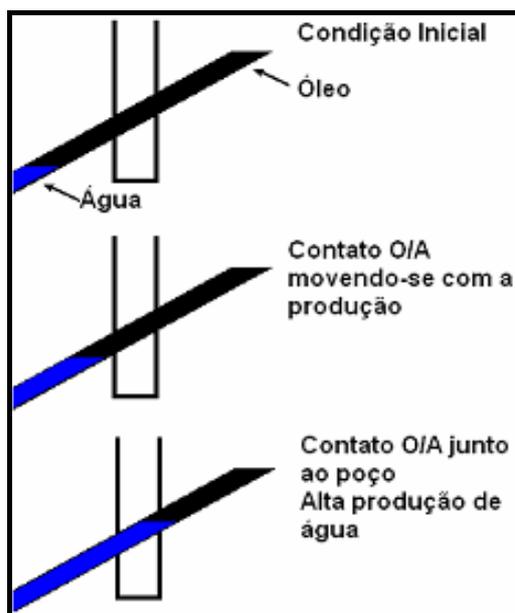


Figura 8: Movimento da linha de contato óleo/água.

Em poços maduros, onde a pressão é insuficiente para fazer o petróleo jorrar de forma espontânea, deve-se injetar água para aumentar a pressão e, conseqüentemente, a produção de petróleo. A água injetada, muitas vezes é rica em íons sulfato que, em contato com os íons de bário, estrôncio e rádio presentes na água de formação, formam precipitados de baixa solubilidade (MATTA et al., 2002; VEGUERIA et al., 2002b). Na produção em terra, normalmente a própria água produzida é novamente injetada nos poços (Fig. 9); estas águas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ...) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ...), sendo estes íons responsáveis pelo potencial de formação de incrustações destas águas (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000). Na produção “offshore”, a própria água do mar é injetada para aumentar a extração de óleo.

Os radionuclídeos encontrados nas águas produzidas em campos de petróleo estão associados às ocorrências naturais de materiais radioativos, tais como,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{228}\text{Ra}$ . Em presença dos ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , o rádio pode co-precipitar com os cátions  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ , formando borras que se depositam em tanques e equipamentos de produção e incrustações radioativas nas paredes das tubulações como ilustrado na

Figuras 10 e 11 (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000). Tais precipitados tendem a se acumular tanto nos separadores água/óleo como em válvulas, bombas e outros equipamentos, ocasionando perdas na produção e aparecimento de níveis de radiação acima dos naturais (MATTA, 2001). Mudanças de temperatura, pressão, pH e força iônica influenciam a solubilidade de alguns pares de espécies iônicas. A mistura da água do mar, rica em sulfatos, com a água de formação, rica em íons bário e estrôncio, provoca a incrustação de sulfato de bário e estrôncio (SMITH, 1985; SMITH, 1992).

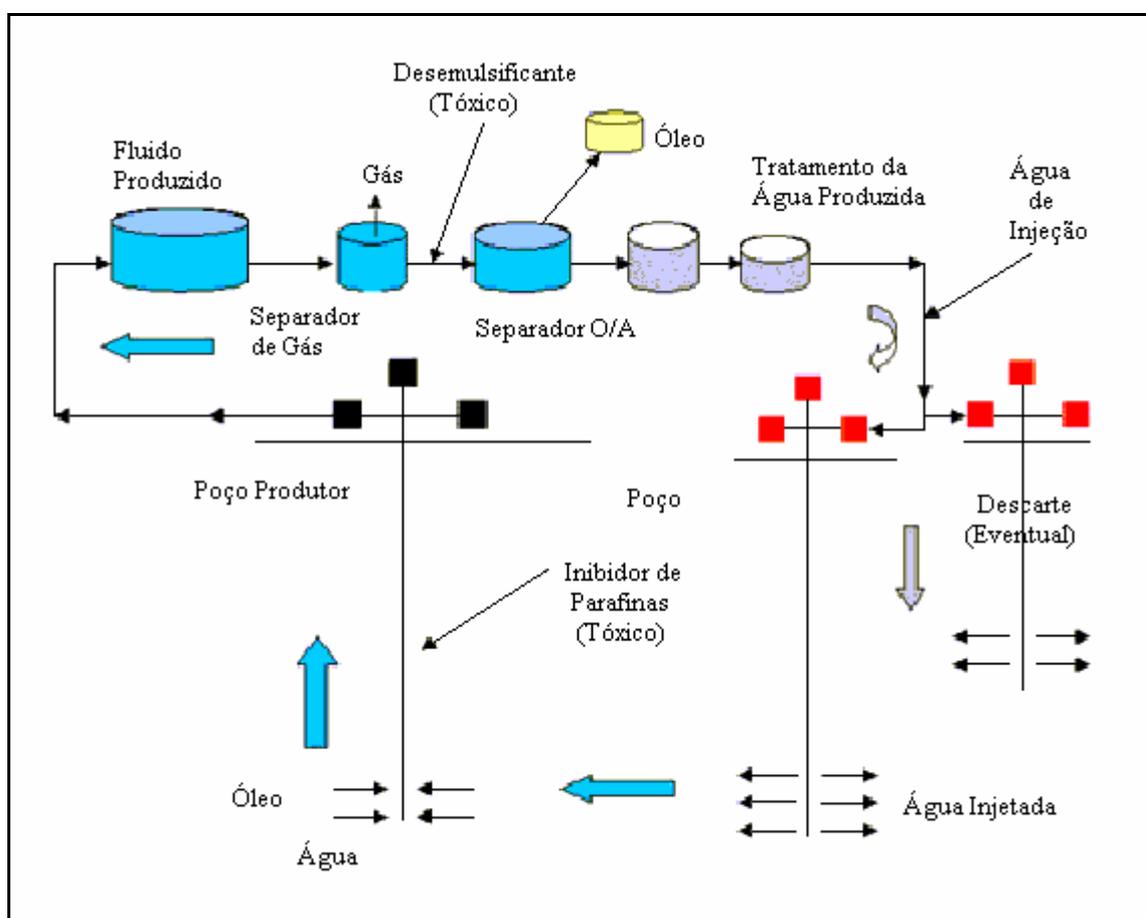


Figura 9: Componentes do processo produtivo (Silva, 1998).



Figura 10: Tubulações usadas na exploração marítima de petróleo, já em estado avançado de incrustação (REQARJ, 1997).



Figura 11: Formação de incrustações no interior da tubulação de água produzida.

## 2.4 Métodos para Determinação dos Teores de $^{210}\text{Pb}$ e $^{226}\text{Ra}$ em Amostras de Borrás e Incrustações

### 2.4.1 Extração Sólido-Líquido

Como etapa preliminar para a determinação do teor de radionuclídeos, é normalmente necessário efetuar a separação do óleo presente nas amostras de borrás e incrustações. O método da extração baseia-se no fato de que a solubilidade de uma substância varia em função do solvente. Compostos orgânicos, por exemplo, são em geral, mais solúveis em solventes também orgânicos e pouco solúveis em água. Para um soluto ser dissolvido, ele precisa ter uma interação com o solvente igual ou superior às interações solvente-solvente e soluto-soluto (UFSC, 2002).

A extração de substâncias pode ser feita de diferentes maneiras, as quais envolvem normalmente uma extração simples, onde a amostra é deixada em contato com o solvente a frio por um tempo determinado, com ou sem agitação, ou por uma extração exaustiva, que utiliza um aparelho com solvente aquecido passando continuamente através da amostra. Na extração sólido-líquido, também designada lixiviação, é utilizado um líquido para dissolver um componente sólido de uma mistura sólida com um resíduo menos solúvel (POMBEIRO, 1991).

Nos casos onde a solubilidade do soluto é pequena, ou quando se deseja maximizar a extração do soluto, utiliza-se a técnica da extração contínua. Neste método utiliza-se o extrator Soxhlet, onde a extração é mais rápida e envolve o aquecimento do solvente a cerca de 90° C. Utiliza-se normalmente um solvente em refluxo contínuo, até que o mesmo passe pelo sifão do Soxhlet e fique incolor. A metodologia desta extração é amplamente utilizada por pesquisadores que trabalham com produtos naturais (LIPÍDEOS, 2004).

O extrator Soxhlet (Fig. 12) é formado por um balão de aquecimento, no qual o solvente é levado à ebulição. Seus vapores passam pelo braço, e se condensam na câmara do extrator, gotejando sobre um filtro em forma de dedal (feito de celulose ou microfibras

de vidro) com o material do qual se deseja extrair o óleo. Quando o destilado na câmara de extração atinge o nível máximo do sifão lateral, o solvente é descarregado, retornando para o balão de aquecimento, permitindo utilizar uma quantidade bem menor de solvente (POMBEIRO, 1991).

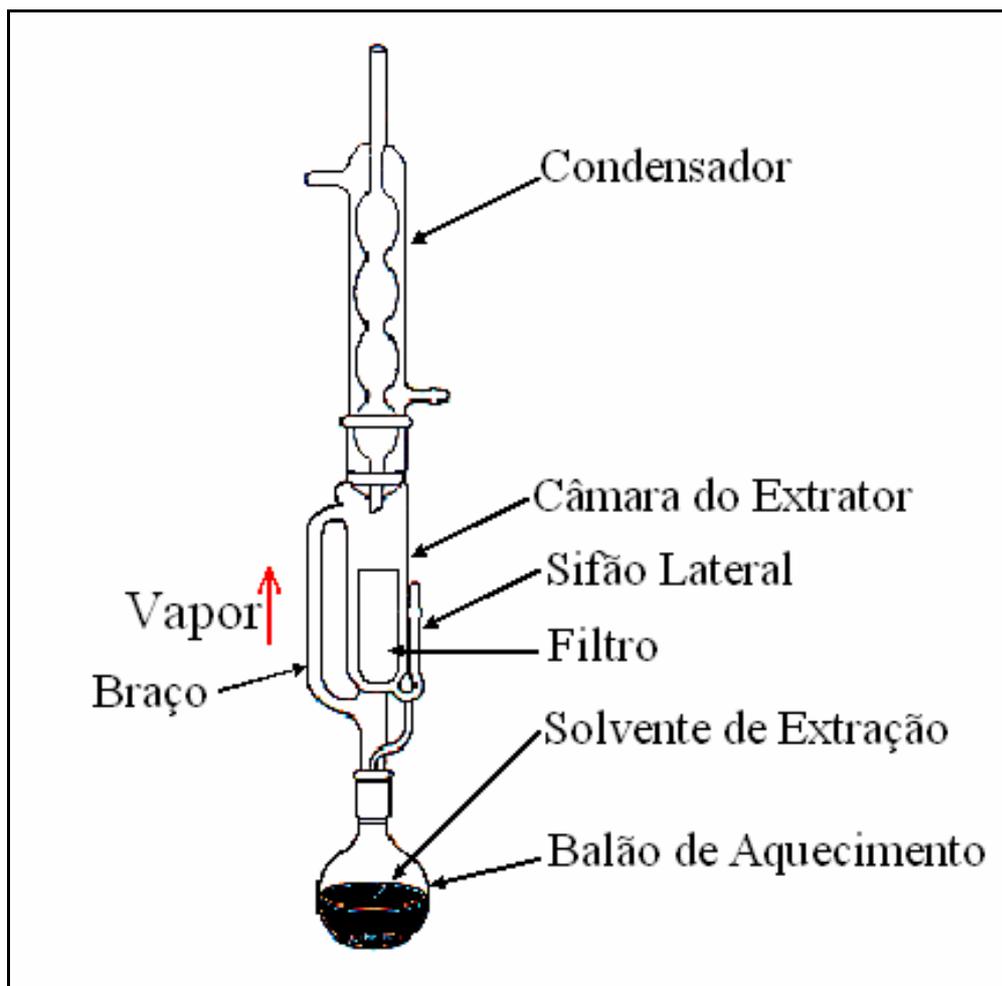


Figura 12: Extrator líquido-sólido tipo Soxhlet.

Características de um extrator Soxhlet (LIPÍDEOS, 2004):

- é um extrator que utiliza refluxo de solvente;
- o processo de extração é intermitente;
- pode ser utilizado somente com amostras sólidas;

- tem a vantagem de evitar a temperatura alta de ebulição do solvente, pois a amostra não fica em contato com o solvente muito quente, evitando assim a decomposição do óleo;
- a quantidade de solvente tem que ser suficiente para atingir o sifão do equipamento. Entretanto, o solvente é reaproveitado;
- tem a desvantagem da possível saturação do solvente que permanece em contato com a amostra antes de ser sifonado, o que dificulta a extração.

#### 2.4.2 Separação por Troca Iônica

O termo “troca iônica” geralmente é entendido como troca de íons de carga de mesmo sinal entre uma solução e um material insolúvel em contato com ela. A troca iônica é um processo de separação, concentração e análise de materiais que são seletivamente absorvidos em resinas trocadoras de íons (MENDHAM et al., 2002).

Os trocadores de íons são muito úteis em análises químicas, devido ao fato de serem praticamente insolúveis em água e em solventes orgânicos e de conterem íons ativos capazes de troca reversível com outros íons em solução, sem que ocorra modificação física apreciável no material (MENDHAM et al., 2002).

As principais vantagens das resinas são (UNESP, 2005):

- a) apresentam estabilidade em água quente (exceto fortemente básica);
- b) apresentam estabilidade em relação a agentes químicos em solução;
- c) possuem apenas um grupamento funcional;
- d) podem ser obtidas na granulometria desejada;
- e) estão disponíveis em vários tipos: aniônicos e catiônicos, fracas ou fortemente ácidas ou básicas;
- f) apresentam grau de ligação variável entre as cadeias.

O processo de troca iônica, que envolve a substituição dos íons móveis **A** da resina por íons de mesma carga **B** da solução pode ser equacionado como:



O processo é reversível e para íons de mesma carga o coeficiente de seletividade **K** é definido por:

$$K_A^B = \frac{[B]_r \cdot [A]_s}{[A]_r \cdot [B]_s} \quad (2)$$

onde os termos entre colchetes representam as concentrações dos íons **A** e **B** na resina (r) e na solução (s).

A absorção preferencial de um íon sobre o outro é de importância fundamental porque determina a facilidade com que a resina separa duas ou mais substâncias que formam íons com a mesma carga e também a facilidade com que os íons podem ser removidos posteriormente da resina (MENDHAM et al., 2002).

As partículas de uma resina de troca iônica devem ter diâmetro pequeno para prover uma grande superfície de contato; porém, diâmetros muito pequenos produzem uma velocidade de escoamento muito baixa. Para trabalhos analíticos, as granulometrias de 50-100 mesh ou 100-200 mesh são adequadas. As partículas de resina devem estar dispostas uniformemente na coluna (Fig. 13), para que o leito da resina fique livre de bolhas de ar, evitando a formação de canais.



Figura 13: Coluna de vidro de troca iônica.

### 2.4.3 Determinações Radioanalíticas

#### 2.4.3.1 Determinação do Chumbo

Isótopos radioativos de chumbo são gerados pelo decaimento radioativo do  $^{232}\text{Th}$  ( $^{212}\text{Pb}$ ),  $^{235}\text{U}$  ( $^{211}\text{Pb}$ ) e  $^{238}\text{U}$  ( $^{210}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Pb}$ ). Os radionuclídeos  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{211}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Pb}$  têm meias-vidas curtas (10,1 horas, 0,6 hora e 26,8 minutos, respectivamente) e, portanto, não migram a grandes distâncias no meio ambiente. Por outro lado, as pequenas meias-vidas dificultam suas determinações em laboratório. Já o  $^{210}\text{Pb}$  (meia-vida de 22,3 anos) é encontrado em muitas amostras ambientais, e pode ser detectado mesmo após processos de separação química.

O chumbo possui elevada afinidade para adsorção nas partículas em suspensão e em sedimentos. Entretanto, em fase aquosa contendo elevadas concentrações de matéria orgânica dissolvida, o chumbo encontra-se preferencialmente dissolvido nesta fase (LAURIA et al., 2005).

A determinação do  $^{210}\text{Pb}$  pode ser feita por métodos diretos ou indiretos (a partir da medida de um de seus produtos de decaimento):

a) Espectrometria gama:

Este é o método mais utilizado para medida direta do  $^{210}\text{Pb}$ . A medida é feita a partir da contagem da radiação gama, utilizando-se um detector de Germânio hiperpuro (HP Ge). No entanto, a baixa energia dos raios gamas emitidos (46,5 keV) e a pequena probabilidade de emissão (4%) acarretam dificuldades na medida (auto-absorção e baixa eficiência de contagem).

b) Espectrometria alfa:

Neste caso, a determinação é feita pela medida do  $^{210}\text{Po}$  (um emissor alfa gerado pelo decaimento do  $^{210}\text{Pb}$ ). A desvantagem deste método é a necessidade de se esperar um longo período de tempo para que ocorra o crescimento de uma quantidade significativa de  $^{210}\text{Po}$ , que tem meia-vida de 138 dias.

c) Contagem beta total:

Neste método, o chumbo é precipitado na forma de  $\text{PbCrO}_4$ . Após um tempo de espera de 10 dias, para permitir o equilíbrio entre o  $^{210}\text{Pb}$  e o  $^{210}\text{Bi}$ , a concentração de atividade é então determinada por contagem beta em detectores do tipo proporcional de baixo “background”. Este método (CNEN/IRD, 1983) apresenta uma grande vantagem, que é a determinação simultânea do  $^{210}\text{Pb}$  e do  $^{226}\text{Ra}$  modificado por Silva (1995).

#### 2.4.3.2 Determinação do Rádio

Produto de decaimento do  $^{238}\text{U}$ , o  $^{226}\text{Ra}$ , com meia-vida de 1.600 anos, pode existir por um longo período de tempo após ser separado do urânio. Devido à sua longa vida e abundância de seus antecessores e levando em conta sua radiotoxicidade, o rádio é considerado um dos mais importantes radionuclídeos de ocorrência natural.

O  $^{226}\text{Ra}$  aparece como traço nos minerais de rochas graníticas, metamórficas e depósitos sedimentares em mineralizações fosfáticas (AMARAL, 1994). Dentre os elementos das séries naturais, o rádio é o de maior mobilidade no ambiente e, dependendo das características do fluido e da fase sólida, pode passar facilmente da fase sólida para a fase aquosa (LAURIA et al., 2005).

As propriedades do rádio são muito semelhantes às de outros elementos pertencentes ao grupo dos metais alcalinos terrosos, principalmente o Ba e o Ca. Em solução, ele apresenta apenas o estado de oxidação  $\text{Ra}^{2+}$ , sendo moderadamente solúvel em água. A co-precipitação com sais de Ba é comum, podendo ocorrer alguma co-precipitação com Ca, Mg e até mesmo com Fe e Mn.

Vários são os métodos para determinação do  $^{226}\text{Ra}$ , que pode ser detectado direta ou indiretamente. O método direto baseia-se na espectrometria alfa ou, alternativamente, na espectrometria gama. O método indireto, por outro lado, baseia-se na medida de seus produtos de decaimento, em condições de equilíbrio radioativo.

##### a) Espectrometria gama:

A determinação do teor do  $^{226}\text{Ra}$  pode ser feita pela medida direta dos raios gama (186,10 keV), entretanto esse valor é bastante próximo ao pico do  $^{235}\text{U}$  (185,72 keV), tornando-se inviável a determinação deste radionuclídeo por este método. O  $^{226}\text{Ra}$  pode ser também medido indiretamente, pelos raios gama de seus descendentes, para isso a amostra é selada num recipiente por um período mínimo de duas semanas (tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio radioativo entre o  $^{226}\text{Ra}$  e o  $^{222}\text{Rn}$ ). Transcorrido este tempo,

a amostra é levada para a contagem num espectrômetro gama. O  $^{226}\text{Ra}$  pode ser determinado através de seus filhos  $^{214}\text{Pb}$  (351 keV) e  $^{214}\text{Bi}$  (609 keV).

b) Espectrometria Alfa:

O  $^{226}\text{Ra}$  que possui energias  $\alpha$  de 4,602 MeV e 4,784 MeV é diretamente determinado por espectrometria alfa, que independe de qualquer consideração de equilíbrio e formação de produtos de decaimento. A amostra é obtida a partir da filtração do precipitado de  $\text{Ba(Ra)SO}_4$ . Nesta análise, a quantidade de sulfato de bário deve ser otimizada de forma a co-precipitar quantitativamente o rádio. Realiza-se a contagem alfa com detectores do tipo barreira de superfície.

c) Cintilação em meio líquido:

O  $^{226}\text{Ra}$  é determinado por meio da dissolução do precipitado e medida do radônio em soluções cintiladoras. A escolha de um solvente adequado permite reduzir o efeito de atenuação do sinal de luz (“quenching”). O método permite a determinação da radiação alfa total para concentrações de atividade de até  $3,7 \text{ mBq L}^{-1}$  (Lima, 1996).

d) Emissão do  $^{222}\text{Rn}$ :

No método de emissão, o  $^{226}\text{Ra}$  é determinado através das medidas do  $^{222}\text{Rn}$  emanado da solução contendo o  $^{226}\text{Ra}$  em um dado intervalo de tempo. Por ser um gás inerte, o radônio é facilmente retirado da solução, através do borbulhamento com ar comprimido envelhecido e transferido para células de Lucas (Figuras 14 e 15). Feita a transferência para a célula de Lucas, espera-se no mínimo três horas para que o equilíbrio radioativo seja atingido entre o  $^{222}\text{Rn}$  e seus descendentes. Após este tempo de espera, é realizada a contagem alfa total em contador composto basicamente por: tubo fotomultiplicador, pré-amplificador, amplificador, discriminador e contador (AMARAL, 1994 e LIMA, 1996) Este método é extremamente sensível, e a atividade mínima detectável é de cerca de  $6 \text{ mBq kg}^{-1}$ .

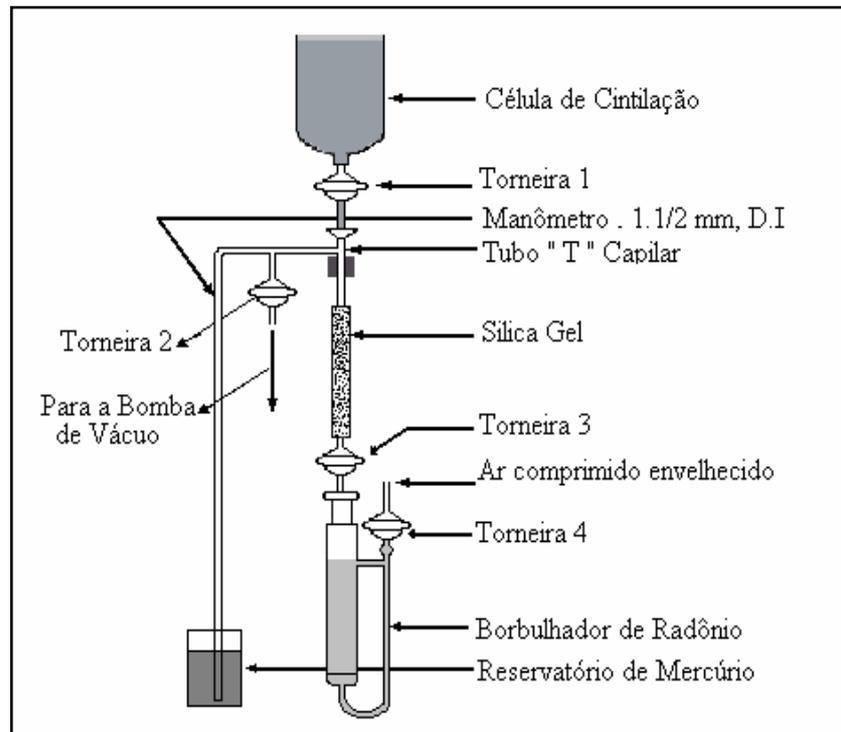


Figura 14: Sistema de emanção e célula de cintilação de Lucas.

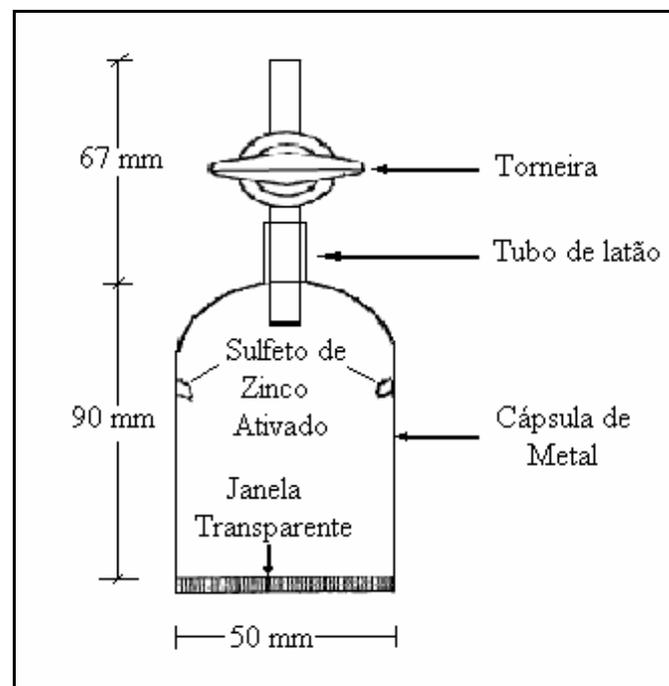


Figura 15: Célula de cintilação de Lucas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Local de Estudo

O estudo foi realizado em materiais oriundos das estações coletoras da unidade da Petrobras no Estado de Sergipe (Fig. 16) a UN-SEAL - Unidade de Negócios de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas. As amostras foram coletadas de tambores contendo rejeitos gerados nas operações de extração e produção de petróleo e de tubulações de água produzida, conforme descrito na Tabela 2, os quais estão armazenados em depósitos no Campo de produção “onshore” de Sirizinho e Carmópolis, em Sergipe.



Figura 16: Unidade da Petrobras escolhida para coleta de amostras.

A produção de petróleo na bacia de Sergipe e Alagoas (terra e mar) em maio de 2005 chegou a 51.781 barris por dia. Esta região é a quarta em produção de óleo no país, ficando atrás do Rio de Janeiro (Bacia de Campos: 1.438.241 barris por dia), do Rio

Grande do Norte e Ceará (Bacias Potiguar e Ceará: 92.827 barris por dia) e do Amazonas (Bacia do Solimões: 59.052 barris por dia) (GUIA OFFSHORE, 2005).

Tabela 2: Locais de coleta de amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Tipo</b>	<b>Origem</b>
1	Incrustação	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
2	Borra	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
3	Incrustação	Tubulação de água produzida (E. C. SZII)
4	Borra	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
5	Borra	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
6	Incrustação	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
7	Incrustação	Tubulação de água produzida (E. C. SZII)
8	Borra	Dique de Jericó
9	Borra	Dique de Jericó
10	Incrustação	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
11	Incrustação	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
12	Borra	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
13	Borra	Tambor de rejeitos (E.C.J.)
14	Incrustação	Tubulação de água produzida (E.C.J.)

E.C.J → Estação Coletora Jordão (Campo de Produção Carmópolis)

E.C SZII → Estação Coletora SZII (Campo de Produção Siririzinho)

## 3.2 Pré-tratamento das Amostras

### 3.2.1 Separação Óleo-Sedimento

Como etapa preliminar, para a análise das amostras foi necessário realizar a extração do óleo presente nas mesmas. Os procedimentos de separação das fases óleo-sedimento foram realizados no Laboratório de Monitoração Ambiental (LMA) do DEN/UFPE, empregando-se o processo de extração com aquecimento, em um extrator Soxhlet (Cole Parmer<sup>TM</sup>), apresentado na Figura 17, utilizando-se aguarrás como solvente, a uma temperatura de  $90 \pm 5^\circ\text{C}$ . As amostras secas de borra e incrustação, contidas nos cartuchos do soxhlet foram então levadas à estufa e em seguida submetidas à dissolução.

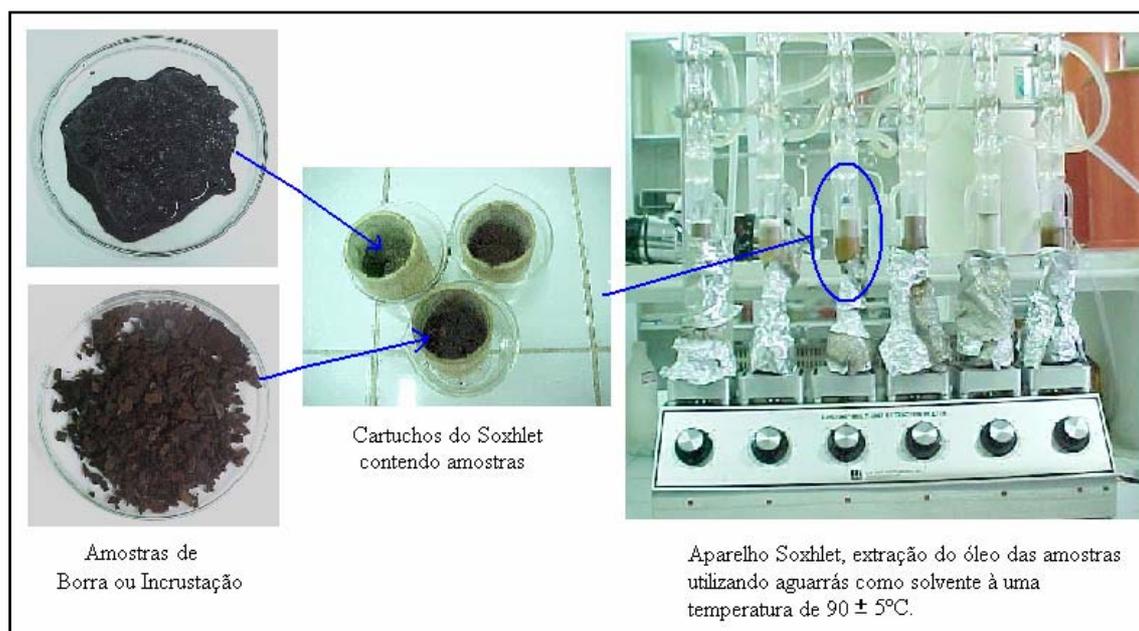


Figura 17: Procedimento para extração do óleo presente nas borras e incrustações.

### 3.2.2 Dissolução das Amostras de Borrás e Incrustações

Apesar de se utilizar rotineiramente o ácido fluorídrico e água régia para a abertura de amostras contendo silicatos, a presença também de  $\text{BaSO}_4$  nas matrizes analisadas dificultou o processo de digestão ácida. Foram, portanto, inicialmente testadas duas novas metodologias de abertura para borras e incrustações.

A primeira metodologia consistiu na digestão ácida de 0,5g da amostra já calcinada, utilizando-se um forno digestor por microondas (modelo: MARS 5 da CEM) para acelerar o processo. Nesta técnica foi utilizada uma seqüência de ácidos, HCl,  $\text{HNO}_3$ , HF e água-régia, a uma pressão de 250 psi (17,5 bar) e potência de 450W (Fig. 18).

O segundo método baseou-se na fusão alcalina a  $900^\circ\text{C}$  de 0,1 g da amostra calcinada em cadinhos de platina (Fig. 19). Neste método utilizou-se o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) como fundente (CRUZ, 2002). Após a fusão as amostras foram dissolvidas com água quente e centrifugadas descartando-se o sobrenadante, (a solução descartada contém ânions e o precipitado, cátions). O precipitado resultante foi dissolvido com  $\text{HNO}_3$  ou HBr, o tipo de ácido utilizado dependeu da metodologia empregada para a determinação da concentração de atividade de  $^{210}\text{Pb}$ .



Figura 18: Microondas utilizado para digestão de amostras.



Figura 19: Cadinhos de platina usados na fusão alcalina.

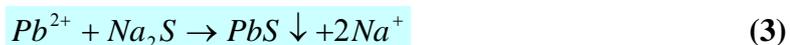
### 3.3 Determinação das Concentrações de Atividade de $^{210}\text{Pb}$

Para a determinação de  $^{210}\text{Pb}$  foram avaliadas duas metodologias analíticas, visto que a concentração de  $\text{BaSO}_4$  pode interferir na separação dos radionuclídeos  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  quando determinados simultaneamente.

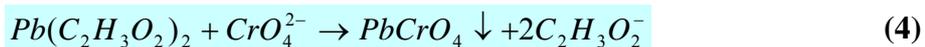
*Metodologia A:* Determinação do  $^{210}\text{Pb}$  após várias etapas de precipitação e dissolução.

*Metodologia B:* Determinação do  $^{210}\text{Pb}$  através da troca iônica.

A metodologia A teve por finalidade determinar simultaneamente concentrações de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$ , utilizando-se carreador de  $\text{Pb}^{++}$ , para co-precipitar o  $^{226}\text{Ra}$ . Para esta análise, a amostra já dissolvida foi diluída para 1 L com água deionizada. Adicionou-se à solução 1 mL de carreador de chumbo e 5 mL de ácido cítrico 1M para evitar a precipitação de Fe e/ou Al (HONORATO, 2002). A amostra foi aquecida até a ebulição e esperou-se 24 h para a precipitação do  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ra}^{2+}$ , a partir da adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M. Depois da centrifugação da amostra dissolveu-se o precipitado pela adição de Titriplex I (ácido nitrilo triacético), o que resultou na formação de complexos solúveis de bário e chumbo. Ajustou-se o pH da solução com ácido acético glacial, adicionou-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,8N para a precipitação do  $\text{Ba}^{2+}$  e do  $\text{Ra}^{2+}$ , permanecendo o chumbo na forma de um complexo solúvel. O material foi então centrifugado a fim de separar o precipitado de  $\text{BaSO}_4$ , que foi utilizado para a determinação do  $^{226}\text{Ra}$  por emanção. Ao sobrenadante foi adicionado  $\text{Na}_2\text{S}$  1M para precipitar o chumbo como  $\text{PbS}$ , conforme a reação a seguir:



O precipitado de PbS foi dissolvido com HNO<sub>3</sub> 1:2, filtrou-se a solução em papel qualitativo e tratou-se o filtrado com acetato do amônio a 40%. Em seguida adicionou-se Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 30% com aquecimento para a precipitação do chumbo na forma de PbCrO<sub>4</sub> de acordo com a equação 4 (HONORATO, 2002).



A metodologia B baseia-se na troca iônica para separação química dos radionuclídeos de <sup>210</sup>Pb e <sup>226</sup>Ra. Para isto, utilizou-se uma coluna de vidro preenchida com a resina Dowex 1x8 e granulometria de 50 - 100 mesh e condicionada com HBr 0,5M (GODOY et al., 1998).

Nesta metodologia o precipitado resultante da fusão foi tratado com HBr 0,5M, adicionando-se 1 mL de carreador de Pb<sup>2+</sup> (20 mg mL<sup>-1</sup>) e 0,5 g de cloreto de hidroxilamina. Percolou-se a amostra a uma vazão de 1 mL min<sup>-1</sup>, lavando-se a coluna com 50 mL de HBr 0,5M e adicionando-se mais 0,5 g de cloreto de hidroxilamina. O eluente desta fase foi reservado para a determinação do <sup>226</sup>Ra pela técnica de emanção.

O chumbo presente na resina foi eluído com HNO<sub>3</sub> 1M. Evaporou-se o eluído até quase à secura, ajustando-se o pH com acetato de amônio. Adicionou-se 2 mL de Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> à solução, que foi aquecida até a ebulição a fim de precipitar o Pb na forma de PbCrO<sub>4</sub>.

Em ambas as metodologias, o rendimento químico da recuperação do chumbo (100% = 31,4 mg de PbCrO<sub>4</sub>) foi obtido por gravimetria. Determinaram-se as concentrações de atividade do <sup>210</sup>Pb através do <sup>210</sup>Bi por medida do precipitado de PbCrO<sub>4</sub>, e as contagens β foram realizadas no Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) - CNEN em um contador proporcional modelo Berthold LB770, utilizando um tempo de contagem de 400 minutos. Com atividade mínima detectável (AMD) de 11,23 mBq L<sup>-1</sup> e eficiência de detecção de 25,4%.

A concentração de atividade do <sup>210</sup>Pb, em kBq kg<sup>-1</sup>, obtida nas duas metodologias, foi determinada a partir da equação 5:

$$A(^{210}\text{Pb}) = \frac{C_{Am} - C_{Bg}}{Rq \cdot m \cdot \varepsilon \cdot (1 - e^{-\lambda_{Bi} \cdot t})} \quad (5)$$

onde:

$C_{Am}$ : taxa de contagem da amostra (cpm);

$C_{Bg}$ : taxa de contagem da radiação de fundo (cpm);

Rq: rendimento químico;

m: massa da amostra analisada (g);

$\varepsilon$ : eficiência do sistema de contagem;

t: tempo transcorrido entre a precipitação do  $\text{PbCrO}_4$  e a data da contagem (dias);

$\lambda_{Bi}$ : constante de desintegração do  $^{210}\text{Bi}$  ( $0,1383 \text{ d}^{-1}$ ).

### 3.4 Determinação das Concentrações de Atividade de $^{226}\text{Ra}$

Para a determinação do  $^{226}\text{Ra}$  pela técnica de emanção foi utilizada a solução obtida na primeira eluição através da resina. A solução foi evaporada até cerca de 25mL e transferida para um borbulhador (Fig. 14, seção 2.4.3.2). Inicialmente realizou-se uma primeira emanção, passando-se ar envelhecido através da solução, a fim de eliminar qualquer traço de radônio presente. Em seguida, o borbulhador foi fechado, registrando-se o dia e a hora do fechamento, dando assim início ao crescimento do  $^{222}\text{Rn}$  a partir do  $^{226}\text{Ra}$  presente na solução. Aguardou-se um tempo mínimo de oito dias, para permitir o crescimento de uma quantidade significativa de  $^{222}\text{Rn}$ .

Após o tempo de espera, realizou-se uma segunda emanção, a fim de extrair o  $^{222}\text{Rn}$  produzido pelo decaimento do  $^{226}\text{Ra}$  e capturá-lo em célula de Lucas (Fig. 15, seção 2.4.3.2). A célula foi então armazenada por um período mínimo de três horas, a fim de que o equilíbrio entre o  $^{222}\text{Rn}$  seus descendentes fosse atingido.

A contagem foi realizada acoplando-se a célula de Lucas à janela de um tubo fotomultiplicador conectado a um sistema eletrônico modular convencional com pré-amplificador, amplificador, discriminador e contador com temporizador.

A concentração de atividade do  $^{226}\text{Ra}$  em  $\text{kBq kg}^{-1}$  foi determinada a partir da equação 6:

$$A(^{226}\text{Ra}) = \frac{C_{Am} - C_{Bg}}{E_f \cdot m} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\lambda_1 T_1}} \cdot \frac{1}{e^{-\lambda_2 T_2}} \cdot \frac{1}{27} \quad (6)$$

onde:

$C_{Am}$ : taxa de contagem da amostra (cpm);

$C_{Bg}$ : taxa de contagem da radiação de fundo (cpm);

$E_f$ : eficiência de contagem da célula de cintilação;

$m$ : massa da amostra analisada (g);

$T_1$ : intervalo de tempo, entre o final da 1ª emissão e o início da 2ª emissão (tempo de crescimento do radônio) (d);

$\lambda_1$ : constante de decaimento do  $^{222}\text{Rn}$  ( $\lambda=0,1812 \text{ d}^{-1}$ );

$T_2$ : intervalo de tempo, entre o final da 2ª emissão e o início da contagem (h);

$\lambda_2$ : constante de decaimento do  $^{222}\text{Rn}$  ( $\lambda=0,00755 \text{ h}^{-1}$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Extração de Óleo das Amostras de Borrás e Incrustações

As amostras de borras e incrustações coletadas na UN-SEAL apresentaram características bem distintas entre si. Os resultados obtidos com a extração do óleo, em conjunto com Gazineu (2005), são mostrados na Figura 20:

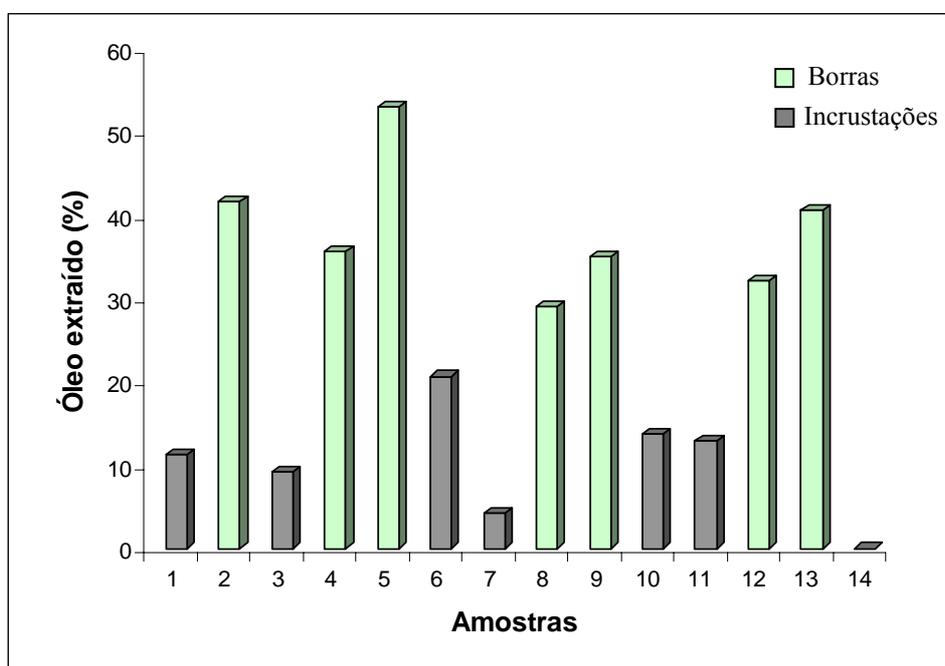


Figura 20: Teor de óleo extraído das amostras de borras e incrustações.

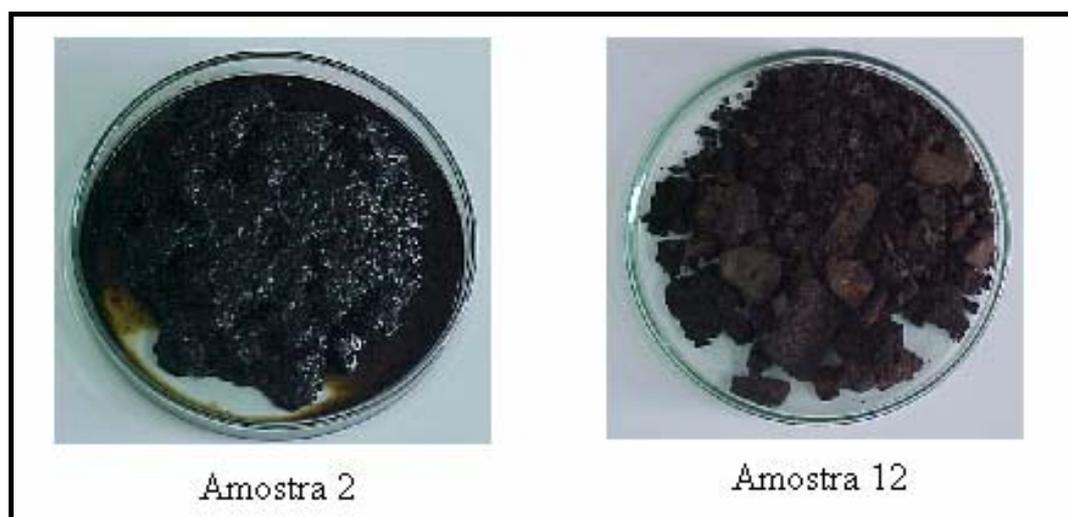
Como pode ser observado, um grupo de amostras apresentou teores de óleo variando de 30 a 53%, aproximadamente, e outro apresentou valores entre 4,2 e 21%.

As amostras foram classificadas conforme a seguir:

**GRUPO 1 - Borrás: 2, 4, 5, 8, 9, 12, 13**

**GRUPO 2 – Incrustações: 1, 3, 6, 7, 10, 11, 14**

Estes resultados confirmam os dados obtidos pela análise de aspectos físicos das matrizes estudadas (Fig. 21) e corroboram os dados da composição química destas mesmas amostras obtidas por Gazineu et al. (2005), conforme Figuras 22 e 23:



(a)



(b)

Figura 21 (a-b): Amostras de borras (a) e incrustações (b).

Segundo Gazineu et al. (2005), as amostras situadas no Grupo 1 (Borras) apresentaram elevadas concentrações de CaO e SiO<sub>2</sub> e as do Grupo 2 (Incrustações) apresentaram elevadas concentrações de BaO, SO<sub>3</sub> e SrO. O teor de SO<sub>3</sub> em ambas as amostras não apresentou variação significativa; entretanto foi observada a presença de altos teores de BaO nas incrustações (Figuras 22 e 23). A extração do óleo, aliada à avaliação da composição química, forneceu um excelente instrumento para direcionamento do tipo de metodologia a ser utilizado para abertura das amostras.

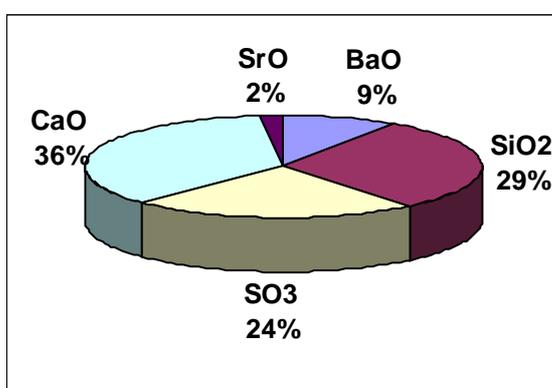


Figura 22: Composição química percentual média das borras (Gazineu, et al., 2005).

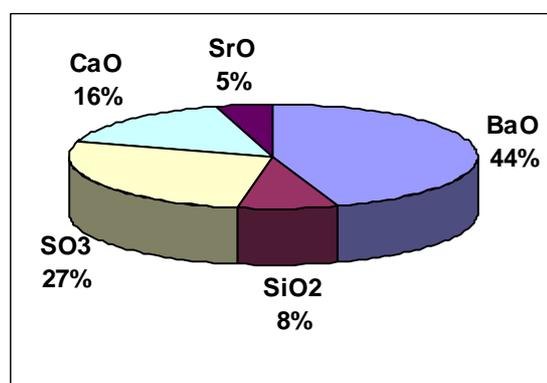


Figura 23: Composição química percentual média das incrustações (Gazineu et al., 2005).

#### 4.2 Dissolução das Amostras de Borras e Incrustações

Os valores obtidos na digestão das borras e incrustações utilizando forno microondas também apresentaram resultados distintos: as amostras classificadas como borras apresentaram uma dissolução melhor do que as incrustações. A presença de várias substâncias insolúveis<sup>7</sup>, em especial altos teores de barita (**BaSO<sub>4</sub>**), na composição das incrustações dificultou a dissolução completa das amostras com alguns ácidos concentrados e água régia, mesmo sob elevada pressão no forno de microondas.

7 - Uma substância que não pode ser dissolvida por ácidos concentrados (clorídrico ou nítrico) ou água-régia é descrita como insolúvel (SrSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub> e silicatos).

Por outro lado, o método da fusão alcalina resultou na dissolução completa das amostras analisadas. A presença da barita não inibiu a digestão das amostras por esta técnica.

### **4.3 Concentrações de Atividade de $^{210}\text{Pb}$ e $^{226}\text{Ra}$ nas Amostras de Borrás e Incrustações**

Foram testadas duas metodologias para determinação do teor de radionuclídeos nas amostras: o método simultâneo e o método de separação com utilização de resina de troca iônica.

#### **4.3.1 Determinação das Concentrações de Atividade de $^{210}\text{Pb}$ pelo Método Simultâneo para Pb e Ra**

Os resultados obtidos com esta metodologia não foram satisfatórios. A presença de altas concentrações de bário ( $\text{Ba}^{++}$ ) mascarou a análise, inviabilizando a separação do Pb e Ra uma vez que o agente complexante do  $\text{Pb}^{++}$  (tritipler I) não conseguiu separar os radionuclídeos mencionados. Como consequência disso, o rendimento químico final do processo de precipitação de  $\text{PbCrO}_4$  foi baixo (2 a 4%).

#### **4.3.2 Determinação das Concentrações de Atividade de $^{210}\text{Pb}$ , utilizando uma Resina de Troca Iônica**

A metodologia de troca iônica diferenciou-se da primeira metodologia, pelo fato de que a adição de HBr favoreceu uma precipitação seletiva para  $^{210}\text{Pb}$  mais eficiente do que ao utilizar-se o titripler I. Além disso, a resina empregada pode ser reutilizada e o tempo de análise gasto foi 1/3 do tempo necessário para a determinação de  $^{210}\text{Pb}$  pela metodologia anterior. O rendimento químico final obtido para o precipitado de  $\text{PbCrO}_4$ , ao utilizar-se a resina de troca iônica, variou entre 82 e 100%. Os resultados obtidos para o

$^{210}\text{Pb}$  e para  $^{226}\text{Ra}$  (pela técnica de emissão do  $^{222}\text{Rn}$ ), expressos em  $\text{kBq kg}^{-1}$ , e a incerteza da medida ( $2\sigma$ ) estão apresentados na Tabela 3 e 4.

O método de determinação de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  a partir de uma resina de troca iônica foi validado utilizando-se uma fonte padrão, adquirida no IRD/CNEN, obtendo-se concentrações de atividade de  $1.237 \pm 36 \text{ kBq kq}^{-1}$  para o  $^{210}\text{Pb}$  e de  $1.127 \pm 170 \text{ kBq kq}^{-1}$  para o  $^{226}\text{Ra}$  para valores de referência de  $1.222 \text{ kBq kq}^{-1}$  e  $1.201 \text{ kBq kq}^{-1}$  para  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$ , respectivamente.

Tabela 3: Concentrações de atividade das amostras de borras ( $\text{kBq kg}^{-1}$ ).

Amostra	Tipo	$^{210}\text{Pb}$	$^{226}\text{Ra}$
2	Borra	$27,31 \pm 0,87$	$193 \pm 16$
4	Borra	$30,3 \pm 1,4$	$193 \pm 14$
5	Borra	$28,1 \pm 1,5$	$180 \pm 37$
8	Borra	$7,31 \pm 0,16$	$44 \pm 18$
9	Borra	$1,14 \pm 0,07$	$4,36 \pm 0,52$
12	Borra	$16,56 \pm 0,52$	$90,2 \pm 3,1$
13	Borra	$26,3 \pm 1,1$	$192 \pm 16$

Tabela 4: Concentrações de atividade das amostras de incrustações ( $\text{kBq kg}^{-1}$ )

Amostra	Tipo	$^{210}\text{Pb}$	$^{226}\text{Ra}$
1	Incrustação	$507,3 \pm 2,7$	$3445 \pm 16$
3	Incrustação	$17,3 \pm 2,9$	$120 \pm 16$
6	Incrustação	$461 \pm 18$	$2509 \pm 55$
7	Incrustação	$24,0 \pm 2,0$	$136 \pm 28$
10	Incrustação	$20,4 \pm 3,0$	$134 \pm 16$
11	Incrustação	$9,83 \pm 0,22$	$87 \pm 10$
14	Incrustação	$172,1 \pm 3,1$	$1259 \pm 22$

As concentrações de atividades obtidas para as amostras de borras variaram entre 1,14 e 30,3 kBq kg<sup>-1</sup> para o <sup>210</sup>Pb e entre 4,36 e 193 kBq kg<sup>-1</sup> para o <sup>226</sup>Ra. Observa-se que as amostras retiradas do Dique de Jericó (amostra 8 e 9) apresentaram os menores valores, tanto para o <sup>210</sup>Pb quanto para o <sup>226</sup>Ra.

As concentrações de atividades dos radionuclídeos analisados foram bastante elevadas para as amostras de incrustações em comparação com as de borras, valores estes que variaram entre 9,83 e 507,3 kBq kg<sup>-1</sup> para o <sup>210</sup>Pb e entre 87 e 3.445 kBq kg<sup>-1</sup>, para o <sup>226</sup>Ra. As amostras 1, 6 e 14, retiradas da Estação Coletora Jordão, apresentaram concentrações de atividade muito mais elevadas que as demais, variando entre 172,1 e 507,3 kBq kg<sup>-1</sup> para o <sup>210</sup>Pb e entre 1259 e 3.445 kBq kg<sup>-1</sup> para o <sup>226</sup>Ra. Os valores encontrados, para borras e incrustações, estão mostrados nas Figuras 24 e 25, tanto para o <sup>210</sup>Pb quanto para o <sup>226</sup>Ra. Estes resultados estão bem acima dos valores encontrados por Matta (2001), que obteve concentrações de atividade máximas para o <sup>226</sup>Ra de 340 kBq kg<sup>-1</sup> em borras retiradas da Baía de Campos (RJ).

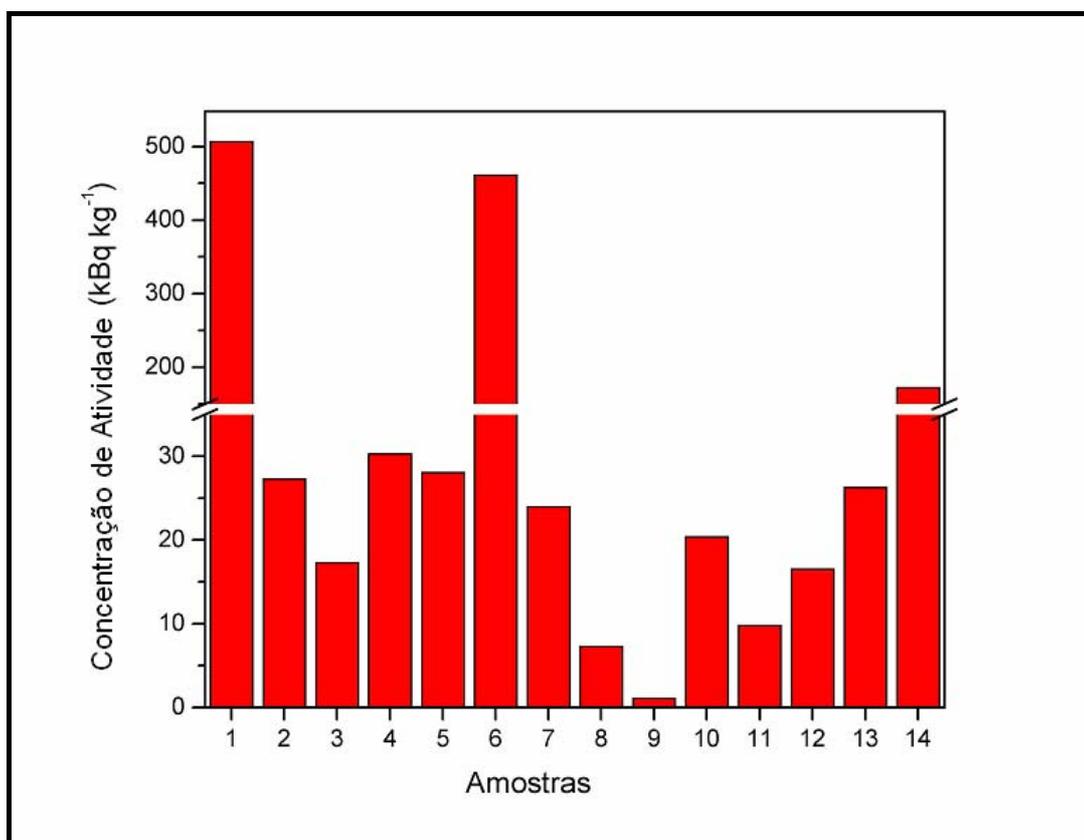


Figura 24: Concentração de atividade de <sup>210</sup>Pb para as amostras de borras e incrustações.

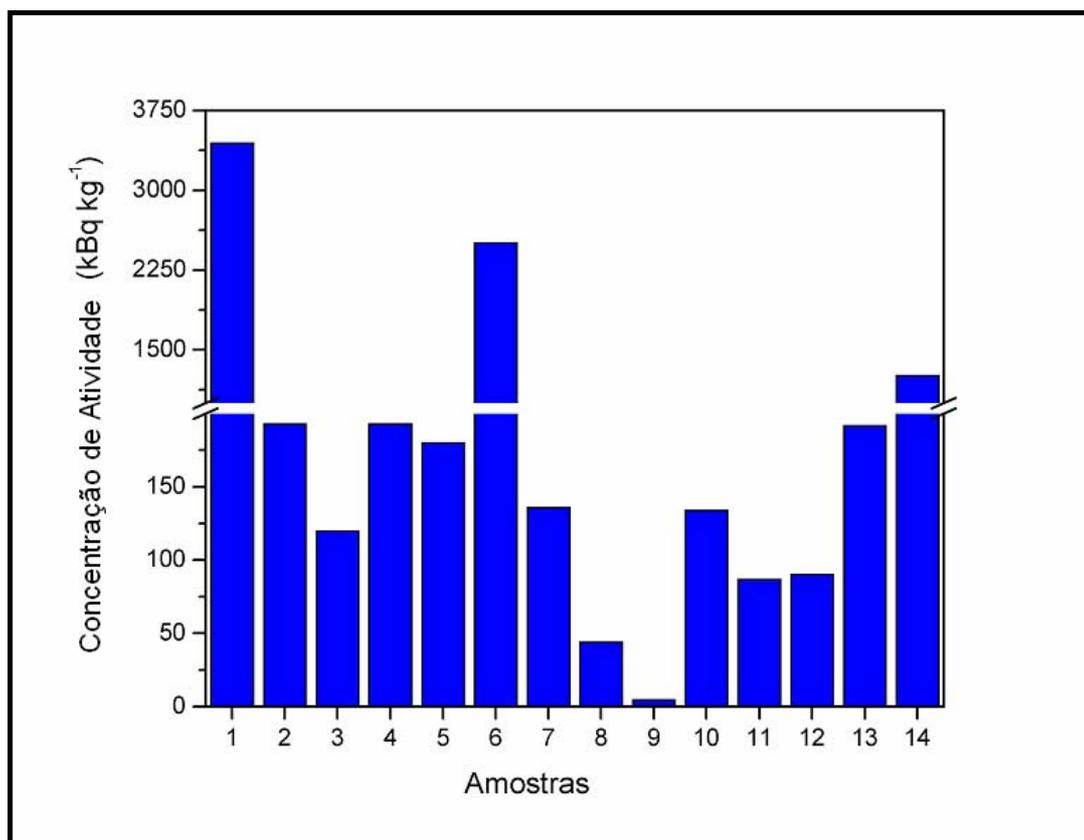


Figura 25: Concentração de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  para as amostras de borra e incrustações.

#### 4.3.3 Comparação das Concentrações de Atividades de $^{226}\text{Ra}$ Obtidas pela Técnica de Emissão e Espectrometria gama

Os valores obtidos para o  $^{226}\text{Ra}$  pela técnica de emissão do  $^{222}\text{Rn}$  foram comparados com os valores obtidos por Gazineu (2005) através da espectrometria gama, para as mesmas amostras de borras e incrustações. Os resultados, mostrados na Figura 26, indicam um bom grau de concordância entre os valores de concentração de atividade determinados utilizando-se as duas metodologias. A Tabela 5, por outro lado, apresenta os resultados obtidos pelos dois métodos, bem como, a diferença percentual observada entre os dois valores de concentração de atividade. Nota-se, a partir da análise dos dados, que a discrepância entre os pares de valores é mais acentuada para as amostras de borras do que para as de incrustações. Isto se deve, em parte, ao fato de que a técnica de troca iônica envolve uma etapa de calcinação da amostra, o que não ocorre no caso da determinação

por espectrometria gama. Este processo resulta na perda de matéria orgânica que, segundo Gazineu (2005), é muito mais acentuada para borras do que para incrustações. Em consequência desta perda de massa inativa, ocorre um aumento na concentração de atividade na amostra calcinada (em comparação à amostra não calcinada), o que pode ser observado tanto na Figura 26 como na Tabela 5. Isto explica os valores mais elevados dos teores de  $^{226}\text{Ra}$  obtidos pela técnica de emanção para amostras de borras, em comparação aos valores obtidos por Gazineu (2005) através da espectrometria gama.

Por outro lado, nenhuma comparação foi realizada em relação ao  $^{210}\text{Pb}$ , visto que as concentrações de atividade para este radionuclídeo, determinadas por Gazineu (2005), encontravam-se abaixo do limite de detecção para a maioria das amostras.

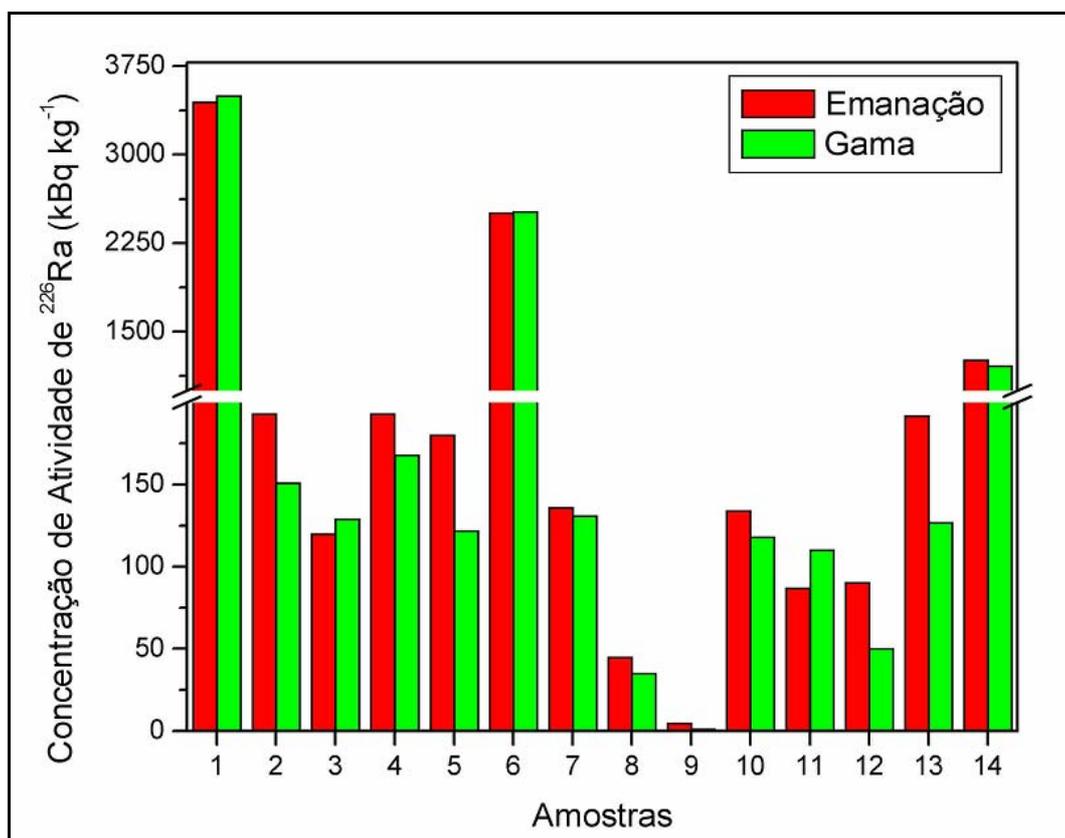


Figura 26: Resultados dos teores de  $^{226}\text{Ra}$  determinados pelo método emanção de  $^{222}\text{Rn}$  e por espectrometria gama.

Tabela 5: Concentrações de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  ( $\text{kBq kg}^{-1}$ ) determinadas por espectrometria gama e por emissão do  $^{222}\text{Rn}$ .

Amostra	$^{226}\text{Ra}$ (emissão)	$^{226}\text{Ra}$ (gama)	Diferença (%)
1	3445	3500	1,1
2	193	150,9	17,2
3	120	129	4,9
4	193	167,8	10
5	180	122	27,2
6	2509	2518	0,2
7	136	130,9	2,9
8	44,8	34,9	17,5
9	4,36	1,2	80,4
10	134	118	8,9
11	87	110	16,5
12	90,2	50	40,5
13	192	127	29
14	1259	1207,8	2,9

## 5 CONCLUSÕES

A composição mineralógica das amostras foi um fator de suma importância para determinação da metodologia a ser utilizada para abertura de borras e incrustações. A presença de sulfatos de bário (barita) e outras substâncias insolúveis inviabilizou o uso de ácidos concentrados e água-régia para a quebra da estrutura cristalina da matriz. O método de fusão alcalina, portanto, foi definido como o método ideal para as análises das matrizes supracitadas.

A metodologia para determinação seqüencial dos radionuclídeos de  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  baseada na troca iônica foi implementada com sucesso no Laboratório de Monitoração Ambiental (DEN/UFPE) e no Serviço de Análises Radiométricas (CRCN/CNEN). Os rendimentos químicos obtidos na análise foram satisfatórios, demonstrando a praticidade, baixo custo e baixo tempo de análise para determinação dos radionuclídeos mencionados.

Os resultados encontrados para o  $^{226}\text{Ra}$  indicam um bom grau de concordância entre as concentrações de atividade determinadas utilizando-se as duas metodologias. Por outro lado, a baixa energia gama do  $^{210}\text{Pb}$  (46,5 keV) dificultou sua medida por espectrometria gama, favorecendo a escolha do método de troca iônica para a sua determinação. Além disso, não existem muitos resultados para as concentrações de atividade de  $^{210}\text{Pb}$  em borras e incrustações disponíveis na literatura, o que evidencia a necessidade de um estudo mais amplo sobre a presença deste radionuclídeo em amostras de borras e incrustações geradas em atividades de E&P de petróleo.

As concentrações de atividade do  $^{210}\text{Pb}$  atingiram valores de 30,3 kBq kg<sup>-1</sup> para borras e 507,3 kBq kg<sup>-1</sup> para as incrustações, enquanto que os teores de  $^{226}\text{Ra}$  encontrados foram de 193 kBq kg<sup>-1</sup> para borras e 3.445 kBq kg<sup>-1</sup> para as incrustações, valores estes bem superiores aos encontrados na literatura.

Os valores encontrados para as amostras de borras e incrustações necessitam de atenção especial, visto que a Posição Regulatória 6.02 / 002 de dezembro de 2004 (CNEN, 2004), cita que qualquer instalação de E & P de petróleo e gás, que apresente quantidades

de materiais contendo isótopos de rádio e seus descendentes radioativos com valores superiores a  $100 \text{ Bq g}^{-1}$  ( $100 \text{ kBq kg}^{-1}$ ), em decorrência de sua operação, deverá ser classificada de acordo com os critérios estabelecidos na Seção 4 da Norma CNEN-6.02 (CNEN, 1998).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, R. S. **Dose na população da região urano-fosfática pernambucana, devida à presença de urânio e  $^{226}\text{Ra}$  nos cultivares.** 1994. 143p. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1994.

AMBIENTE BRASIL. **Petróleo.** Disponível em: <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/petroleo/index.html&conteudo=./energia/petroleo/petroleo.html>. Acesso em: 20 de maio 2004.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. CNEN-NN-3.01. Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica. Publicação: D.O.U. 06/01/2005. Brasil, 2005.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. CNEN – NE-6.02. Licenciamento de Instalações Radiativas. Publicação: D.O.U. 08/06/1998. Brasil, 1998.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. CNEN – NE-6.05. Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas. Publicação: D.O.U. 17/12/1985. Brasil, 1985.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. CNEN – POSIÇÃO REGULATÓRIA - 6.02/002, 2004 - 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. Publicação: D.O.U. de 10/01/2005. Brasil, 2005.

CNEN/IRD - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR / INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA. Departamento de Proteção Radiológica Ambiental. **Manual de Procedimentos Analíticos.** Rio de Janeiro, 1983.

CRUZ, R. P. **Estudo da composição química de borras e incrustações oriundas das atividades de produção de petróleo e sua correlação com a radioatividade natural – estudo de caso: Bacia de Campos.** Brasil. 2002. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2002.

FERNANDES, H. M. **Opções tecnológicas para mitigação de impactos radiológicos ambientais em indústrias não-nucleares (NORM).** 125 p. Rio de Janeiro: IRD - Instituto de Radioproteção e Dosimetria, novembro, 2004.

GAZINEU, M. H. P. **Teores de radionuclídeos em processos de extração e produção de petróleo no nordeste do Brasil.** 2005. 153 p. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2005.

GAZINEU, M. H. P., HAZIN, C. A., GODOY, J. M. O. Chemical and mineralogical characterization of waste generated in the petroleum industry and its correlation with  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  contents. **Radioprotection (Paris, 1966)**, Paris – França, v. 40, p. S753-S758, 2005.

GODOY, J. M.; CRUZ, R. P.  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in scale and sludge samples and their correlation with the chemical composition. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 70, p. 199 – 206, 2003.

GODOY, J. M.; MOREIRA, I.; WANDERLEY, C.; SIMÕES FILHO, F. F.; MOZETO, A. A. An alternative method for determination of excess  $^{210}\text{Pb}$  in sediments. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 75, n. 1-4, p. 111-115, 1998.

GRAY, P. R. NORM Contamination in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Technology**, v. 45, n. 1, p. 12-16, 1993.

GUIA OFFSHORE. **Produção cresce 21,1% em maio e bate novo recorde mensal.** Disponível em: [http://www.guiaoffshore.com.br/Materia.asp?ID\\_MATERIA=2899](http://www.guiaoffshore.com.br/Materia.asp?ID_MATERIA=2899). Acesso em: 20 de setembro de 2005.

HEATON, B.; LAMBLEY, J. TENORM in the oil, gas and mineral mining industry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 46, n. 6-7, p 577-581, 1995.

HONORATO, E. V. **Sedimentos da Lagoa Olho d'Água: geocronologia e acumulação de metais-traços**. 2002. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.

LAURIA, D. C.; MARTINS, N. S. F.; ZENARO, R. **Monitoração Ambiental**. 89 p versão 2. Rio de Janeiro: IRD – Instituto de Radioproteção e Dosimetria. Abril, 2005.

LIMA, R. A. **Avaliação da dose na população da região urano-fosfática do nordeste que utiliza os recursos hídricos da região**. 1996. 178p. Tese (Doutorado em Tecnologias Energéticas e Nucleares). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1996.

**LIPÍDEOS, metodologia de análise. Extração com solvente a quente**. Disponível em: <http://www.meucantinhodearte.com.br/sitebiomedico/proteinas.htm>. Acesso em: 17 de janeiro de 2004.

MATTA, L. H. **Aspectos radiológicos ocupacionais relacionados à presença de radionuclídeos naturais em estações de extração de petróleo**. 2001. 67 p. Tese (Doutorado em Ciências Engenharia Nuclear) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

MATTA, L. S. E.; GODOY, J. M.; REIS, M. S. D.  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Th}$  in scale and sludge samples from the Campos basin oilfield E&P activities. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 102, n. 2, p. 175-178, 2002.

MATTA, L. S. E.; GODOY, J. M.; REIS, M. S. D.; PINTO, R. S. M. Avaliação dos problemas radiológicos devido aos radionuclídeos naturais em unidades de exploração e produção de petróleo. In: V REGIONAL CONGRESS ON RADIATION PROTECTION AND SAFETY, 2001, Recife – Brazil, **Anais... Recife: IRPA/SBPR**, 2001. 1 CD.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS M. **Vogel Análise Química Quantitativa**, 6 ed. LTC Editora, Rio de Janeiro, p. 123-128, 2002.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. **Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar**. Boletim Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 43 (2), p. 129- 136, 2000.

PETROBRAS, Sala de aula. **O petróleo e a Petrobras**. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em: 17 de novembro de 2002.

POMBEIRO, A. J. L. O. **Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial**. 2ed. Fundação Calouste Gulbenkian. 190-191p. 1991.

RAMALHO, J. B. V. S. **Efeito do envelhecimento sobre viscosidades e estabilidade de emulsões de petróleo do tipo água-óleo**. Boletim Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 43 (2), p. 100- 103, 2000.

REQARJ. **Consolidação da Rede de Excelência de Química Analítica do Rio de Janeiro**. EDITAL RECOPE RJ - 01/97 - Fase 2., Rio de Janeiro, 1997.

SILVA, E. V. **Chumbo-210 e polônio-210 em águas subterrâneas da região fosfática de Pernambuco**. 1995. 47 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 1995.

SILVA, R. R. **Água produzida na extração de petróleo**. 1998. 43 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Gerenciamento de Tecnologias Ambientais na Indústria) Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Salvador, 1998.

SMITH, A. L. **Radioactive Scale Formation**, Offshore Technology Conference, p. 561-569, 1985.

SMITH, K. P. **An Overview of naturally occurring radioactive materials (NORM) in the petroleum industry.** Relatório Técnico, 35 p. ANL/EAIA-7; Argonne National Laboratory Report, december, 1992.

SMITH, K. P.; BLUNT, D. L.; ARNISH, J. J. **Potential radiological doses associated with the disposal of petroleum industry NORM via landspreading.** Relatório Técnico, 33p. Argonne National Laboratory Report, December, 1998.

STRAPASSON, A. B. **Bacias Sedimentares.** Disponível em: <http://geocities.yahoo.com.br/geologiadopetroleo/bacias.htm>. Acesso em :29 de agosto de 2002.

TESTA, C.; DESIDERI, D.; MELI, M. A.; ROSELLI, C.; BASSIGNANI, A.; COLOMBO, G.; FANTONI, R. F. Radiation protection and radioactive scales in oil and gas production. **Health Physics**, v. 67, n. 1, p. 34-38; 1994.

USP - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Instituto de Física, **Geologia do Petróleo.** Disponível em: <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/indice.html>. Acesso em: 7 de janeiro de 2003.

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. **Resinas de troca-iônica.** Disponível em: [http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/experimental2/q\\_ger\\_exp\\_2sem\\_3.html](http://inorgan221.iq.unesp.br/quimgeral/experimental2/q_ger_exp_2sem_3.html). Acesso em: 16 de março de 2005.

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. **Extração sólido-líquido.** Disponível em: <http://quark.qmc.ufsc.br/organica/exp7/solido.html>. Acesso em: 24 de outubro de 2002.

UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 2000, **Sources, Effects an Risks of Ionizing Radiation.** Report of the United Nations

Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly, United Nations, New York, 2000.

VEGUERIA, J. S. F.; GODOY, J.M.; MIEKELEY, N. Environmental impact in sediments seawater due to discharges de Ba, 226Ra, 228Ra, V, Ni and Pb by produced waters from the Bacia de Campos oil-field offshore platforms. **Environmental Forensics**, v. 3, p. 115-123, 2002a.

VEGUERIA, J. S. F.; GODOY, J.M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, p. 29-38, 2002b.