

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
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

**RADIONUCLÍDEOS EM INCRUSTAÇÕES FORMADAS POR
CALDEIRAS DE INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS DE PERNAMBUCO:
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOMÉTRICA**

Claudia Miriam Braga Poggi

**RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL
AGOSTO – 2016**

CLAUDIA MIRIAM BRAGA POGGI

**RADIONUCLÍDEOS EM INCRUSTAÇÕES FORMADAS POR
CALDEIRAS DE INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS DE PERNAMBUCO:
CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E RADIOMÉTRICA**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Dosimetria e Instrumentação.

Orientador: Dr. Clovis A. Hazin

Co-orientador: Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL
AGOSTO – 2016

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

P746r Poggi, Claudia Miriam Braga.
Radionuclídeos em incrustações formadas por caldeiras de instalações industriais de Pernambuco: caracterização química e radiométrica. / Claudia Miriam Braga Poggi. - Recife: O Autor, 2016.
139 f. : il., tabs.

Orientador: Dr. Clovis Abrahão Hazin.
Coorientadora : Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.

Inclui referências bibliográficas e apêndice.

1. Radioatividade natural. 2. Caldeiras industriais. 3. Espectrometria gama. 4. Dose efetiva anual. I. Hazin, Clovis Abrahão, orientador. II. Gazineu, Maria Helena Paranhos, coorientadora. III. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2017-23

***Radionuclídeos em Incrustações
Formadas por Caldeiras de Instalações
Industriais de Pernambuco:
Caracterização Química e Radiométrica***

ClaudiaMiriamBraga Poggi

APROVADA EM: 15.08.2016

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Elvis Joacir de França – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Ebenezer Moreno de Souza – CRCN-NE/CNEN

Profa. Dra. Marilda Nascimento Carvalho – Faculdade Estácio

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales – UPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

Aos meus amados pais, Vinício Barroso Braga e Miriam Marroquim Braga e ao meu esposo Eurico Poggi e filho Victor Poggi

Dedico

E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.

1 CORÍNTIOS 13.2

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado Deus por todas as especiais oportunidades concedidas em minha vida e por colocar em meu caminho anjos maravilhosos que enalteciram e iluminaram minha vida acadêmica.

Ao meu verdadeiro porto seguro, meu pai Vinício Barroso Braga que tanto me inspirou com seu exemplo de honra, dignidade, cultura e busca pelo saber. E a minha mãe Miriam Marroquim Braga, exemplo de coragem, determinação e luta que com seu amor e carinho, me deu forças para seguir sem desanimar.

Aos meus irmãos Vinício Braga, Flávia Braga, Daniel Braga e Daniele Braga pela parceria e por todos os sentimentos que envolvem os verdadeiros laços fraternos. E também a todos os meus familiares pelo amor e apoio incondicional.

A meu esposo Eurico Poggi pelo amor, cuidado, torcida, incentivo e pela sua dedicação a esse trabalho.

Ao meu querido filho Victor Poggi, principal motivação para conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Clovis Abrahão Hazin pela orientação, paciência, compreensão, generosidade e pela imensa oportunidade de me fazer conhecer um pouco do universo fascinante da energia nuclear. E a Dra. Maria Helena Gazineu pela orientação, dedicação apoio e força nas horas mais difíceis. Sem dúvida, essa pesquisa não teria êxito, sem a boa vontade e ajuda de vocês. Muito obrigada.

Ao Dr. Elvis França pela valiosa contribuição científica no desenvolvimento deste trabalho e por toda a sua ajuda e dedicação na realização das análises.

Aos professores Dr. Ebenezer Moreno, Dra. Eliane Valentim, Dra. Marilda Carvalho, Dr. Deivson Sales pelas contribuições durante a avaliação deste trabalho.

Ao Prof^o. Dr. Carlos Brayner por todo seu empenho, conselhos e auxílio nas horas cruciais. E ao Prof^o. Dr. Vinícius Saito pela oportunidade de colaborar, com sua ajuda, na disciplina de introdução à proteção radiológica.

Aos meus queridos amigos Claudia e Fernando Ferreira, Michelle, Maurício Freitas, Laura e Walter Leite, Aparecida Magalhães, Jandira Batista, Vera Correia, Jacqueline Melo, Maria José Pantaleão, César Orange, Francisco Sampaio, Sorely Peixoto, Jorge Araújo, Cleidilane Cavalcanti, Israel e Josicleide da Silva, Cidinha e Petrus Cavalcante, Lourdinha Rabello pela torcida, colaboração, incentivo e amizade.

A meu anjo bom, Fernanda Pessoa, pelo apoio, carinho e paciência e a sua mãe, Mercedes Pessoa por toda sua torcida e consideração.

Aos queridos e especiais amigos Marcelo Inojosa e Alice Morim e a sua família por toda amizade, dedicação e apoio, a nossa família, nas horas importantes.

A minha eterna amiga telepática Flavia Renata Alves e ao meu querido amigo Hamilton Alves, por toda a sua fiel amizade, dedicação e apoio nas horas difíceis.

As queridas amigas, Luciana Orange, Michelle Ferreira e Márcia Paes de Andrade, parceiras da vida acadêmica e pessoal, por toda paciência e incentivo.

Ao meu amigo Dr. Emerson de Farias, por todo apoio, ensinamento, pelas horas dedicadas na construção deste trabalho e principalmente por toda paciência e compreensão nos momentos de desânimo.

Aos meus amigos do CRCN-NE Dr. Thiago Oliveira, Dra. Vivianne Bormann, Daniel Paiva, Mariana Santos, Jullyanne Bezerra, Márcia Miranda, Marcelo Magalhães, Thiago Bastos pela amizade incentivo e apoio nas horas difíceis.

Ao amigo e parceiro Paulo Correia que tanto contribuiu com suas importantes sugestões e esclarecimentos nas horas de dúvidas.

Aos compadres Celson Freire, Luciana Freire e Geliane Baracho por toda torcida, amizade e compreensão.

As minhas queridas e admiráveis, Dra. Joseane Lorena e Dra. Imaculada Tenório, exemplos de coragem, determinação, generosidade e competência.

Aos caros amigos Adriano Silva e Ivan Carneiro que tanto contribuíram na viabilização técnica dessa pesquisa. E ao Sr. Gerônimo do Rosário Ferreira Júnior, sem sua preciosa colaboração técnica, não seria possível a conclusão deste trabalho.

As minhas queridas amigas Ester Oliveira, Zélia Leite Amorim, Elaine Raposo e Simone pelo apoio, torcida e amizade.

Aos funcionários e amigos do CRCN e do DEN, em especial ao funcionário e grande amigo Crescêncio Andrade Silva Filho pelo auxílio nas análises, amizade, paciência, valorosas sugestões e ensinamentos.

Ao funcionário e amigo Gilberto Arruda pelas horas dedicadas nas indústrias. Ao funcionário e aos amigos Alesxandro do Nascimento, Ana Claudia Paiva, Margarete Costa pelo apoio e torcida. E também, a Ana Santana que tanto fortaleceu minha vida espiritual com suas orações.

À Universidade Federal de Pernambuco, especialmente ao DEN e aos professores pelos conhecimentos adquiridos. Em particular, a querida amiga e colaboradora do DEN Nilvânia Monteiro que tanto me auxiliou nessa jornada. E aos amigos e funcionários Carlos Barbosa, Kalydja Izabel pelo apoio e colaboração.

A CAPES pela bolsa concedida que tanto me auxiliou nesse período.

Ao CRCN/CNEN por todo apoio empregado no desenvolvimento dessa pesquisa.

RESUMO

No Brasil, a grande maioria das indústrias utiliza o vapor d'água gerado em caldeiras como a principal fonte de energia para diversos processos de produção. A água empregada apresenta baixas concentrações de sais, mas que durante o processo são aumentadas, principalmente quanto aos teores de sais de cálcio e magnésio. Esses elementos químicos podem co-precipitar com radionuclídeos naturais presentes na água, ocasionando a formação de incrustações nas tubulações das caldeiras industriais. Contudo, poucos dados são encontrados na literatura sobre radionuclídeos naturais em incrustações provenientes de caldeiras industriais. Assim, este estudo teve por objetivo avaliar as dificuldades metodológicas para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação de caldeiras por Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR, realizar a caracterização radiométrica e química das amostras de incrustações de caldeiras de indústrias do Estado de Pernambuco por EGAR, Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-MS e Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF e finalmente, apresentar estudo de caso sobre a origem e circulação de Ra-226 e Ra-228 em incrustações de caldeira de uma indústria de pigmentação, incluindo a problemática de Radioproteção para os resíduos das caldeiras. Os procedimentos analíticos foram padronizados para cada etapa, variando-se a quantidade da amostra a ser analisada, a geometria, o tratamento químico, a radioquímica, a diversidade de radionuclídeos e de elementos químicos analisados. Não foram levantadas mais dificuldades metodológicas para a quantificação de Ra-226 por EGAR nas amostras de incrustações de caldeiras, contudo, certa heterogeneidade foi observada para Ra-228. Também observou-se o desequilíbrio entre os principais radionuclídeos das séries radioativas, principalmente entre U-238 e Ra-226 e entre Th-228 e Ra-228. A caracterização química indicou fontes apreciáveis de Ca, Mn, Sr, Th, U e Zn nas incrustações. Quantificaram-se Ra-226 e Ra-228 na água do poço da indústria de pigmentação, nas resinas de troca iônica utilizadas para o tratamento da água e nas incrustações, onde as maiores concentrações de atividade foram encontradas. Os parâmetros índices gama e alfa, taxa de dose no ar e dose efetiva anual para o resíduo

extrapolaram os níveis seguros de acordo com as recomendações de órgãos internacionais.

Palavras-chave: Caldeiras industriais. Radioatividade natural. Espectrometria Gama. Dose efetiva anual.

ABSTRACT

In Brazil, the vast majority of industries use water vapor generated in boilers as the main source of energy for various production processes. The water employed has low concentrations of salts, but during the process they are increased, mainly as regards the contents of calcium and magnesium salts. These chemical elements can co-precipitate with natural radionuclides present in the water, causing formation of radioactive incrustations in the pipes of the industrial boilers. However, few data are found in the literature on natural radionuclides in scales from industrial boilers. The aim of this study was to investigate the methodological difficulties for the determination of Ra-226 and Ra 228 in boiler scale samples by High Resolution Gamma Spectrometry (HRGS); to perform the radiometric and chemical characterization of boiler scale samples from industries of the state of Pernambuco by EGAR, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) and X-ray Fluorescence by Energy Dispersion (EDXRF) and, finally, present a case study on the origin and circulation of Ra-226 and Ra-228 in scales from a boiler of a pigment industry, including the problematic of Radioprotection for boiler wastes. The analytical procedures were standardized for each step, varying the amount of the sample to be analyzed, the geometry, the chemical treatment, the radiochemistry, the radionuclide diversity and the analyzed chemical elements. No further methodological difficulties were raised for the quantification of Ra-226 by EGAR in boiler scale samples; however, some heterogeneity was observed for Ra-228. It was also observed the disequilibrium between the main radionuclides of the radioactive series, mainly between U-238 and Ra-226 and between Th-228 and Ra-228. The chemical characterization indicated appreciable sources of Ca, Mn, Sr, Th, U and Zn in the scale deposits. Ra-226 and Ra-228 were quantified in water samples from a well in the pigmentation industry, ion exchange resins used for water treatment and scale, in which the highest activity concentrations were found. The parameters gamma and alpha indexes, dose rate in air and annual effective dose for the residues extrapolated the safe levels according to the recommendations of international organizations.

Keywords: Industrial boilers. Natural radioactivity. Gamma spectrometry. Annual effective dose.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura 1 – Componentes de uma caldeira complexa | 27 |
| Figura 2 – Processo de abrandamento de troca iônica por hidrôgeno. | 30 |
| Figura 3 – Sistema eletrônico simples para espectrometria gama | 46 |
| Figura 4 – Contador Proporcional de Fluxo Gasoso..... | 50 |
| Figura 5 – Esquema de um espectrômetro EDXRF | 53 |
| Figura 6 – Esquema ilustrado de um sistema de análise química por ICP-MS | 55 |
| Figura 7 – Geometria de placa de petri para as amostras de incrustação para a quantificação de radionuclídeos por EGAR..... | 59 |
| Figura 8 – Sistema de Espectrometria Gama de Alta Resolução..... | 61 |
| Figura 9 – Forno digestor de amostras MarsX press 5 CEM..... | 66 |
| Figura 10 – Contador Proporcional de Fluxo Gasoso..... | 68 |
| Figura 11 – Equipamento Nex ION 300 ICP-MS, Perkin Elmer SCIEX..... | 72 |
| Figura 12 – Equipamento EDX-720 da Shimadzu..... | 74 |
| Figura 13 – Incrustação produzida numa tubulação de água seccionada de uma caldeira industrial | 77 |
| Figura 14 – Trocador catiônico/aniônico..... | 80 |
| Figura 15 – Amostra de resina coletada na indústria pigmentação de Goiana para a quantificação de radionuclídeos | 81 |
| Figura 16 – Gráfico de dispersão para as concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 determinadas nas amostras de incrustação (PAL-1) com as geometrias de detecção placa de petri (nova) e frascos (anterior)..... | 89 |
| Figura 17 – Curvas de crescimento dos filhos do Ra-226 em função do tempo de vedação da amostra PAL-1 no recipiente de análise | 90 |
| Figura 18 – Comparação entre as técnicas EGAR e Contador Proporcional de Fluxo Gasoso (CPFG)..... | 92 |
| Figura 19 – Gráfico de dispersão entre as concentrações de Th e U determinadas nas amostras de incrustações..... | 101 |
| Figura 20 – Correlações dos elementos químicos com as três componentes principais | 102 |
| Figura 21 – Dendrograma obtido para as amostras de incrustações analisadas | 103 |

| | |
|--|-----|
| Figura 22 – Correlações dos elementos químicos com as três componentes principais | 108 |
| Figura 23 – Dendrograma obtido para as amostras de incrustações analisadas | 109 |
| Figura 24 – Índice alfa (I_{α}) e índice gama (I_{γ}) para o presente estudo e o reportado por Parmaksiz et al. (2011) | 113 |
| Figura 25 – Taxa de dose média absorvida para o presente estudo e o valor reportado por Parmaksiz et al. (2011) | 114 |
| Figura 26 – Dose anual efetiva para o presente estudo e o valor reportado por Parmaksiz et al. (2011)..... | 115 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Constituintes de incrustações cristalinas de caldeiras identificados por difração de raios-X | 25 |
| Tabela 2 – Descrição dos componentes básicos de uma caldeira..... | 27 |
| Tabela 3 – Condutividade térmica de diferentes tipos de incrustações e das tubulações metálicas..... | 34 |
| Tabela 4 – Perdas de eficiência da caldeira devido à presença de incrustações | 34 |
| Tabela 5 – Isótopos do rádio, suas respectivas meias-vidas, tipo de radiação, energia, probabilidade gama e radionuclídeos-filhos | 41 |
| Tabela 6 – Detalhes das amostras de incrustação de caldeiras. | 60 |
| Tabela 7 – Principais linhas de energias de raios gama utilizadas para os cálculos de concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228 nas amostras de incrustação..... | 62 |
| Tabela 8 – Principais energias gama utilizadas para os cálculos de concentração de atividade de Th-228 e U-238 nas amostras de incrustação | 71 |
| Tabela 9 – Condições operacionais do ICP-MS..... | 73 |
| Tabela 10 – Parâmetros específicos para quantificação de elementos químicos por EDXRF | 75 |
| Tabela 11 – Detalhes das amostras de incrustação de caldeiras | 77 |
| Tabela 12 – Resultados das análises radiométricas dos materiais de referência IAEA-312 e IAEA-314, valores de referência dos certificados de análises dos materiais de referências, as respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança e os valores calculados do Número E_n | 86 |
| Tabela 13 – Comparação entre os resultados de concentrações de atividade de amostras de incrustações de diferentes geometrias. A = concentração de atividade. Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança | 87 |
| Tabela 14 – Garantia da qualidade analítica para determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água no CRCN-NE (Rodada dezembro/2013)..... | 92 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 15 –Valores obtidos e de referência para Th-228 e U-238 dos materiais de referências, as respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança e os valores do Número En..... | 94 |
| Tabela 16 –Concentrações de atividade de U-238 e Th-228 determinadas por EGAR em amostras de incrustação | 95 |
| Tabela 17 – Valores obtidos e certificados, suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e os valores do Número En dos elementos químicos determinados no material de referência IAEA SOIL 7 analisado por EDXRF (n = 3) | 97 |
| Tabela 18 – Valores obtidos e certificados, suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e os valores do Número En dos elementos químicos determinado no material de referência SRM 2709 analisado por EDXRF (n = 3) e ICP-MS (n = 5) | 98 |
| Tabela 19 –Concentrações (%) dos elementos químicos com maiores teores quantificadas nas amostras de incrustação por EDXRF. Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança..... | 99 |
| Tabala 20 – Concentrações (mg kg ⁻¹) de elementos químicos com menores teores quantificadas por EDXRF em amostras de incrustação. Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança..... | 100 |
| Tabela 21 –Radionuclídeos quantificados nas novas amostras de incrustação por EGAR | 104 |
| Tabela 22 –Concentrações (%) dos elementos químicos com maiores teores quantificadas por EDXRF em amostras de incrustação | 105 |
| Tabela 23 –Concentrações (mg.kg ⁻¹) de Mn, Sr e Zn quantificadas por EDXRF nas novas amostras de incrustação. Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança | 106 |
| Tabela 24 – Resultados da análise radiométrica de resinas, água de abastecimento e incrustações da indústria de pigmentação para construção civil (GOI-8) | 111 |
| Tabela 25 –Índice gama (I _γ), índice alfa (I _α), taxa de dose absorvida e dose anual efetiva para as duas amostras de resina | 112 |

LISTA DE ABREVIações

| | |
|----------|--|
| ABAS | Associação Brasileira de Águas Subterrâneas |
| CE | Captura eletrônica |
| CNEN | Comissão Nacional de Energia Nuclear |
| CRCN-NE | Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste |
| DPFG | Detector Proporcional de Fluxo Gasoso |
| DRC | Célula de Reação Dinâmica |
| EDTA | Ácido Etilenodiamino Tetra-Acético |
| EDXRF | Fluorescência de raios-X por energia dispersiva |
| EGAR | Espectrometria gama de alta resolução |
| ETA | Estação de Tratamento de Águas |
| HPGe | Detector de germânio hiper-puro |
| IAEA | Agência Internacional de Energia Atômica |
| ICP-MS | Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente |
| IRD | Instituto de Radioproteção e Dosimetria |
| MDA | Atividade Mínima Detectável |
| NaI(Tl) | Detector de Iodeto de Sódio Dopado com Tálcio |
| NEA-OECD | Agência de Energia Nuclear – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico |
| NIST | National Institute of Standard and Technology |
| NTA Na3 | Nitrilotriacetato de Sódio |
| NORM | Material Radioativo de Ocorrência Natural |
| pH | Potencial hidrogeniônico |
| SEAMB | Serviço de Monitoração Ambiental |
| SRM | Standard Reference Material |
| TENORM | Material Radioativo de Ocorrência Natural Tecnicamente Modificado |
| UNSCEAR | Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica |
| USEPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América |
| XRF | Fluorescência de Raios-X |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 21 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA..... | 24 |
| 2.1 Formação de incrustações em caldeiras | 24 |
| 2.1.1 A produção de vapor em caldeiras | 26 |
| 2.1.2 Qualidade da água utilizada na produção de vapor em caldeiras | 28 |
| 2.1.2.1 Tratamento externo | 29 |
| 2.1.2.2 Tratamento interno | 31 |
| 2.1.3 Prejuízos econômicos causados as indústrias devido à formação de incrustações por caldeiras..... | 33 |
| 2.2 Relevância ambiental e para a saúde humana dos resíduos de incrustações formados por caldeiras | 35 |
| 2.2.1 Radioatividade natural | 35 |
| 2.2.2 Impactos ambientais e a saúde humana | 37 |
| 2.2.3 Legislação brasileira | 38 |
| 2.2.4 Rádio | 40 |
| 2.2.5 Rn-222 e seus filhos | 42 |
| 2.2.6 Elementos químicos..... | 43 |
| 2.3 Técnicas analíticas para a análise radiométrica de incrustações | 44 |
| 2.3.1 Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR..... | 45 |
| 2.3.1.1 Geometria da amostra..... | 47 |
| 2.3.1.2 Equilíbrio secular..... | 48 |
| 2.3.2 Contador Proporcional de Fluxo Gasoso | 49 |
| 2.4 Técnicas analíticas para a análise química de incrustações | 51 |
| 2.4.1 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF..... | 52 |
| 2.4.2 Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)..... | 54 |
| 3. MATERIAL E MÉTODOS..... | 57 |
| 3.1 Dificuldades metodológicas para determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação de caldeiras - Etapa 1..... | 58 |
| 3.1.1 Definição da geometria de detecção | 58 |
| 3.1.1.1 Amostragem e preparação de amostras | 59 |

| | | |
|---------|--|----|
| 3.1.2 | Garantia do equilíbrio secular..... | 60 |
| 3.1.3 | Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR | 61 |
| 3.1.3.1 | Curva de eficiência..... | 62 |
| 3.1.3.2 | Qualidade do procedimento analítico | 63 |
| 3.1.3.3 | Atividade Mínima Detectável - MDA..... | 64 |
| 3.1.4 | Determinação de Ra-226 e Ra-228 pela técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso | 64 |
| 3.1.4.1 | Tratamento químico da amostra..... | 64 |
| 3.1.4.2 | Procedimento radioquímico..... | 66 |
| 3.1.4.3 | Análise radiométrica..... | 67 |
| 3.1.4.4 | Rendimento químico..... | 68 |
| 3.1.4.5 | Cálculos da concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228 | 68 |
| 3.2 | Caracterização radiométrica e química das amostras de incrustação de caldeiras de indústrias do Estado de Pernambuco - Etapa 2..... | 71 |
| 3.2.1 | Quantificação de Th-228 e U-238 por Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR..... | 71 |
| 3.2.2 | Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP- MS aplicada à determinação de U e Th em amostras de incrustações . | 71 |
| 3.2.2.1 | Qualidade do procedimento analítico - Número E_n | 73 |
| 3.2.2.2 | Incertezas analíticas..... | 74 |
| 3.2.3 | Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF aplicada à caracterização química de amostras..... | 74 |
| 3.3 | Ampliação do banco de dados radiométricos e químicos do CRCN-NE sobre amostras de incrustação de caldeiras do Estado de Pernambuco - Etapa 3 | 76 |
| 3.3.1 | Amostragem e preparação de amostras..... | 76 |
| 3.3.2 | Análises radiométricas e químicas | 78 |
| 3.4 | Estudo de caso: origem e circulação de Ra-226 e Ra-228 em incrustações de caldeira - Etapa 4 | 78 |
| 3.4.1 | Amostragem e preparação de amostras..... | 79 |
| 3.4.1.1 | Incrustação | 79 |
| 3.4.1.2 | Água de poço | 79 |
| 3.4.1.3 | Resinas de troca catiônica | 80 |
| 3.4.2 | Análises radiométricas..... | 81 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.2.1 EGAR | 81 |
| 3.4.2.2 Análise radioquímica da água pela técnica de CPFG | 82 |
| 3.4.3 Cálculos para determinação de algumas grandezas radiológicas - Estudo de caso | 82 |
| 3.4.3.1 Índice gama - I_{γ} | 82 |
| 3.4.3.2 Índice alfa - I_{α} | 83 |
| 3.4.3.3 Taxa de dose gama absorvida (D) e dose anual efetiva (E)..... | 83 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 85 |
| 4.1 Etapa 1: Dificuldades metodológicas para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação de caldeiras por Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR)..... | 85 |
| 4.1.1 Qualidade do procedimento analítico para amostras analisadas por EGAR | 85 |
| 4.1.2 Geometrias para análise radiométrica de incrustações | 87 |
| 4.1.3 Garantia do equilíbrio secular entre Ra-226 e os radionuclídeos-filhos de meia-vida curta de Rn-222..... | 90 |
| 4.1.4 Comparação entre as determinações de Ra-226 e Ra-228 por EGAR e CPFG | 91 |
| 4.1.4.1 Qualidade do procedimento analítico para a determinação de Ra-226 e Ra 228 pela técnica CPFG..... | 91 |
| 4.1.4.2 Comparação entre as técnicas..... | 92 |
| 4.2 Etapa 2: Caracterização radiométrica e química das amostras de incrustações de caldeiras de indústrias do Estado de Pernambuco | 93 |
| 4.2.1 Caracterização radiométrica de incrustações por EGAR..... | 93 |
| 4.2.1.1 Qualidade do procedimento analítico para as análises radiométricas..... | 93 |
| 4.2.1.2 Determinação de U-238 e Th-228 | 94 |
| 4.2.2 Caracterização química das amostras de incrustações..... | 96 |
| 4.2.2.1 Qualidade do procedimento analítico para amostras de incrustação analisadas por EDXRF e ICP-MS | 96 |
| 4.2.2.2 Elementos químicos em incrustações | 98 |
| 4.2.2.3 Análise estatística multivariada | 101 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 4.3 | Etapa 3: Caracterização radiométrica e química de novas amostras de incrustações formadas por caldeiras de indústrias de Pernambuco | 103 |
| 4.3.1 | Espectrometria Gama de Alta Resolução para novas amostras..... | 104 |
| 4.3.2 | Elementos químicos nas novas amostras de incrustação | 105 |
| 4.3.3 | Análise estatística multivariada | 107 |
| 4.4 | Etapa 4: Estudo de Caso - Origem e circulação de Ra-226 e Ra 228 em incrustações de caldeira..... | 110 |
| 4.4.1 | Circulação de Ra-226 e Ra-228 nas caldeiras | 110 |
| 4.4.2 | Aspectos radiológicos | 112 |
| 5. | CONCLUSÕES | 116 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 118 |
| | APÊNDICE | 133 |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o vapor fornecido pelas caldeiras constitui o modo mais econômico e prático de transferir calor em processos industriais para a geração de trabalho mecânico (TROVATI, 2012). Como todo processo industrial pode resultar em quantidades expressivas de rejeitos líquidos, gasosos e sólidos, no caso do uso das caldeiras, devido à elevada temperatura da água, certos compostos solúveis tendem a uma condição de supersaturação, fixando-se na superfície interna das tubulações e formando as incrustações. A deposição e agregação de sólidos junto à superfície das tubulações são resultantes da presença de sulfatos, carbonatos (de cálcio e/ou magnésio), silicatos e complexos contendo ferro, alumínio, cálcio e sódio. Desse modo, as incrustações tornam-se bastante persistentes e de difícil remoção (SANTOS FILHO, 1985; GOUVÊIA et al, 2012), sendo classificadas como resíduos sólidos pela ABNT NBR 10004 (2004).

Levando em consideração a alta complexidade da matriz, as incrustações são de difícil caracterização química, já que inúmeros processos físico-químicos são envolvidos na sua formação. Além dos elementos químicos mencionados anteriormente, os resíduos gerados podem conter materiais radioativos naturalmente ocorrentes, porém enriquecidos tecnologicamente – TENORM (*Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*). A formação de TENORM é documentada também na indústria de mineração, na produção de energia (em incrustações e borras formadas na produção de petróleo) e em resíduos de tratamento de águas e efluentes (GAZINEU, 2005, KLEINSCHMIDT; AKBER, 2007).

Sendo assim, sugere-se a monitoração das concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 e outros radionuclídeos nas incrustações formadas por caldeiras no Estado de Pernambuco (POGGI et al., 2015), principalmente devido à presença de fosforito uranífero na região (SOUZA, 2006). Destaca-se ainda que o Ra-226 é o radionuclídeo mais importante de ocorrência natural, em termos de atividades humanas, devido a sua longa meia-vida, radiotoxicidade e abundância de seus antecessores. Este elemento quando ingerido ou inalado apresenta comportamento metabólico similar ao do cálcio, sendo em grande parte assimilado pelos ossos (70% a 90% da quantidade incorporada) e o restante distribuído nos tecidos moles (ICRP, 1993).

Esses resíduos radioativos podem impactar diretamente no ambiente, com possibilidade de causar contaminação e danos, principalmente ao ser humano. Sendo assim, imprescindível a investigação desse material para garantir uma disposição final mais controlada e segura (NEA, OECD, 1979.; USNCEAR, 2010)

Como muitos dos radionuclídeos naturais, mesmo sendo emissores alfa e beta, emitem radiação gama durante o decaimento radioativo, a Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR é comumente aplicada, por ser capaz de determinar diversos radioisótopos simultaneamente em uma mesma amostra (SANTOS JÚNIOR et al., 2009). Dentre as principais dificuldades dessa técnica, está a definição da geometria da amostra e a garantia de equilíbrio secular, que influencia a qualidade dos resultados. Por exemplo, as medições via os raios-gama do Bi-214 e do Pb-214 são utilizadas para a quantificação de Ra-226 por EGAR por terem menores interferências e altas probabilidades de emissão gama. Contudo, o escape do gás Rn-222, radionuclídeo-filho do Ra-226 e radionuclídeo-pai do Bi-214 e do Pb-214, pode prejudicar a confiabilidade dos resultados por EGAR (HOU; ROOS, 2008). Outras técnicas analíticas nucleares podem ser então, utilizadas, como a do Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPF, porém essas técnicas envolvem diversas etapas radioquímicas para a separação dos radionuclídeos (BAHMAN et al., 2005).

Se, por um lado, são escassas as informações na literatura sobre a radioatividade em incrustações provenientes de caldeiras de maneira geral, as informações sobre a composição de elementos químicos das incrustações formadas por caldeiras industriais em Pernambuco são limitadas a alguns elementos químicos alcalinos terrosos como Ba, Ca e Mg (POGGI, 2011). A própria presença de U-238 e Th-232, como precursores das Séries Radioativas, merece atenção para a caracterização desses resíduos. Diversos elementos químicos podem ser enriquecidos nas incrustações, aumentando a problemática ambiental desse tipo de resíduo para a disposição final. Nesse caso, a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF e a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS podem auxiliar na caracterização química das incrustações.

Mesmo com os diversos tratamentos químicos em um sistema fechado de caldeiras industriais, a água contendo quantidades elevadas de radionuclídeos

naturais pode transportar esses elementos radioativos para diversos locais na indústria, além de favorecer a formação de TENORM nas tubulações (AMARAL, 1992; LIMA, 1996; SANTOS, 2010; POGGI, 2011). Com o estudo da distribuição de radionuclídeos no sistema, é possível também investigar os riscos radiológicos associados à formação das incrustações nas tubulações de caldeiras.

Sendo assim, este trabalho teve o objetivo de avaliar os principais aspectos da quantificação de radionuclídeos e de elementos químicos em incrustações formadas por caldeiras de instalações industriais do Estado de Pernambuco. Com a pesquisa científica, os seguintes objetivos específicos foram conduzidos:

- ✓ Avaliar as dificuldades metodológicas para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação de caldeiras por Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR, com relação à geometria e ao equilíbrio secular;
- ✓ Comparar as técnicas analíticas EGAR e CPFGR para determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação;
- ✓ Avaliar o equilíbrio secular a partir da comparação entre as concentrações de atividade de U-238 e Th-232 quantificadas por EGAR em amostras de incrustação.
- ✓ Determinar as concentrações de U e Th por ICP-MS em amostras de incrustação para avaliar o desequilíbrio entre as concentrações desses elementos químicos e as concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 dentro das Séries Radioativas do U-238 e do Th-232.
- ✓ Avaliar a aplicação de EDXRF para caracterizar as amostras de incrustações quanto à presença de Ca, Fe, K, Si, Ti, Mn, Sr e Zn.
- ✓ Realizar um estudo de caso para elucidar a formação de incrustação contendo Ra-226 e Ra-228, assim como também avaliar parâmetros de radioproteção, índice gama, índice alfa, taxa de dose absorvida e dose efetiva anual.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O sucesso das análises químicas e radiométricas de incrustações formadas por caldeiras depende não só das características das técnicas analíticas empregadas, mas também do grau do conhecimento do analista sobre o tipo de matriz, sua complexidade, fatores que afetam a sua formação, assim como da existência de resultados na literatura sobre sua composição química e radiométrica. Devido à escassez dessas informações, este trabalho pode ser considerado pioneiro por providenciar conhecimento básico sobre a formação de incrustações contendo radionuclídeos de interesse ambiental. A formação de incrustações em tubulações de caldeiras industriais está intimamente relacionada com a água utilizada para a produção de vapor, que é dependente também dos processos externos e internos de seu tratamento químico. Uma vez gerados, esses resíduos devem ser manejados, tratados e descartados.

Contudo, a problemática de contaminação ambiental deve ser estudada com relação à determinação das substâncias químicas e radioativas presentes nas incrustações. Para isso, técnicas analíticas nucleares ganham relevância para a correta classificação desses resíduos, todavia, tornam-se necessários estudos sobre fatores que afetam a qualidade do procedimento analítico como geometria de análise radiométrica (recipiente apropriado para a análise) e a influência do equilíbrio secular na determinação radiométrica. Técnicas analíticas nucleares multielementares também facilitam o entendimento da distribuição dos principais radionuclídeos nas incrustações. Já as técnicas espectrométricas favorecem a caracterização química desses resíduos, providenciando parâmetros adequados para a disposição final.

2.1 Formação de incrustações em caldeiras

As incrustações cristalizadas diretamente na superfície das tubulações das caldeiras são formadas por sais com solubilidade limitada, porém não totalmente insolúveis na água da caldeira (GENERAL ELETRIC, 2001). A formação de incrustações em caldeiras industriais é dependente também dos íons dissolvidos na água utilizada para a produção de vapor. A Tabela 1 mostra alguns dos principais constituintes identificados por difração de raios-X em incrustações cristalinas de

caldeira. Altas taxas de transferência de calor levam a altas taxas de evaporação, que concentram a água remanescente na área de evaporação. Um número de diferentes compostos formados de incrustações pode precipitar na água concentrada. A natureza da incrustação formada depende da composição química dessa água concentrada durante a evaporação. Os constituintes normais depositados são cálcio, sílica, alumínio, ferro e sódio (alguns casos). As exatas combinações variam de caldeira para caldeira, de local para local dentro de uma indústria. Comparadas com outras reações de precipitação tais como a formação de fosfato de cálcio, a cristalização da incrustação é um processo lento. Como resultado, os cristais formados são muito bem definidos e um material isolante, duro e denso é formado no metal das tubulações (GENERAL ELETRIC, 2001).

Tabela 1 - Constituintes de incrustações cristalinas de caldeiras identificados por difração de raios-X.

| Constituinte | Fórmula |
|---------------------|--|
| Acmita | $\text{Na}_2\text{OFe}_2\text{O}_34\text{SiO}_2$ |
| Analcita | $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_34\text{SiO}_22\text{H}_2\text{O}$ |
| Anidrita | CaSO_4 |
| Aragonita | CaCO_3 |
| Brucita | $\text{Mg}(\text{OH})_2$ |
| Calcita | CaCO_3 |
| Cancrinita | $4\text{Na}_2\text{OCaO}4\text{Al}_2\text{O}_3\text{CO}_29\text{SiO}_23\text{H}_2\text{O}$ |
| Hematita | Fe_2O_3 |
| Hidroxiapatita | $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ |
| Magnetita | Fe_3O_4 |
| Noseana | $4\text{Na}_2\text{O}3\text{Al}_2\text{O}_36\text{SiO}_2\text{SO}_4$ |
| Pectolita | $\text{Na}_2\text{O}4\text{CaO}6\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$ |
| Quartzo | SiO_2 |
| Serpentina | $3\text{MgO}2\text{SiO}_22\text{H}_2\text{O}$ |
| Tenardita | Na_2SO_4 |
| Wollastonita | CaSiO_3 |
| Xonotlita | $5\text{CaO}5\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$ |

Fonte: Adaptada de General Eletric (2001).

As incrustações formadas podem ser de diferentes tipos, como as de carbonatos, sulfatos, nitratos e silicatos, além das incrustações formadas por depósitos de ferro, que têm coloração escura, sendo sua ocorrência devido à corrosão ou por contaminação de ferro na água (VIANA et al., 2006).

2.1.1 A produção de vapor em caldeiras

A geração de vapor é uma importante operação industrial presente em uma infinidade de processos e segmentos. Citam-se as indústrias químicas e petroquímicas em geral, refinarias de petróleo, açúcar e álcool, diversas indústrias alimentícias e farmacêuticas. Atualmente, o vapor constitui o modo mais econômico e prático de se transferir calor em processos industriais, sendo também utilizado para a geração de trabalho mecânico (TROVATI, 2012).

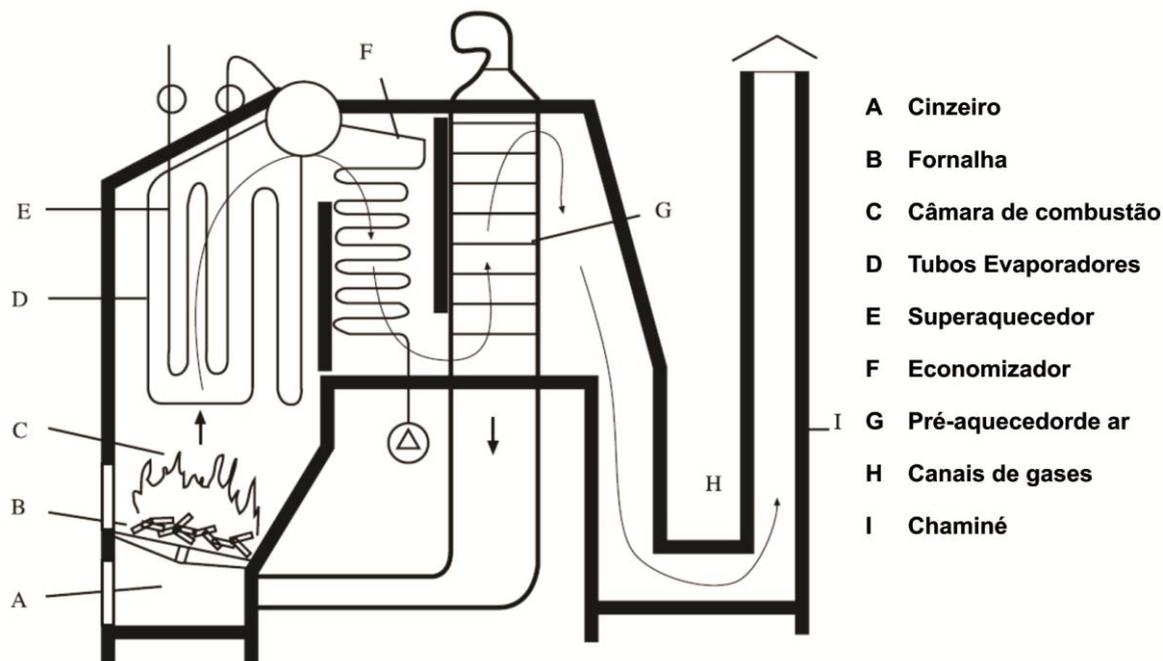
O vapor é produzido em equipamentos denominados caldeiras. As caldeiras, segundo a classificação da norma NR-13 (BRASIL, 2006), são todos os equipamentos que, simultaneamente, geram e acumulam vapor de água ou outro fluido. De acordo com Bega (2003), uma caldeira é composta por dois sistemas básicos:

- O sistema vapor-água, também chamado de “lado de água” de caldeira,
- O sistema combustível-ar-gás da combustão ou “lado” de fogo da caldeira.

Esse sistema inclui o combustível e o ar de combustão, que são misturados na câmara de combustão para a conversão de energia química do combustível em energia térmica (calor), que é transferida para o sistema vapor-água para a geração de vapor.

Os componentes funcionais de uma caldeira industrial estão destacados na Figura 1. Já a Tabela 2 descreve as principais características dos componentes clássicos de caldeira.

Figura 1 – Componentes de uma caldeira complexa.



Fonte: Modificado de Centrais Elétricas Brasileiras (2005).

Tabela 2 – Descrição dos componentes básicos de uma caldeira

| Componente | Descrição |
|-------------------------|--|
| Cinzeiro (A) | Depósito de cinzas ou restos de combustíveis que atravessam o suporte de queima sem completarem sua combustão |
| Fornalha (B) | Local de início da queima do combustível |
| Câmara de combustão (C) | Local em que se é consumido todo o combustível antes dos produtos de combustão atingirem e penetrarem no feixe de tubos |
| Tubos evaporadores (D) | Vaso fechado e pressurizado com tubos contendo água que, ao receber calor, transforma-se em vapor |
| Superaquecedor (E) | Responsável pela elevação da temperatura do vapor saturado produzido na caldeira |
| Economizador (F) | Componente no qual a temperatura da água de alimentação sofre elevação, aproveitando o calor residual dos gases da combustão |
| Pré-aquecedor de ar (G) | Componente cuja função é aquecer o ar de combustão para introduzi-lo na fornalha, aproveitando o calor |
| Canais de gases (H) | São trechos intermediários ou finais para a circulação dos gases de combustão até a chaminé |
| Chaminé (I) | Tem função de retirar os gases da instalação lançando-os na atmosfera (tiragem) |

Fonte: Modificado de Centrais Elétricas Brasileiras (2005).

2.1.2 Qualidade da água utilizada na produção de vapor em caldeiras

A localização de uma indústria química está muitas vezes diretamente ligada às suas necessidades referentes à quantidade e às características físico-químicas dos recursos hídricos disponíveis. Essas águas podem ser de origem superficial, de abastecimento público ou subterrânea. Contudo, águas subterrâneas são geralmente utilizadas com maior frequência por razões econômicas.

De acordo com a Associação Brasileira de Águas Subterrâneas – ABAS (2008), as águas subterrâneas preenchem os poros ou vazios intergranulares das rochas sedimentares, ou fraturas, falhas e fissuras existentes nas diferentes camadas geológicas (GIAMPÁ; GONÇALES, 2006; VIANA, 2006). As águas subterrâneas apresentam algumas propriedades vantajosas com relação às águas superficiais como a dispensa de tratamentos químicos como floculação e decantação e de locais para armazenamento em superfície, além de sofrerem menor influência das variações climáticas. Outra vantagem é a presença reduzida de agentes indesejáveis como microrganismos, patógenos e compostos orgânicos (GIAMPÁ; GONÇALES, 2006).

Na região metropolitana do Recife - RMR, encontram-se dois principais aquíferos, o Beberibe e o Barreiras. O Beberibe constitui o principal manancial hídrico subterrâneo da RMR e vem sendo amplamente utilizado para o abastecimento das populações dos municípios do setor norte, além de suprir de água aos seus parques industriais e recreativos. Já o aquífero Barreiras tem sua formação constituída no litoral Norte. Sua exploração é bem desenvolvida, tendo em vista sua área aflorante.

Dependendo do local de captação, a água pode conter elevados teores de sais de cálcio e magnésio, por exemplo, provocando a chamada dureza da água. Águas duras caracterizam-se pela presença de cátions divalentes, os quais são capazes de reagir e formar precipitados com certos ânions presentes na água, produzindo crostas. A dureza da água promove a formação de incrustações em caldeiras, aquecedores e canalizações (VIANA et al., 2006; SILVA; OLIVEIRA, 2001).

Conforme Sarev e Martinelli Junior (1998) e Bazzo (1992), a água considerada ideal para alimentação de caldeiras não corrói as tubulações metálicas e seus acessórios, não deposita substâncias incrustantes e não promove arraste e

não forma espuma. Como fontes naturais de águas com estas características são raramente disponíveis, toda água utilizada na caldeira deve ser submetida a tratamentos químicos para a eliminação de impurezas presentes ou sua troca por produtos menos prejudiciais para a produção de vapor em caldeiras.

Visando garantir as características citadas anteriormente, deve-se primeiramente estabelecer a monitoração de parâmetros físico-químicos nas águas de alimentação da caldeira tais como pH, temperatura, alcalinidade, dureza, cloretos, oxigênio dissolvido, gás carbônico, sulfatos, sulfitos, fosfatos, sílica, ferro, manganês e sólido totais (BAZZO, 1992). Esses parâmetros são fundamentais para caracterizar a água de abastecimento da caldeira. Conforme os resultados encontrados, pode-se propor soluções eficazes sobre os processos de tratamentos das águas de caldeira nos sistemas geradores de vapor (AZZOLINI, 2007). Esses processos de tratamentos das águas são denominados de tratamento externo, quando água é tratada antes da entrada no sistema, e de tratamento interno para a água já presente e circulante nas tubulações das caldeiras.

2.1.2.1 Tratamento externo

Como a água de abastecimento é proveniente de poços, apesar da baixa quantidade de sais (principalmente de cálcio e de magnésio), os sais dissolvidos ainda presentes podem ser concentrados em função da grande taxa de evaporação. Os sais concentrados acarretam, além de problemas de entupimento dos bicos sopradores de vapor, a formação das incrustações (GOUVÊIA et al, 2012). As técnicas empregadas no tratamento externo da água agem no sentido de concentrar uma ou mais impurezas em particular, gerando efluentes altamente enriquecidos nessas impurezas (BUCHARD, 1979). Os métodos de tratamentos externos mais comuns são classificados em:

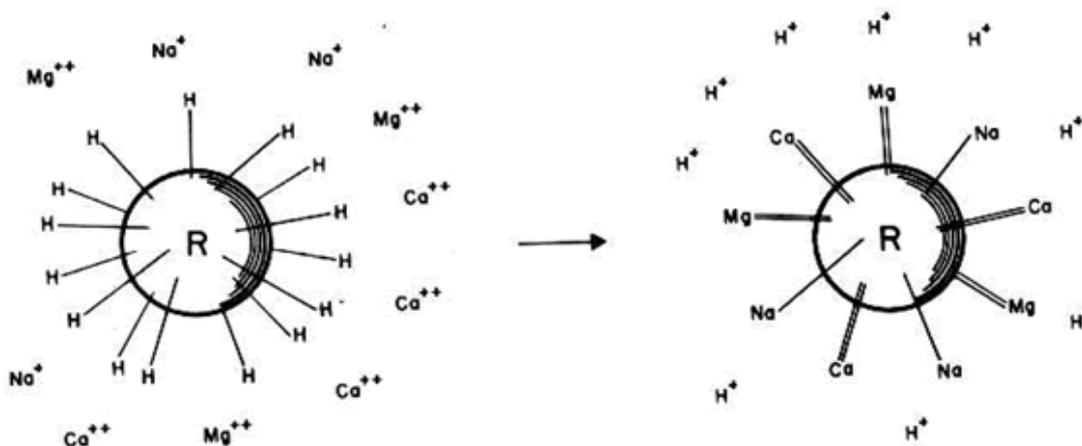
- Clarificação – Engloba coagulação, floculação e decantação da água, com finalidade de reduzir ou remover sólidos em suspensão.
- Abrandamento – Consiste na redução da dureza da água. A adição de cal reduz a quantidade de bicarbonato de cálcio pela precipitação de carbonato de cálcio. A adição de calcário pode também remover a

alcalinidade magnesiana pela formação de hidróxido de magnésio e carbonato de cálcio.

- Desaeração mecânica – São processos que utilizam o vapor para aquecer a água e eliminar gases dissolvidos.
- Remoção de sílica – Os métodos mais utilizados para remoção da sílica são a troca iônica e o tratamento com óxido de magnésio calcinado.
- Troca iônica (desmineralização e, também, abrandamento) – Nesse processo são utilizadas substâncias sólidas e insolúveis com a propriedade de, quando em contato com soluções de íons, trocar esses íons com outros de sua própria estrutura, sem que haja alterações de suas características estruturais.

Dentre esses métodos, dependendo da finalidade do tratamento de água de alimentação de caldeira, um dos mais utilizados na indústria são os processos de troca iônica (desmineralização e abrandamento). As substâncias utilizadas como trocadores iônicos são grandes moléculas orgânicas ou minerais insolúveis em água, que apresentam cadeias poliméricas reticuladas contendo grupos funcionais ligados ou sítios carregados ao longo de sua estrutura. Os íons que neutralizam a carga desses sítios podem ser trocados por íons como hidrogênio ou complexos iônicos de mesma carga quando em contato com uma solução eletrolítica. Esse processo é observado na Figura 2 (WALTON; ROCKLIN, 1990).

Figura 2 - Processo de abrandamento de troca iônica por hidrogênio



Fonte: Trovati (2012).

As resinas de troca iônica vêm evoluindo de maneira a produzir uma água desmineralizada com qualidade cada vez melhor por meio de produtos de estrutura básica como os copolímeros de estireno e de divinilbenzeno e os copolímeros acrílicos e metacrílicos (ARAÚJO et al., 2005). As resinas orgânicas sintéticas de troca iônica são, atualmente, as mais utilizadas no tratamento de água, sendo classificadas em resinas catiônicas fracamente ácidas, catiônicas fortemente ácidas, aniônicas fracamente básicas e aniônicas fortemente básicas (MENDHAM et al., 2002).

Além do tratamento externo da água, emprega-se também o tratamento químico interno, proporcionando resultados bem mais satisfatórios quanto à qualidade da água para a indústria.

2.1.2.2 Tratamento interno

São processos baseados na aplicação de aditivos químicos para alterar qualidade da água já no interior das caldeiras. Essa etapa é imprescindível, pois compensa as possíveis variações indesejadas nos parâmetros das águas tratadas no tratamento externo e no sistema pré-caldeira para assegurar a proteção das instalações durante a operação (BUCHARD, 1979). Os métodos de tratamento interno mais comuns promovem a transferência de íons de cálcio e o magnésio da água para resina, o controle de pH, de cloretos e sólidos totais e de oxigênio dissolvido.

Existem diferentes formas de se combater a dureza:

✓ Precipitação com fosfatos - Aplica-se a águas de baixa dureza, não turvas, cujo tratamento consiste na adição de trifosfato de sódio no próprio tanque de alimentação de água ou no tubo de injeção no interior da caldeira, por meio de um dosador contínuo. É o método mais econômico. As reações do fosfato no interior da caldeira precipitam os sais de cálcio de tal forma que não aderem à superfície metálica. O precipitado formado pelas reações, sob a forma de lodo, deposita-se nas partes inferiores da caldeira, permitindo sua eliminação por meio de descargas intermitentes (CENTRAL ELÉTRICA BRASILEIRA, 2005).

✓ Tratamento com quelatos - Causa a complexação (quelação) dos íons de cálcio e magnésio da água, formando compostos estáveis e solúveis, prevenindo assim de se incrustarem na caldeira. Como vantagem, não há formação de lamas (CENTRAL ELÉTRICA BRASILEIRA, 2005). O tratamento complexométrico em águas de caldeiras, utilizando agentes complexantes ou quelantes, como o Etilenodiamino Tetracetato de Sódio, EDTA Na₄, ou o Nitrilotriacetato de Sódio, NTA Na₃, formam compostos complexos solúveis e termo-estáveis. Os cátions de cálcio e magnésio tornam-se indisponíveis para reagir com ânions e formar as incrustações (BUCHARD, 1979).

Para o controle de pH e de alcalinidade, o produto empregado é o hidróxido de sódio a 50%. Em geral, não é necessário utilizar ácidos nesse controle, pois as águas de alimentação das caldeiras já são geralmente ácidas (BUCHARD, 1979).

Quando a concentração de cloretos é muito elevada, problemas de corrosão podem ser detectados, enquanto que altos teores de sólidos totais podem resultar em problemas de arraste nas tubulações. Para o controle desses parâmetros, purgas são utilizadas (BUCHARD, 1979).

O controle de oxigênio dissolvido é realizado após processo de desaeração mecânica com uso de sulfito de sódio (Na₂SO₃) e hidrazina (N₂H₄) para removerem quimicamente traços de oxigênio dissolvido remanescentes na água de alimentação. A hidrazina é ainda empregada para a redução de Fe e Cu, convertendo Fe₂O₃ em Fe₃O₄ e CuO em Cu₂O. Ambas as reações são desejáveis na superfície das tubulações metálicas, porque formam filmes de óxidos metálicos que protegem as tubulações da caldeira (BUCHARD, 1979).

Mesmo com o tratamento mais rigoroso que se possa adotar, dificilmente elimina-se da água todos os sais em solução, com exceção do método da destilação ou osmose reversa. Sendo assim, a caldeira seguirá acumulando e concentrando os sais presentes na água. A concentração deve ser mantida até o limite de solubilidade para o controle dos fenômenos de formação de incrustação, de arraste de partículas sólidas pelo vapor e da formação de espuma. A descarga da caldeira também mantém a concentração destes sais dentro dos limites convenientes, além de arrastar o lodo que se acumula nas partes inferiores da caldeira (CENTRAL ELÉTRICA BRASILEIRA, 2005).

Caso os tratamentos de água não sejam convenientemente realizados, intensifica-se a formação de incrustações, que levam a sérios problemas principalmente de cunho econômico e ambiental.

2.1.3 Prejuízos econômicos causados as indústrias devido à formação de incrustações por caldeiras

Quando presentes em equipamentos e tubulações, as incrustações diminuem a eficiência da troca térmica e obstruem o sistema, havendo redução em seus diâmetros, provocando paradas e, muitas vezes, danos aos equipamentos. Quando essas incrustações ocasionam diminuição da eficiência de troca térmica, ocorre o aumento no consumo de energia para compensar essa deficiência, implicando em aumento de consumo de combustível. Entretanto, essa não é a única dificuldade, pois o aumento na temperatura da caldeira propicia a fadiga dos materiais, formando locais com aeração diferenciada, acelerando o processo de corrosão, tornando o risco de explosão eminente, em função dos problemas mencionados e das características da água (GOUVÊIA et al, 2012).

As incrustações trazem problemas no desempenho das caldeiras com relação à formação de vapor, uma vez que a quantidade de incrustações acumuladas nas paredes dos dutos que transportam a água causa a redução na eficácia do processo. Isto se deve à redução do diâmetro dos dutos ao longo do tempo, com a consequente diminuição do fluxo de água. Um dos parâmetros básicos a ser observado em caldeiras é a condutividade térmica da água, pois quando a condutividade é reduzida, diminui-se também o rendimento da caldeira (PASTOR et al.,2009). A condutividade térmica dos principais compostos incrustantes é significativamente inferior a dos metais que normalmente compõem as caldeiras e seus equipamentos periféricos, notadamente de aço carbono e cobre, conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Condutividade térmica de diferentes tipos de incrustações e das tubulações metálicas

| Composto Químico | Condutividade Térmica (kcal.m⁻².h⁻¹.c⁻¹) |
|---------------------------------|--|
| Incrustação à Base de Sílica | 0,2 ~ 0,4 |
| Incrustação à Base de Carbonato | 0,4 ~ 0,6 |
| Incrustação à Base de Sulfato | 0,6 ~ 2,0 |
| Liga de Aço Carbono | 40 ~ 60 |
| Liga de Cobre | 320 ~ 360 |

Fonte: Pastor et al. (2009).

Os valores apresentados na Tabela 3 mostram que, quando da ocorrência de incrustações, existe considerável aumento da resistência à transferência do calor gerado na câmara de combustão da caldeira para água. A eficiência do processo é diminuída pela presença de incrustações sobre a superfície de troca térmica. Paralelamente aos riscos inerentes à própria segurança operacional do equipamento, a presença de incrustações também acarreta prejuízos quanto ao custo de operação da caldeira. De acordo com a Thermidaire (2009), uma incrustação de 3,7 mm de espessura pode aumentar o consumo de combustível da caldeira em 18%. Simultaneamente, o tratamento de água correto poderá reduzir os custos em, no mínimo, 20% (THERMIDAIRE, 2009). Na Tabela 4, podem ser visualizadas as perdas de eficiência da caldeira devido a incrustações.

Tabela 4 - Perdas de eficiência da caldeira devido à presença de incrustações

| Espessura da incrustação (mm) | Percentual de perda da eficiência (%) | Carvão consumido por tonelada (libra) | Aumento do consumo de combustível (%) |
|--------------------------------------|--|--|--|
| 0,05 | 4,0 | 80 | 4,0 |
| 1,0 | 7,0 | 140 | 7,0 |
| 2,0 | 11 | 220 | 11 |
| 3,65 | 18 | 360 | 18 |
| 6,25 | 38 | 760 | 38 |
| 12,7 | 60 | 1200 | 60 |
| 19,5 | 80 | 1800 | 80 |

Fonte: Adaptada de Thermidaire (2009)

A importância do tratamento correto de águas de caldeiras pode ser observada também nas usinas de cana-de-açúcar em que, para a moagem de 10.000 toneladas de cana-de-açúcar por dia, consomem-se como combustível 429 toneladas de bagaço de cana-de-açúcar para uma espessura de incrustação de 1/16 polegadas. Enquanto isso, para uma espessura de incrustação de 1/32 polegadas, a quantidade de combustível consumido é 231 toneladas, alcançando redução de praticamente 50% no consumo de combustível utilizado no processo da moagem (CUDDIHY et al., 2005).

Diante do exposto, mais uma vez, reforça-se a necessidade da garantia da qualidade das águas utilizadas nas caldeiras. Caso contrário, será gerada, assim, uma grande quantidade de resíduos sólidos e, por conseguinte, acréscimo no passivo ambiental decorrente desses procedimentos.

2.2 Relevância ambiental e para a saúde humana dos resíduos de incrustações formados por caldeiras

Os resíduos de incrustações provenientes das indústrias necessitam de atenção especial com relação à sua destinação final, pois podem conter substâncias químicas tóxicas e até resíduos radioativos. Normas específicas quanto à disposição final de resíduos radioativos são providenciadas nessa seção, além de características dos radionuclídeos Ra-226 e Ra-228 presentes em incrustações, assim como sua relevância para a proteção radiológica. A escassez de informações sobre os elementos químicos presentes nas incrustações também foi demonstrada nas seguintes seções.

2.2.1 Radioatividade natural

Os radionuclídeos, incluindo os precursores, das Séries Radioativas de U-238 e de Th-232 geralmente encontram-se presentes nos materiais classificados como NORM. Seu emprego na indústria pode causar um incremento significativo na radioatividade, gerando TENORMs. Naturalmente, o aumento na taxa exposição da população não pode ser desprezado (GAZINEU, 2005). É importante destacar também a forma de mobilidade desses radionuclídeos naturais, localizados em

depósitos geológicos, que podem ser trazidos para a superfície por meio da captação de água (BONOTTO, 2006). Além do mais, a formação de TENORM pode ocorrer em diversos tipos de indústrias que utilizam água em seus processos, tendo sido observada na indústria de mineração, na produção de energia (em incrustações e borras formadas na produção de petróleo), e em resíduos de tratamento de águas e efluentes (GAZINEU, 2005; KLEINSCHMIDT; AKBER, 2007).

Kleinschmidt e Akber (2007) observaram em suas pesquisas que elevadas concentrações de rádio em água subterrânea ocorrem devido à interação entre as características geológicas do aquífero e as propriedades físico-químicas do radionuclídeo. De acordo com esses autores, os resíduos gerados durante o tratamento de água podem conter elevadas concentrações de U-238, Ra-226 e Pb-210 quando comparados com os valores de referência adotados pela UNSCEAR (2000). Atualmente, pesquisas realizadas por Poggi et al, (2015) revelaram valores apreciáveis para a concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação coletadas em tubulações de caldeiras industriais, demonstrando a necessidade de maior cautela com esse tipo de resíduo, uma vez que podem conter quantidades significativas de Ra-226 e Ra-228.

Na indústria do petróleo, em termos comparativos, pode-se dizer que a produção de óleo em suas diversas etapas modifica as condições do processo, pela alteração do pH, redução de pressão e pelo borbulhamento dos gases. Mudanças nesses parâmetros favorecem a concentração de radionuclídeos em borras, material arenoso e incrustações. Os radionuclídeos encontrados normalmente nessas amostras são Ra-226, Ra-228 e Pb-210 (VEGUEIRA et al.,2002; MATTA et al.,2001; GODOY,1996).

Apesar das normas e regras específicas para TENORM serem muito restritivas, no Brasil, não existem normas direcionadas a esse problema. Com relação especificamente a incrustações retiradas de caldeiras, foram encontrados poucos dados na literatura que reportassem valores referentes à concentração de atividade de radionuclídeos nesses resíduos (POGGI et al., 2015). Por isso, houve necessidade de se comparar as incrustações geradas nas caldeiras com as incrustações produzidas em extração e produção de petróleo.

2.2.2 Impactos ambientais e a saúde humana

A problemática ambiental tem sido destaque em todos os setores da sociedade. A explosão demográfica, agregada a fatores tais como a intensa industrialização, escassez de alimentos, degradação hídrica, poluição e esgotamento dos recursos naturais, tem estimulado a preocupação com os recursos naturais. Por este motivo muitas pesquisas estão sendo desenvolvidas como o intuito de reduzir ou extinguir os impactos ambientais causados pelos diversos tipos de resíduos industriais contendo radionuclídeos, que em geral são descartados no solo, na água e/ou no ar (GAZINEU, 2005; PALOMO et al.,2010; POGGI et al.,2015). Esses resíduos podem conter elementos radioativos que acarretam inúmeros problemas de saúde aos indivíduos, assim como também, danos ambientais. Ressalta-se ainda, que os poluentes contidos nesse material podem chegar ao homem através de diferentes vias de exposição, incluindo a cadeia alimentar, inalação ou ingestão de poeira com a presença de particulados radioativos e a inalação de radônio e seus filhos que podem chegar à atmosfera como resultado da exalação dos isótopos de radônio da sub-superfície ou de materiais de construção, por exemplo (ICRP, 2000).

É importante destacar ainda que a radioatividade associada aos resíduos NORM/TENORM, em contraste com resíduos radioativos da indústria nuclear - onde há o maior risco para o ambiente e sem dúvida ocorre apenas em casos de manutenções impróprias ou acidentes - tem o potencial de causar exposições elevadas aos ecossistemas em grandes áreas e sob regimes de gestão radiológicos mal regulados. No entanto, a maioria dos estudos concentra-se nos cálculos das doses eficazes nas espécies pertencentes à cadeia alimentar humana, desconsiderando os efeitos altamente nocivos à biota que esses resíduos radioativos podem gerar (LANDA, 2007; MICHALIK et al, 2013). Isso ocorre porque a maioria dos autores segue a recomendação da ICRP de 1991, que afirma: “No momento, a Comissão se preocupa com o ambiente humano apenas no que diz respeito à transferência de radionuclídeos através dos compartimentos ambientais, uma vez que esta afeta diretamente a proteção radiológica do homem” (ICRP, 1990). Em vista disso, recentemente tem sido mencionada por novas

recomendações da ICRP a necessidade de considerar o risco de radiação à biota não humana, independentemente dos riscos para os seres humanos (ICRP, 2008).

Há necessidade de uma abordagem formal e mais precisa para o risco de radiação ao ambiente, principalmente os riscos causados pela radiação de materiais radioativos naturais provenientes dos tratamentos de resíduos industriais. Assim, o monitoramento e prevenção do risco de radiação causada pelo aumento de radioatividade natural devem se tornar obrigatórios para as industriais de processamento de NORM/TENORM (UNSCEAR, 2010; MICHALIK et al, 2013).

O Comitê das Nações Unidas para os Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR) é o organismo científico da Organização das Nações Unidas (ONU) encarregado de gerar relatórios dos níveis de radiação e dos efeitos causados pela exposição à radiação ionizante. Enquanto isso, a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) é o órgão da ONU encarregado de definir e difundir os padrões de proteção e segurança para a radiação ionizante e garantir o uso pacífico das atividades nucleares. A AIEA coloca uma ênfase especial na proteção do público e do meio ambiente. Enquanto isso, muitos países possuem órgãos encarregados de fiscalizar o uso da radiação, prevenir acidentes radiológicos e seu impacto na sociedade. No Brasil, estas atribuições estão a cargo da Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN (SILVA, 2007)

2.2.3 Legislação brasileira

As normas brasileiras relacionadas à radioatividade são emitidas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), que é o órgão federal responsável pelo licenciamento e fiscalização das instalações nucleares e radiativas brasileiras. Com relação aos resíduos radioativos, dentre as normas da CNEN, não existe citação com relação a incrustações formadas em dutos, equipamentos ou instalações ligadas a qualquer tipo ou forma de caldeiras. Entretanto, é possível mencionar algumas normas e regulamentação que se aplicam à Proteção Radiológica e a Resíduos Sólidos:

- ✓ Norma CNEN-NN-3.01 (CNEN, 2014). Estabelece as Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica, abrangendo os princípios, limites,

obrigações e controles básicos para a proteção do homem e do ambiente contra possíveis efeitos causados pela radiação ionizante.

- ✓ Norma CNEN-NE-6.02 (CNEN, 2014). Estabelece o processo relativo ao licenciamento de instalações radiativas no tocante às atividades relacionadas com a localização, construção, operação e modificações de instalações radiativas.
- ✓ Norma CNEN-NN-6.05 (CNEN, 1985). Estabelece critérios gerais e requisitos básicos relativos à gerência de rejeitos radioativos em instalações radiativas.

Até janeiro de 2005, a CNEN não possuía legislação específica para a indústria de petróleo no que se refere a TENORM. No decorrer desse mesmo ano, foi publicada uma regulamentação, a POSIÇÃO REGULATÓRIA – 6.02/002 (CNEN, 2005) para as “Instalações de Produção de Petróleo e Gás dos Materiais, Peças ou Componentes Contaminados com Ra-226 e Ra-228 e seus Descendentes Radioativos”. Esse documento reporta-se ao capítulo 4 da Norma CNEN-NE-6.02 (CNEN, 1998) e a sua aplicação na classificação de instalações de produto e exploração de petróleo e gás, contendo materiais, peças ou componentes contaminados com Ra-226 e Ra-228 e seus descendentes radioativos.

Além do mais, neste caso, a instalação também estará sujeita às demais normas aplicáveis da CNEN (CNEN, 2014). Com relação ainda à Posição Regulatória, qualquer instalação de produção de petróleo e gás, em decorrência de sua operação, que possa acumular quantidades de materiais contendo Ra-226 e/ou Ra-228 e seus descendentes radioativos em quantidades superiores a 100 Bq.g^{-1} (100 kBq.kg^{-1}) deve ser classificada de acordo com os critérios estabelecidos na Seção 4 da Norma CNEN-6.02. Um cronograma para o atendimento aos requisitos de radioproteção aplicáveis à situação deve ser estabelecido e submetido à aprovação da CNEN. As Normas CNEN-NN-3.01, “Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica”, CNEN-NE-6.05 “Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radiativas” e CNEN-NE-5.01 “Transporte de Material Radioativo” devem ser aplicadas quando do manuseio, transporte, armazenamento ou deposição desses materiais.

É importante ainda citar a Norma CNEN-NN-4.01, de janeiro de 2005, da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), que regulamenta instalações

minero-industriais. Nesse caso, os resíduos decorrentes da manipulação, processamento e armazenamento de minérios, matéria-prima, estéreis, resíduos, escórias e rejeitos contendo radionuclídeos das séries naturais do urânio e do tório com concentrações de atividade inferiores a 10 Bq g^{-1} (10 kBq kg^{-1}), as instalações estarão isentos de controle específico.

Diante dessas Leis e Normas, pode-se perceber que esforços bastante significativos vêm sendo tomados no intuito de garantir a saúde dos trabalhadores, do público e do ambiente de uma maneira mais controlada e segura. Esses cuidados devem sempre existir com trabalhadores que estão expostos às taxas de dose e com a população que reside em áreas que podem ser possivelmente contaminadas (solo e água). Nesse caso, destaca-se ainda a importância dos riscos radiológicos do rádio, principalmente do Ra-226, devido a sua longa meia-vida, radiotoxicidade e abundância isotópica.

2.2.4 Rádio

O rádio é um elemento químico amplamente presente no ambiente, em vários níveis de concentração no solo, na água e nas rochas. Esse elemento faz parte do grupo dos metais alcalinos terrosos (do mesmo modo que Mg, Ca, Sr e Ba), que são extremamente reativos. Raramente encontram-se no estado livre e apresentam propriedades químicas semelhantes aos outros elementos pertencentes ao seu grupo, principalmente, o bário e cálcio (LENZI, 2009). Por apresentar moderada solubilidade em água, a remoção do rádio a partir de cristais mistos é favorecida, podendo co-precipitar como calcita (CaCO_3), barita (BaSO_4), carbonato de estrôncio (SrCO_3) e sulfato de estrôncio (SrSO_4). Esse elemento químico geralmente apresenta mobilidade em águas com baixas concentrações de oxigênio e ricas em sais; já em águas oxigenadas e pouco mineralizadas, o rádio é insolúvel. Se as condições da água passarem de anaeróbias para aeróbias, o rádio conseqüentemente formará precipitado com hidróxido de ferro e manganês (WISSER; WILKEN 2003).

Na natureza, o rádio é encontrado em quatro formas isotópicas, decorrentes do decaimento radioativo de U-238 e de Th-232, identificadas na Tabela 5. O ^{226}Ra é um dos radionuclídeos mais importantes da série do ^{238}U , seus descendentes, ^{222}Rn

e ^{210}Po , são radioisótopos importantes da série. No entorno de locais próximos a minas de urânio, tanto Ra-226 pode ser encontrado nos resíduos de mineração, quanto pode também ser transportado por ação dos ventos ou da água (CLULOW; PYLE, 1997).

Tabela 5 - Isótopos do rádio, suas respectivas meias-vidas, tipo de radiação, energia, probabilidade gama e radionuclídeos-filhos

| Isótopos | Radionuclídeo precursor | Meia-vida | Radiação: energia (MeV); (probabilidade) | Isótopo filho |
|-------------------|-------------------------|-----------|--|-------------------|
| ^{228}Ra | ^{232}Th | 5,8 a | β : 0,039 (40%) β : 0,013 (30%) | ^{228}Ac |
| ^{226}Ra | ^{238}U | 1.602 a | α : 4,784 (94,5%) α : 4,601 (5,55%) | ^{222}Rn |
| ^{224}Ra | ^{232}Th | 3,7 d | α : 5,6854 (94,9%) α : 5,4486 (5,06%) | ^{220}Rn |
| ^{223}Ra | ^{235}U | 11,4 d | α : 5,7162 (52,6%) α : 5,6067 (25,7%) | ^{219}Rn |

a = ano

d = dia

Fonte: UNSCEAR (2010)

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency – USEPA, 2000) considera os isótopos de Ra, principalmente Ra-226 e Ra-228, agentes carcinogênicos devido à sua radiotoxicidade. Pesquisas sobre a radiotoxicidade do Ra-226 são de grande interesse, não só pela importância radioepidemiológica, mas também por sua grande biodisponibilidade no ambiente (MILLS, 1994).

A radiotoxicidade do ^{226}Ra resulta da (a) fixação desse radionuclídeo nos ossos, sendo química e fisiologicamente similar a do cálcio, (b) da meia vida física e biológica longas e (c) da emissão de partícula alfa devido ao seu decaimento (IYENGAR, 1990). As emissões alfa são sempre acompanhadas por radiação gama, tanto para o radioisótopo Ra-226 como para o Ra-228 (CEPA, 2006).

Ra-228, produto de decaimento do ^{232}Th , com tempo de meia-vida longo de 5,7 anos, decai para Ac-228 (Tabela 5). A energia média de 400 keV das partículas

beta emitidas por esse radionuclídeo é suficiente para produzir ionização e excitação nas moléculas durante seu percurso pelo meio. Sendo assim, Ra-228 também é um radioisótopo perigoso para a saúde do ser humano e animais, quando incorporado ao organismo (SILVA, 2006).

O nível máximo de contaminação por rádio em água de abastecimento nos Estados Unidos foi definido pela USEPA (2000) como 185 mBq.L^{-1} . Para Ra-226, este valor corresponde a 110 mBq.L^{-1} . A longa meia-vida desse radionuclídeo garante sua persistência no aquífero, enquanto que a concentração de atividade de Ra-228 é controlada devido à baixa solubilidade do tório. A curta meia-vida de Ra-228 impede o seu transporte até longas distâncias (SIDLE et al., 2001).

É importante destacar a presença de gás radioativo Rn-222, que é produto do decaimento de Ra-226. Devido às suas características, esse gás potencializa os efeitos radiotóxicos do Ra-226, devido à possibilidade de inalação e danos diretos aos organismos.

2.2.5 Rn-222 e seus filhos

O radônio (Rn) é um gás nobre, inodoro, insípido e está sempre associado às Séries Radioativas do U-238 e do Th-232 (WISSER; WILKEN, 2003). Por ser um gás inerte, o radônio não reage. Porém, devido ao seu grande raio atômico ($1,45 \times 10^{-10} \text{ m}$), é adsorvido facilmente em substâncias como carvão e sílica gel (EPA, 1991). Rn-222 é o gás produto da série radioativa do U-238 a partir do decaimento alfa do Ra-226. Ele é capaz de difundir-se (meia-vida de 3,8 dias) através do solo e dos materiais de construção, podendo exalar para o interior dos ambientes. Assim, é um dos radionuclídeos de grande importância radiológica e ambiental (BERETKA; MATHEW, 1985). O Rn-222 é facilmente adsorvido em substâncias como sílica-gel e carvão, sendo solúvel em meio aquoso (EPA, 1991).

Rn-222 não interage com o trato respiratório, sendo os danos devidos à sua inalação causados pelos seus descendentes de meia-vida curta, os radioisótopos Po-218, Pb-214, Bi-214 e Po-214. Esses radionuclídeos podem danificar as células ao se depositarem no pulmão, causando alterações genotóxicas e mutagênicas (ICRP-65, 1994). Os descendentes do Rn-222 são responsáveis pela maior parte da

dose recebida pelo sistema respiratório, assim como também, pela ingestão (CAMPOS, 1994; UNSCEAR, 2000).

Diversos fatores podem contribuir para o aumento dos níveis de Rn-222 nos ambientes, tais como temperatura e umidade do ar, composição e características dos materiais e ventilação do ambiente (CAMPOS, 1994). As características dos materiais influenciam nos processos de emanção e exalação do gás, sendo a emanção o processo que controla o movimento do átomo de Rn-222 do grão para o espaço poroso do material, e a exalação o processo, em que o átomo sai do espaço poroso do material para o ambiente (COSTA, 2011). A Comissão Internacional de Proteção Radiológica recomenda que a concentração de Rn-222 em habitações seja até $300 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ e que, em ambientes fechados, seja adotado o valor de $1000 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ como nível de ação para a adoção de medidas de proteção radiológica ocupacional (ICRP, 2008).

Com relação aos radionuclídeos naturais, os descendentes das séries do U-238 e do Th-232 são considerados as fontes de exposição externa mais relevantes. Todavia, é evidente a necessidade de investigar as concentrações de alguns elementos químicos presentes nos resíduos industriais.

2.2.6 Elementos químicos

Conforme mencionado anteriormente, alguns elementos químicos como Ca, Mg, Fe, Na e Si podem ser frequentemente encontrados em incrustações formadas nas tubulação das caldeiras (GENERAL ELECTRIC, 2001). Sendo esses elementos químicos considerados bastante abundantes no ambiente, altíssimas concentrações na ordem de porcentagem podem interferir significativamente nos compartimentos ambientais (SALOMONS et al., 1995). Silício, por exemplo, é o mais abundante elemento químico da crosta terrestre com grande potencial carcinogênico devido à sua predominância em particulados atmosféricos finos – PM10 (GUNTER, 1999).

Todavia, são raros os trabalhos encontrados na literatura sobre a composição de elementos químicos essenciais em incrustações formadas por caldeiras. Poggi (2011) observou valores de cálcio e magnésio bastantes elevados para amostras de incrustações de caldeira de Pernambuco. A dureza da água foi diretamente correlacionada com a presença de cátions metálicos bivalentes, os

quais são capazes de reagir com ânions presentes na água para formar incrustações (SILVA; OLIVEIRA, 2001). Nesse estudo, Ra-226 e Ra-228 co-precipitaram com bário, estando diretamente relacionado com esses radionuclídeos. Essa precipitação ocorre geralmente na forma de sulfatos, pois ambos pertencem à mesma família química IIA da tabela periódica (LAURIA et al., 2007).

Diretamente relacionados com a radioatividade, estão os elementos químicos urânio e tório. Para esses elementos, além do ponto de vista radiológico, devem também ser levados em consideração, os efeitos causados pelas propriedades físico-químicas desses elementos químicos. O urânio é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, com concentração média típica de $2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ (AIETA et al., 1987), enquanto a concentração de tório atinge cerca de 11 mg kg^{-1} (VIERS et al., 2009). Esses elementos químicos possuem alta toxicidade aos organismos vivos quando ingeridos ou inalados (GADD; GRIFFITHS, 1977).

Pode-se destacar também a toxicologia do urânio como uma nefrotoxina. Muitos estudos isolados foram conduzidos para estabelecer os mecanismos tóxicos do urânio em doses agudas altas a moderadas, em animais. No entanto, poucos estudos foram feitos sobre os efeitos biológicos da ingestão crônica de urânio em seres humanos. As descobertas epidemiológicas mais recentes sugerem uma relação entre o urânio e envolvimento renal (ZAMORA et al., 2009).

É evidente que, diante do desconhecimento da composição química de incrustações de caldeiras, outros elementos químicos podem também ser enriquecidos devido à co-precipitação na formação dos cristais. Com isso, torna-se importante a monitoração tanto de radionuclídeos, por meio da quantificação nas incrustações por técnicas analíticas nucleares, quanto de elementos químicos a partir do emprego de um conjunto de técnicas analíticas espectrométricas para a caracterização completa desse tipo de resíduo.

2.3 Técnicas analíticas para a análise radiométrica de incrustações

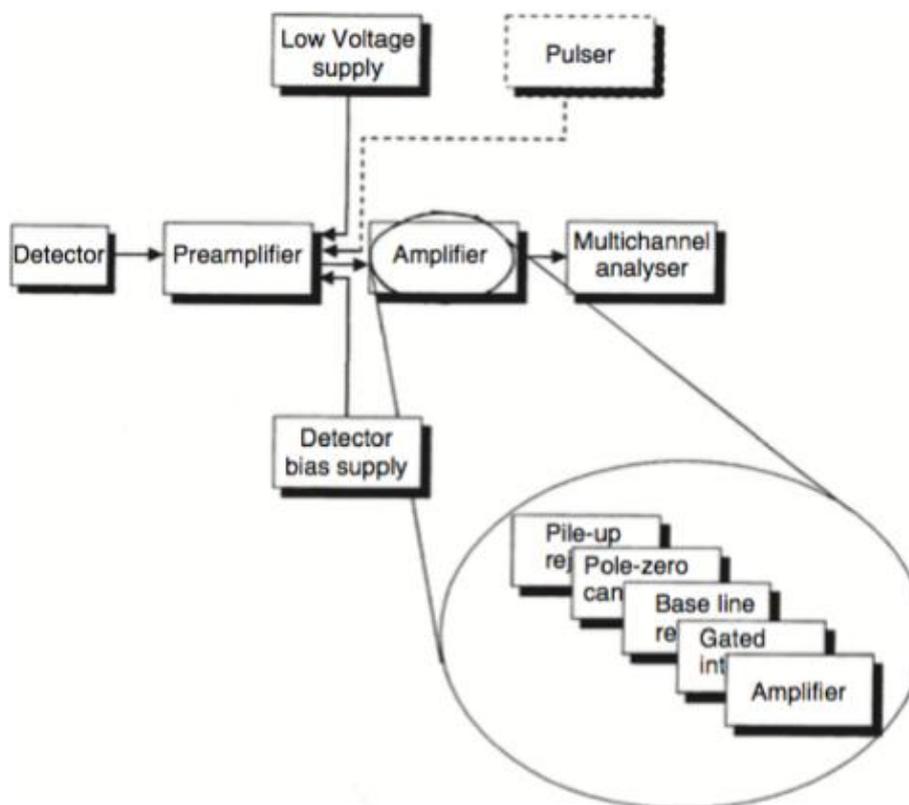
Dentre as técnicas analíticas mais comumente empregadas para a caracterização de radionuclídeos em diversas matrizes ambientais, tem-se a Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR. Nesse caso, a determinação é baseada na emissão gama dos radionuclídeos naturais e sofre influência da

geometria da amostra e do equilíbrio secular para a quantificação de Ra-226. Já os detectores a gás são caracterizados por utilizarem um gás como material que sofre ionização pelas partículas carregadas. Esses detectores são os mais utilizados para a monitoração ambiental (KNOLL, 2010) e podem, a partir da preparação radioquímica das amostras, ser aplicados para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustações.

2.3.1 Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR

Com relação à Espectrometria Gama com Cintiladores Sólidos, essa técnica é bastante interessante para a determinação qualitativa e quantitativa da radiação de baixo nível em amostras ambientais, geológicas e alimentares (PAPACHRISTODOULOU et al., 2003; SANTOS JÚNIOR, 2009) e é baseada na utilização de detectores semicondutores de germânio do tipo HPGe (High Purity Germanium). O método permite a identificação simultânea de diversos radionuclídeos, além de apresentar resolução em energia adequada (até 1,5 keV) e linearidade de resposta numa ampla faixa de energia (KNOLL, 2010). Nessa técnica, a atividade dos radionuclídeos presentes na amostra é proporcional à taxa de contagem dos raios gama emitidos. Um sistema de EGAR está ilustrado na Figura 3, indicando os componentes eletrônicos básicos para a análise radiométrica como o detector, o pré-amplificador, o amplificador e o analisador multicanal.

Figura 3 – Sistema eletrônico simples para espectrometria gama



Fonte: Gilmore (2008).

Para o funcionamento do detector HPGe é necessário resfriamento à -196°C com auxílio de nitrogênio líquido. A faixa de medidas mais adequada para análise radiométrica está entre 120 keV e 1.500 keV (SANTOS JÚNIOR, 2009 apud BOLIVAR et al., 2003).

A geometria da amostra durante a detecção da radiação gama é de suma importância para a confiabilidade dos resultados, pois está relacionada com os efeitos de auto-absorção da radiação gama pelo próprio material a ser analisado (LAURIA et al., 2007). A interferência da radiação de fundo (*background*) também podem influenciar os resultados na quantificação de radionuclídeos naturais, devido à presença desses radioisótopos na blindagem do detector. Além do mais, parâmetros como homogeneidade e quantidade de massa da amostra influenciam na eficiência de detecção, assim como em outras técnicas analíticas (IAEA, 2003). Uma amostra pouco homogênea pode causar distorções nos resultados dos cálculos de atividade. Já uma massa muito pequena pode não ser suficiente para que o detector identifique os fótons emitidos pela amostra (IAEA, 2003).

2.3.1.1 Geometria da amostra

A geometria da amostra se refere ao tamanho e a forma da amostra/fonte radioativa (pontual, um disco, uma fonte regular, um recipiente do tipo Marinelli, entre outros) a ser medida por espectrometria gama. Por conseguinte, está intimamente relacionada com a curva de eficiência de detecção da radiação gama por detectores de germânio (HARB et al., 2008). A geometria pode influenciar as medições a partir do espalhamento ou absorção das radiações emitidas pela amostras, assim como pela definição da forma, massa e a distância da amostra a ser posicionada no interior da blindagem do detector (TSOULFANIDIS; LANDSBERGER, 2010). Dependendo da radioatividade a ser medida, determinadas geometrias mostram-se mais adequadas, como as do tipo Marinelli (HARB et al., 2008; PAIVA et al., 2015a). Contudo, um parâmetro crucial para a definição da geometria apropriada é a densidade de amostra, pois valores elevados atenuam muito mais a radiação gama, principalmente na região de médias e baixas energias (menor que 600 keV), conforme estudado por Harb et al. (2008). Por exemplo, para a energia de 88 keV do Cd-109, a variação na eficiência de detecção atingiu 40% quando se avaliou materiais de diferentes densidades ($0,9 \text{ g.cm}^{-3}$ a $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$). Todavia, para a energia 1.460 keV do K-40, não foi percebida variação significativa entre as eficiências de detecção (HARB et al., 2008).

Paiva et al. (2015a) observou que, ao adaptar a geometria Marinelli, resultou na diminuição considerável da massa média de cada amostra de material vegetal necessária para a análise (de 1 kg para 0,170 kg). A geometria Marinelli modificada utilizada na análise de radionuclídeos reduziu o impacto que possivelmente seria causado ao se retirar mais folhas dos indivíduos amostrados, caso fosse utilizada a geometria tradicional. A geometria modificada também se mostrou capaz de reduzir os limites de detecção quando comparada a geometria cilíndrica (placa de petri de 60 mm de diâmetro e 15 mm de altura) (PAIVA et al., 2015a).

Para as amostras de incrustação, a geometria de análise pode ser problemática devido à complexidade da matriz em questão. O processo de cristalização pode gerar minerais de densidade baixa (menor que $2,9 \text{ g.cm}^{-3}$) como o quartzo (GUNTER, 1999) e/ou de alta densidade (entre $4,0 \text{ g.cm}^{-3}$ a 8 g.cm^{-3}) como no caso de magnetita (BLANEY, 2007).

2.3.1.2 Equilíbrio secular

O equilíbrio secular entre os radionuclídeos das Séries Radioativas é atingido quando as atividades de todos os membros da cadeia são iguais àquela do isótopo que encabeça as séries. Entretanto, essa condição só ocorre se o sistema permanecer fechado, ou seja, não tenha havido trocas químicas e físicas com o meio externo, durante um longo período de tempo. O tempo necessário para que um sistema fechado atinja 98,5% do equilíbrio é cerca de seis vezes a meia-vida do membro que possui a menor constante de decaimento da série (IVANOVICH, HARMON, 1992; KETCHAM, 1996).

Para a averiguação da condição de equilíbrio radioativo secular é necessário comparar as atividades de diferentes membros pertencentes a uma mesma série de decaimento e conferir a igualdade destes resultados. Diferenças entre as atividades, calculadas por qualquer um dos membros de cada série, fornecem informações sobre o seu desequilíbrio. Na família do U-238, o período de trinta dias garante que Ra-226, Rn-222 e seus filhos de meias-vidas curtas, em especial Pb-214 e Bi-214, estejam em equilíbrio, ou seja, possuam a mesma atividade. Essa situação de equilíbrio permite que a atividade específica do Ra-226, radionuclídeo de importância radiológica por ser pai do Rn-222 e ter meia-vida longa, seja avaliada, por exemplo, por meio da energia gama do Bi-214, filho de meia-vida curta em equilíbrio (BERETKA; MATHEW, 1985).

Além disso, como outrora destacado, radônio possui alta capacidade de se difundir através das rochas e do solo, bem como por dissolução nas águas subterrâneas e superficiais (BONOTTO, 2004). Em alguns casos, há necessidade de se aguardar um longo tempo para que seja estabelecido o equilíbrio secular entre os radionuclídeos a serem medidos e os seus descendentes. Após ser atingido o equilíbrio secular, as taxas de desintegração do radionuclídeo pai e de seus descendentes são idênticas. Assim, os descendentes que tiverem energias gama mais apropriadas podem ser empregados para a determinação da atividade do nuclídeo-pai (AQUINO; PECEQUILO, 2009).

A alternativa para a medição de Ra-226 por EGAR seria a medição direta a partir da linha gama de energia 186,2 keV (probabilidade de emissão de 3,2%). Contudo, nessa região há a formação de fotopicos duplos com a energia gama de 185,7 keV (probabilidade de emissão de 54%) proveniente do decaimento de U-235.

A incerteza de medição associada pode ser alta (maior que 40%), dependendo dos radionuclídeos existentes nas amostras. No entanto, se o equilíbrio secular for estabelecido, pode-se quantificar a concentração de atividade de Ra-226 por meio dos descendentes de Rn-222, assim como de Ra-228 pelo Ac-228 (HEATON, 1998; AZOUAZI et al., 2001).

Tanto as linhas dos fotopicos do Pb-214 como as do Bi-214 podem ser utilizadas para a medição do Ra-226 (MALANCA et al., 1993; MALCZEWSKI et al., 2004; POGGI et al., 2015). Enquanto isso, as linhas gama do Ac-228 podem ser empregadas para a quantificação do Ra-228 (POGGI et al., 2015; PAIVA et al., 2016). Ainda, pode-se empregar as linhas gama do Bi-212 e do Pb-212 para a quantificação do Th-228 (PAIVA et al., 2015 b), permitindo averiguar a condição de equilíbrio secular entre Ra-228 e Th-228 da Série Radioativa do Th-232.

Outras técnicas analíticas nucleares também pode ser empregadas, contornando-se os problemas ou validando-se a metodologia de EGAR a partir da eliminação do efeito de matriz, da geometria da amostra e, até mesmo, da medição indireta, utilizando os radionuclídeos-filhos em equilíbrio secular como ocorre, em algumas situações, para a técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso.

2.3.2 Contador Proporcional de Fluxo Gasoso

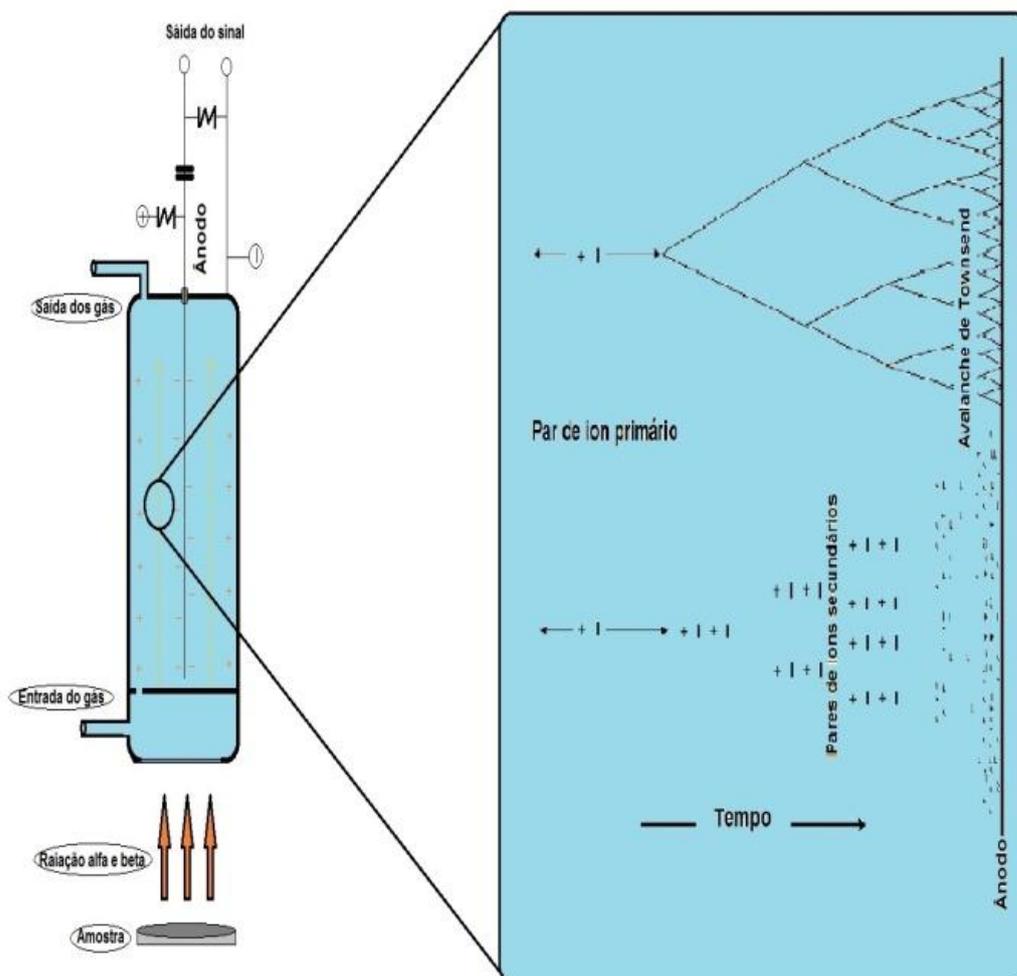
Para a operação dos detectores gasosos, tem-se um cilindro metálico repleto de um determinado gás a uma pressão adequada, com dois eletrodos isolados entre si, aos quais é aplicada uma tensão elétrica. É necessário que o gás contido no interior do detector seja um bom isolante. Com isso, em condições normais, evita-se que haja circulação de corrente elétrica apreciável entre os eletrodos. Todavia, se partículas alfa ou beta provocarem a ionização do gás, o campo elétrico existente no detector provocará o movimento das cargas no sentido dos eletrodos (cátodo ou ânodo). Sendo assim, formam-se no detector, correntes ou pulsos elétricos que podem ser medidos externamente (ZAMBONI, 2007).

Os contadores proporcionais operam quase sempre no modo pulso, uma vez que os pulsos gerados são relativamente maiores, quando comparados aos utilizados em modo contínuo na câmara de ionização. Desse modo, esses equipamentos são bastante adequados para medições de radiação, em que o

número de pares de íons formado é muito pequeno para permitir uma operação satisfatória de uma câmara de ionização.

O contador proporcional é composto por uma câmara fechada com um ânodo axial, o cátodo é o próprio corpo da câmara e o sistema possui uma entrada e saída para o gás como mostra a Figura 4. A amostra, após separação radioquímica, é colocada dentro do detector, aumentando, assim, a eficiência de contagem.

Figura 4 –Contador Proporcional de Fluxo Gasoso



Fonte: Silva Filho (2013)

Com o aumento do campo elétrico, os elétrons acelerados têm energia suficiente para arrancar elétrons de outros átomos e, dessa forma, criar novos pares de íons. Ocorre então o fenômeno da multiplicação de íons no gás, que é linearmente proporcional ao número de pares de íons gerados pela radiação primária. O sinal inicial é multiplicado por um fator de 10^2 a 10^6 vezes, dependendo

do gás e da tensão aplicada. Assim, após vários choques são formados inúmeros elétrons que são então detectados pelo aparelho. A este processo denomina-se avalanche de Townsend (KNOLL, 2010).

É no gás que se encontra entre as superfícies do cátodo e do ânodo, que se dá o processo de amplificação da carga pelo efeito de avalanche. Para isso, o gás, ou a mistura de gases, deve ser inerte e suas moléculas volumosas (KNOLL, 2010). Diversos gases são empregados para preencher os detectores proporcionais, dependendo da radiação a ser detectada. Nas partículas alfa, o argônio é comumente usado com uma tensão relativamente baixa (~1000 V). Enquanto isso, para radiação beta, em que uma multiplicação mais alta faz-se necessária, muitas vezes utiliza-se do metano a uma tensão de 2000 V (MAFRA, 1973). A mistura de 10% de metano e 90% de argônio, conhecida comercialmente com mistura P10, é a mais utilizada, pois permite tanto determinação alfa como beta.

A janela de detecção de polipropileno permite que as partículas alfa e beta penetrem ao seu interior com o menor nível de atenuação possível. Esse material é escolhido pela sua baixa densidade e resistência, importante para manter o gás isolado no interior da câmara (KNOLL, 2010).

Os contadores geralmente são em forma cilíndrica. O uso de fios finos como anodo proporciona a criação de campos elétricos muito maiores que se forem utilizados os de placa, quando uma mesma tensão é aplicada. Além do mais, outras características importantes também são destacadas: o gás pode ser trocado e são bem mais duráveis. Existe ainda a vantagem geométrica, sendo o detector utilizado em duas geometrias muito convenientes, nominadas de 2π e 4π , em que a eficiência de detecção atinge 50% e 100%, respectivamente (MAFRA, 1973; KNOLL, 2010).

2.4. Técnicas analíticas para a análise química de incrustações

A complexidade da matriz incrustação de caldeiras favorece a aplicação de técnicas não destrutivas como a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF. Contudo, a quantificação de elementos químicos importantes para o processo de formação de incrustações de caldeiras como Th e U só é possível a partir de técnicas espectrométricas mais avançadas. Por isso, a Espectrometria de

Massas com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-MS tornou-se fundamental para a quantificação desses elementos químicos nas amostras de incrustações.

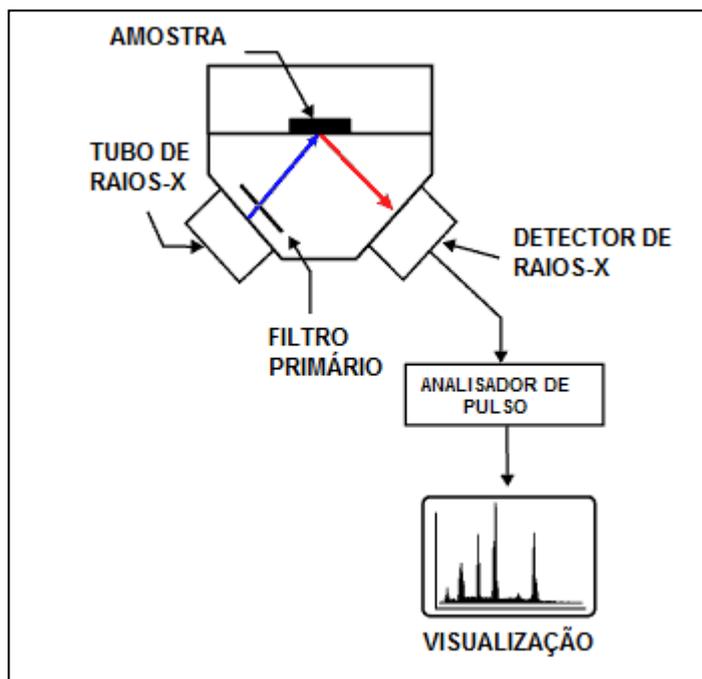
2.4.1 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF

Trata-se de uma técnica analítica instrumental para análise multielementar muito versátil para a caracterização quali-quantitativa de elementos químicos. Pode ser aplicada em diversas amostras, incluindo as de estado sólido e líquido, sem necessitar de tratamento exaustivo para a preparação destas matrizes (SKOOG et al, 2009). Nesta técnica, o tratamento de dados é usualmente feito por meio de curvas analíticas univariadas, em que são relacionadas as intensidades dos raios-X característicos com as correspondentes concentrações dos elementos químicos dos padrões (SCHIMIDT; POPPI, 2002).

O princípio da técnica consiste na absorção de radiação pelos átomos causada por uma fonte externa que produz íons eletronicamente excitados que voltam ao estado fundamental por transição dos elétrons de níveis de energia mais altos. Um íon excitado com vacância na camada K é produzido, e, após um período, o íon volta ao seu estado fundamental por meio de uma série de transições eletrônicas caracterizadas pela emissão de radiação X denominada fluorescência (SKOOG et al, 2009). Cada transição representa a perda de energia por um elétron, que é emitida na forma de um fóton de raios-X. A energia característica dessa radiação permite a identificação do elemento químico de origem e a intensidade é proporcional à concentração (BLEICHER; SASAKI, 2000; OREŠČANIN et al. 2008).

Assim, pode-se resumidamente, relacionar as etapas da análise por EDXRF como a excitação dos átomos dos elementos químicos constituintes da amostra, a dispersão dos raios-X característicos emitidos e detecção e medição desses raios-X. A Figura 5 mostra o esquema geral de um equipamento de EDXRF, composto, basicamente, pela fonte geradora de radiação eletromagnética (tubo de raios-X), filtros para a radiação primária, suporte para a irradiação da amostra com consequente geração de raios-X característicos incidindo sobre a superfície do detector, seguido pela contabilização das intensidades de raios-X a partir dos sistemas eletrônico e de interpretação de dados (SKOOG et al., 2009).

Figura 5 – Esquema de um espectrômetro EDXRF



Fonte: Adaptada de Holler et al. (2009)

Uma das maneiras de excitar os elétrons dos átomos dos elementos químicos constituintes de uma amostra é por meio de raios-X gerados em tubos. O tubo de raios-X consiste em um cátodo constituído por um filamento de ródio e um ânodo volumoso inseridos em um invólucro de alta resistência sob vácuo (SKOOG et al., 2009). O ânodo geralmente é feito de um bloco pesado de cobre com um alvo metálico depositado ou incrustado na superfície. Os metais-alvo podem ser cobalto, cobre, cromo, escândio, ferro, molibdênio, prata e tungstênio. Circuitos distintos servem para aquecer o filamento e acelerar os elétrons emitidos pelo cátodo em direção ao alvo, controlando a intensidade dos raios-X emitidos e sua energia. No impacto contra o alvo, os elétrons são levados à condição de repouso, transferindo sua energia cinética aos átomos do alvo de molibdênio (material anódico). O resultado é a emissão de raios-X na forma de um espectro contínuo. Nem toda a energia elétrica é convertida em energia radiante, o restante perde-se na forma de calor, por isso a necessidade de refrigerar o tubo (MELO JÚNIOR, 2007).

Os equipamentos modernos têm transdutores que transformam a energia da radiação em sinais elétricos. Os tipos mais utilizados são transdutores a gás,

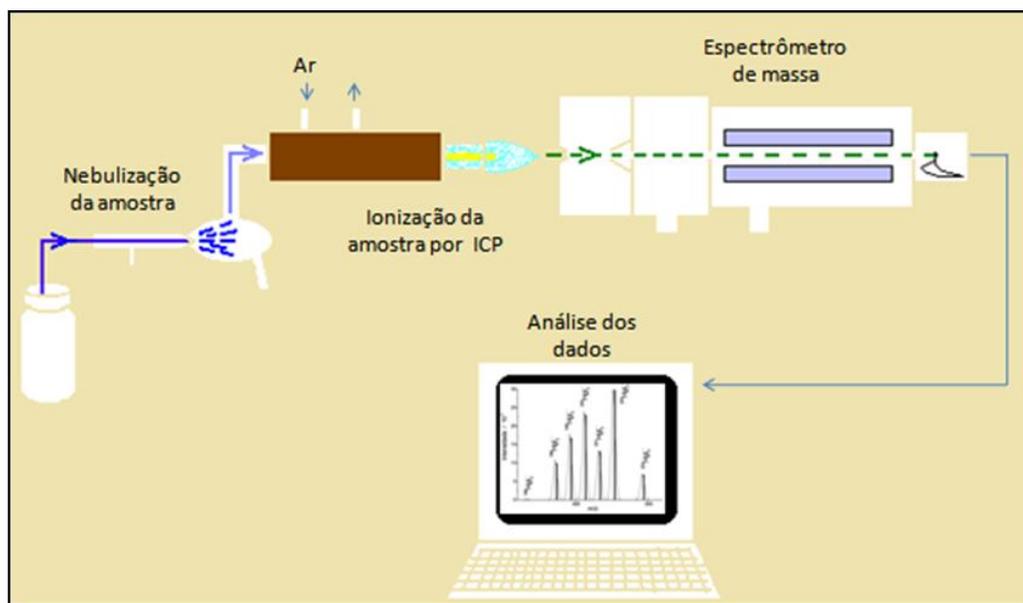
contadores de cintilação e transdutores de semicondutores (SKOOG et al, 2009). São empregados no EDXRF, os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro, denominados de alta resolução, pois têm a habilidade de separar diretamente os raios-X característicos, inclusive de energias próximas (NASCIMENTO FILHO, 1999).

2.4.2 Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

A técnica de ICP-MS foi proposta em 1980 durante o desenvolvimento da tese de doutoramento de Houk (HOUK et al, 1980; HOUK, 1986; HOUK, 2000), sendo que no ano de 1983 foi lançado o primeiro equipamento comercial pela empresa canadense Sciex posteriormente Perkin Elmer Sciex. A técnica foi bastante difundida pela eficiência na geração de íons monovalentes em um plasma induzido de argônio. Além disso, apresenta-se como ideal para determinar elementos químicos em baixíssimas concentrações em função de sua alta sensibilidade, além de ser multielementar, o que contribui para a redução do tempo de análise. Oferece limites de detecção da ordem de $\eta\text{g.kg}^{-1}$ ou de $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (SKOOG et al., 2009).

O sistema ICP-MS (Figura 6) pode realizar análises qualitativas e quantitativas em diversos tipos de amostra. O sistema pode ser dividido em quatro partes referentes à introdução da amostra, à tocha de ICP, à interface do quadrupolo e à espectrometria de massas. As amostras mais comumente introduzidas no ICP-MS estão na forma líquida, requerendo nebulização. São bombeadas a partir de um capilar por meio de uma bomba peristáltica para o nebulizador. Gotículas são formadas na ponta da agulha para serem transformadas em spray por ação de um fluxo de argônio perpendicular à agulha de injeção da amostra. Uma pequena quantidade de aerossol é varrida para a tocha, mas a maioria das gotas maiores perde-se por condensação. Um dos aspectos fundamentais na análise ICP-MS é que os elementos químicos são detectados e quantificados na totalidade, não ocorrendo separação das espécies químicas contendo o analito de interesse (SKOOG et al., 2009).

Figura 6 – Esquema ilustrado de um sistema de análise química por ICP-MS



Fonte: Adaptado de Kvech e Worley (2014)

A tocha de ICP consiste numa bobina de indução de cobre envolvida em uma estrutura concêntrica de quartzo. O gás argônio flui para a tocha de quartzo e um gerador de radiofrequência confere energia à bobina. A geração de plasma ocorre quando o argônio é estimulado com uma faísca. A faísca ioniza parte do argônio e os cátions e elétrons produzidos são acelerados em direção à bobina de radiofrequência. Os cátions e elétrons colidem com moléculas de argônio, criando altas temperaturas. Com um amplo fluxo de argônio, o plasma irá atingir o equilíbrio e permanecer a uma temperatura constante de 6.000 °C durante a análise. O aerossol produzido por nebulização entra no plasma de elevada temperatura, ocorrendo atomização. Estes átomos continuarão a viajar através do plasma, absorvendo energia até perderem um elétron, e se tornarem ionizados (SKOOG et al., 2009).

Os íons formados na tocha chegam à interface, que liga o sistema de introdução de amostra e o espectrômetro de massas. Após a ionização, os íons são direcionados ao cone de amostragem, que possui um pequeno orifício, permitindo ao gás quente entrar na câmara de despressurização. Nesta câmara, ocorre o arrefecimento rápido e a acelerada expansão do gás. Parte deste gás atravessa o cone “skimmer” para uma câmara mantida a vácuo. Estas duas etapas permitem a redução da pressão do gás iônico para entrar no espectrômetro de massas com

temperatura e pressão adequadas. Após passar através dos cones de amostragem e de “skimmer”, o fluxo iônico é conduzido para a região do quadrupolo. Os íons originados no plasma são quase todos carregados positivamente e têm a tendência a se repelirem entre si. O ICP-MS é equipado com uma célula de reação dinâmica (DRC), que se localiza na câmara de vácuo, entre o conjunto de lentes e o quadrupolo. A modificação química do feixe iônico elimina as interferências no DRC (SKOOG et al., 2009).

A espectrometria de massas é empregada para fornecer informação acerca da composição elementar das amostras, a estrutura das moléculas, a composição qualitativa e quantitativa das misturas complexas e as razões isotópicas de átomos nas amostras. Os íons são dispersos no analisador de massas, com base na sua razão massa/carga. O quadrupolo é um filtro de massas que unicamente permite aos íons de um intervalo limitado de razão massa/carga atingir o transdutor. Os íons que saem do analisador de massas entram no detector e os que saem do quadrupolo produzem um sinal amplificado que é processado e enviado para o computador para processamento de dados. Os espectros produzidos dessa forma são notavelmente simples e consistem em uma série simples de picos dos isótopos de cada um dos elementos químicos presentes. Esses espectros são utilizados para determinação qualitativa a partir de curvas analíticas, nas quais a razão entre as contagens de íons para um analito e de um padrão interno são relacionadas em função da concentração do analito no padrão interno (SKOOG et al., 2009).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Devido às dificuldades inerentes às incrustações formadas em caldeiras, a presente pesquisa foi dividida em etapas para avaliar:

- Etapa 1 – Dificuldades metodológicas para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação de caldeiras por Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR). Nesta etapa, foram considerados diversos problemas de cunho analítico como a melhoria da geometria de detecção, a influência do equilíbrio secular entre Ra-226 e os filhos do Rn-222 e a comparação com os resultados da técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPFGR para na determinação de Ra-226 e Ra-228.
- Etapa 2 – Caracterização radiométrica e química das amostras de incrustações de caldeiras de indústrias do Estado de Pernambuco. A ausência de dados na literatura sobre a composição química e radiométrica desse tipo de amostra motivou a aplicação de diversas técnicas analíticas como a EGAR para a quantificação de U-238 e Th-232 e para avaliação do equilíbrio radioativo entre os principais radionuclídeos das Séries do U-238 e Th-232, a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS para a quantificação de U e Th nas amostras de incrustação e a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF para a caracterização quali-quantitativa.
- Etapa 3 – Ampliação do banco de dados do CRCN-NE sobre a caracterização química e radiométrica de amostras de incrustação de caldeiras do Estado de Pernambuco. Nesta etapa, oito novas amostras de diferentes indústrias foram analisadas por EGAR e EDXRF para ampliar o banco de dados do CRCN-NE. A combinação entre as duas técnicas promoveu caracterização relativamente rápida das amostras de incrustações de caldeiras.
- Etapa 4 – Estudo de Caso: origem e circulação de Ra-226 e Ra-228 em incrustações de caldeira. Inicialmente foi realizada visita técnica à indústria com a finalidade de conhecer as etapas envolvidas em seu

processo, os equipamentos utilizados na produção de vapor e as operações responsáveis pela possível origem de radionuclídeos nas incrustações. Para o estudo foram coletadas amostras de água do poço de abastecimento das caldeiras, da resina de troca catiônica utilizada para o tratamento da água e amostras das incrustações de caldeira. De acordo com a disponibilidade das técnicas analíticas, EDXRF e EGAR foram empregadas para a quantificação dos principais elementos químicos e radionuclídeos associados às incrustações. Foram avaliadas as condições de estocagem dos resíduos nas empresas, estimando-se parâmetros de cunho dosimétricos como o índice gama e a dose efetiva anual.

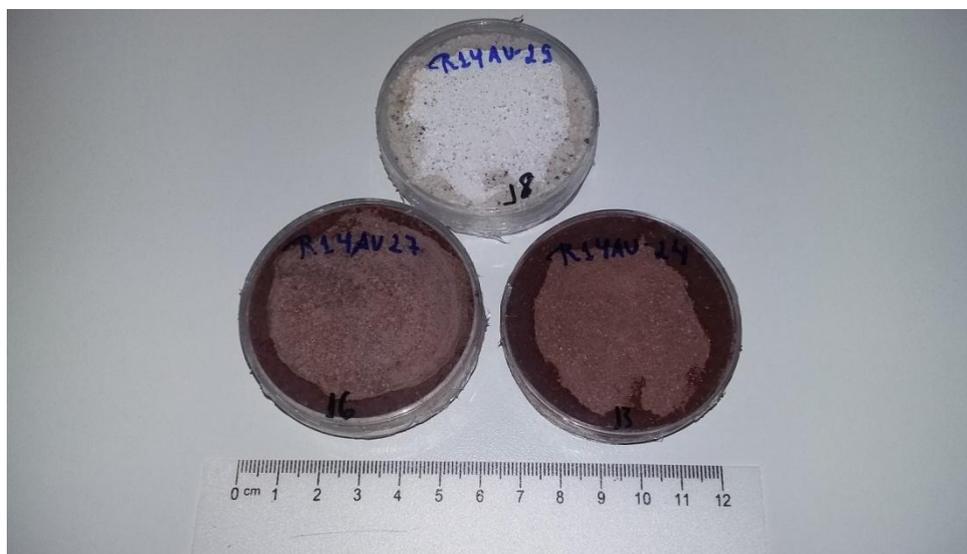
Todas as amostras foram coletadas e encaminhadas para os laboratórios do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE para a realização das análises.

3.1 Dificuldades metodológicas para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação de caldeiras – Etapa 1

3.1.1 Definição da geometria de detecção

De acordo com os protocolos estabelecidos no CRCN-NE para a quantificação de radionuclídeos em matrizes geológicas (PAIVA et al., 2016), a geometria atualmente empregada é uma placa de petri de poliestireno com 60 mm de diâmetro e 15 mm de altura. Essas dimensões permitem até 50 g de amostra (Figura 7). Já a geometria utilizada por Poggi et al. (2015), em trabalho sobre radionuclídeos em incrustações, consistiu de um recipiente com dimensões de 50 mm de diâmetro e 60 mm de altura, o que contribuiria para maior heterogeneidade da distribuição de radônio-222. Por outro lado, nessa geometria, a massa atingiu aproximadamente 100 g. Assim, neste trabalho foram analisadas as mesmas amostras anteriormente analisadas por Poggi et al. (2015) com a nova geometria para padronizar o protocolo de determinação de radionuclídeos em amostras de incrustação de caldeira.

Figura 7 - Geometria de placa de petri para as amostras de incrustação para a quantificação de radionuclídeos por EGAR



Fonte: A autora

3.1.1.1 Amostragem e preparação das amostras

As amostras de incrustações de caldeira foram aquelas analisadas por Poggi et al. (2015) e coletadas em diversas indústrias da Região Metropolitana do Recife e de Caruaru, as quais têm como principais atividades lavanderias industriais, indústrias têxteis e usinas de cana-de-açúcar (Tabela 6). Nesta etapa, foram reanalisadas nove amostras, das quais cinco foram coletadas na cidade de Caruaru sendo elas identificadas pelos códigos (CAR-1, CAR-2, CAR-3, CAR-4, CAR-5). Enquanto isso, a amostra seis foi coletada na cidade de Paulista (PAL-1). Na cidade de Goiana foram coletadas três amostras; duas foram coletadas em lavanderias têxteis (GOI-1 e GOI-2) e a outra amostra (GOI-3) em uma usina de cana-de-açúcar localizada na mesma região.

Tabela 6 - Detalhes das amostras de incrustação de caldeiras.

| Amostra | Localidade | Coordenadas geográficas | | Tipo de atividade |
|---------|------------|-------------------------|------------|----------------------------|
| CAR-1 | Caruaru | 8°16'41"S | 36°58'20"W | Lavanderia industrial |
| CAR-2 | Caruaru | 8°16'27"S | 36°57'49"W | Lavanderia industrial |
| CAR-3 | Caruaru | 8°16'28"S | 36°57'23"W | Lavanderia industrial |
| CAR-4 | Caruaru | 8°16'00"S | 36°59'19"W | Lavanderia industrial |
| CAR-5 | Caruaru | 8°16'16"S | 36°57'33"W | Lavanderia industrial |
| PAL-1 | Paulista | 7°55'19"S | 34°54'19"W | Lavanderia industrial |
| GOI-1 | Goiana | 7°35'42"S | 34°54'31"W | Indústria têxtil |
| GOI-2 | Goiana | 7°35'43"S | 34°54'32"W | Indústria têxtil |
| GOI-3 | Goiana | 7°34'02"S | 35°00'11"W | Indústria sucro-alcooleira |

Fonte: A autora.

Após secagem e cominuição, porções teste de 50 g das amostras de incrustação foram transferidas para placas de petri confeccionadas em poliestireno, que foram seladas com silicone e armazenadas por um período superior a 30 dias para a garantia de equilíbrio secular. Para a qualidade do procedimento analítico, os materiais de referência IAEA 312 – *Radionuclides in Soil* e IAEA 314 – *Radionuclides in Stream Sediment*, produzidos pela Agência Internacional de Energia Atômica - IAEA foram analisados por EGAR junto com as amostras e branco analítico.

3.1.2 Garantia de equilíbrio secular

Para estudo do equilíbrio entre o rádio-226 e o radônio-222, uma amostra de incrustação foi analisada continuamente após três horas da selagem da placa de petri. A última determinação foi realizada após 30 dias da selagem. Com isso, foi observado o tempo para o equilíbrio secular ser alcançado entre o rádio-226 e os radionuclídeos-filhos do radônio-222 e a eficiência de vedação da placa de petri que continha a amostras de incrustações.

3.1.3 Espectrometria Gama de Alta Resolução– EGAR

O sistema de Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR utilizado durante todo o estudo é composto por um detector de Germânio Hiper Puro (HPGe), modelo GC4019 produzido pela Canberra® com resolução de 2,2 keV (largura do fotopico a meia altura) para a energia de 1.332 keV do ^{60}Co (Figura 8). O detector é acoplado ao sistema digital com 8.192 canais para a aquisição dos dados, modelo DAS 1000, também produzido pela Canberra®.

Figura 8 - Sistema de Espectrometria Gama de Alta Resolução.



Fonte: A autora

Todas as leituras foram realizadas diretamente sobre o detector com um tempo de contagem que variou de 80.000 segundos para as amostras e materiais de referência e 200.000 segundos para os brancos analíticos. A necessidade de tempo maior para o branco analítico foi um artifício para diminuir a incerteza analítica da taxa de contagem da radiação de fundo, otimizando assim a correção devido ao branco. O programa de computador Genie 2000 foi utilizado para aquisição dos espectros de raios gama e para os demais cálculos, tais como a calibração em energia, a deconvolução espectral, a correção da radiação de fundo, a correção em eficiência e a análise de interferentes (CANBERRA, 2006). Para o cálculo da incerteza analítica da EGAR, foram combinadas as principais fontes de incerteza

quanto à pesagem, à estatística de contagem, à constante de decaimento, à correção de radiação de fundo e à eficiência de detecção (CANBERRA, 2006).

Com o sistema de detecção utilizado, pode-se determinar simultaneamente a concentração de atividade de vários radionuclídeos (Tabela 7). Para cada radionuclídeo, avaliaram-se as melhores energias de raios gama de acordo com os resultados da qualidade do procedimento analítico, em primeira instância, seguido pelas maiores probabilidades gama e, finalmente, a congruência entre os resultados.

Tabela 7 - Principais linhas de energias de raios gama utilizadas para os cálculos de concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228 nas amostras de incrustação

| Nuclídeo | Energia (keV)* | Probabilidade gama (%) |
|-----------------|----------------|------------------------|
| Pb-214 (Ra-226) | 352 | 35,6 |
| Bi-214 (Ra-226) | 1764 | 15,3 |
| Ac-228 (Ra-228) | 911 | 25,8 |
| Ac-228 (Ra-228) | 964 | 15,8 |

Fonte: A autora

3.1.3.1 Curva de eficiência

A curva de eficiência foi construída a partir do emprego de padrão interno obtido pela dopagem, por gotejamento de soluções padrões radioativas, em amostra geológica (tamanho máximo de partículas menor que 1 mm) com propriedades físicas (densidade e granulometria) semelhante a das amostras de incrustações. As soluções de európio-152 (atividade total de 27,99 Bq), bário-133 (25,70 Bq), amerício-241 (30,18 Bq) e césio-137 (27,76 Bq), após os cálculos, possibilitaram uma curva de eficiência para a faixa de 59 keV a 1408 keV, sendo possível extrapolar a curva de calibração para a linha de raios gama de 1764 keV. A data utilizada como referência para as concentrações de atividades foi 10/06/2013. Todas as fontes de padrão líquidas foram certificadas pelo IRD/CNEN (Instituto de Radioproteção e Dosimetria, da Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro) com incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança de, no máximo, 2%.

3.1.3.2 Qualidade do procedimento analítico

Para a avaliação da qualidade do procedimento analítico das amostras de incrustação, foram realizadas as análises dos materiais de referência IAEA – 312 e IAEA - 314, produzidos pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA – International Atomic Energy Agency). Sendo assim, a partir dos resultados obtidos foi demonstrado a garantia do método.

De acordo com a Equação 1, o Número E_n foi empregado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos (ISO 13528, 2005), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

$$E_n = \frac{V_{obt} - V_{ref}}{\sqrt{U_{obt}^2 + U_{ref}^2}} \quad (1)$$

na qual,

V_{obt} = valor obtido da medição (Bq Kg⁻¹)

V_{ref} = valor de referência constante do certificado de análise dos materiais de referência certificados (Bq Kg⁻¹)

U_{obt} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor obtido (Bq Kg⁻¹)

U_{ref} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor de referência (Bq Kg⁻¹)

3.1.3.3 Atividade Mínima Detectável - MDA

A Atividade Mínima Detectável refere-se à menor atividade que um técnica analítica nuclear pode determinar radionuclídeos com confiabilidade. Esse parâmetro está associado, principalmente, às flutuações das análises da radiação de fundo (CURRIE, 1968). O cálculo da atividade mínima detectável de um dado nuclídeo em uma dada amostra, em nível de 95% de confiança, é baseado na derivação de Currie (CURRIE, 1968), sendo simplificada pela Equação 2:

$$MDA = \frac{2,71 + 4,66\sigma}{T \cdot \varepsilon \cdot \gamma \cdot m} \quad (2)$$

na qual,

σ = desvio padrão das medições da radiação de fundo (*background*) durante o tempo T na região de interesse no espectro gama;

T = tempo em segundos;

ε = eficiência na região de interesse;

γ = probabilidade de emissão gama.

m = peso da amostra (kg).

3.1.4 Determinação de Ra-226 e Ra-228 pela técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso

3.1.4.1 Tratamento químico da amostra

A abertura das amostras de incrustações por digestão ácida, utilizando-se do método 3052 desenvolvido pela USEPA (1993), foi necessária para a análise de Ra-226 e Ra-228 pela técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPM. O mesmo tratamento químico foi empregado para as análises realizadas por

Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS para a quantificação de U e Th.

Para as abertura das amostras, foram utilizadas porções analíticas de 0,50 g das amostras de incrustação e dos materiais de referência, que foram transferidas para tubos de Politetrafluoretileno (PTFE) (conhecido comercialmente como teflon) com capacidade de 30 mL, apropriados para aquecimento em forno digestor do tipo micro-ondas (Figura 9). O branco analítico também foi analisado com todas as amostras, consistindo apenas dos reagentes utilizados. Para minimizar as interferências nas análises químicas, todos os ácidos foram destilados em equipamento apropriado. Para o controle da qualidade do procedimento analítico das análises de ICP-MS, utilizou-se de porções analíticas ($n = 5$) de 0,1 g do material de referência certificado SRM 2709 - *San Joaquin Soil* do *National Institute of Standards and Technology* - NIST. As etapas do procedimento para amostras, materiais de referência e branco analítico estão relacionadas abaixo:

- ✓ adição de 9,0 ml de HNO_3 (ácido nítrico) concentrado p.a. (~65%);
- ✓ repouso da solução por 24 horas em capela de fluxo laminar;
- ✓ agitação da solução manualmente a fim de evitar a adesão da mistura às paredes dos frascos;
- ✓ adição de 3,0 ml de HF (ácido fluorídrico) concentrado.
- ✓ adição de 2,0 ml de HCl (ácido clorídrico) concentrado.
- ✓ aquecimento da solução em forno digestor, conforme programa de ciclos adaptado para esse trabalho, de acordo com as curvas de temperatura e pressão previstas pelo método USEPA (1993).
- ✓ após descanso de 2 horas, filtragem em papel de filtro quantitativo.
- ✓ adição de 0,5 g de ácido bórico para a neutralização do ácido fluorídrico em excesso.
- ✓ transferência para recipiente descontaminado e adição de água ultrapura (condutividade $< 0,1 \mu\text{S}$) até 50 mL.

Figura 9 - Forno digestor de amostras MarsX press 5 CEM.



Fonte: A autora

Em seguida, as amostras foram armazenadas em refrigeradores à temperatura de 8°C até o momento das análises radiométricas e químicas, conforme o tipo da análise.

3.1.4.2 Procedimento radioquímico

Para as análises das concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 na amostra de incrustação PAL-1, foi utilizada a metodologia padrão do Serviço de Monitoração Ambiental - SEAMB do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – CRCN-NE, sendo verificada a qualidade do procedimento analítico com base nos resultados obtidos nas rodadas do Programa Nacional de Intercomparação organizado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD.

Para a determinação sequencial destes radionuclídeos, seguiu-se com:

- ✓ adição de 1 mL de carreador de bário (20 mg de Ba⁺² em cada 1 mL) e 5 mL de ácido cítrico a 1 L de água destilada contendo 10 mL da amostra tratada na Seção 3.1.4.1 – Tratamento químico. A função dos carreadores é aumentar a concentração de bário nas amostras diluídas para atingir os produtos de solubilidade para a precipitação.

- ✓ adição de três gotas do indicador vermelho de metila
- ✓ agitação da solução enquanto adiciona-se hidróxido de amônio P.A. até a viragem para o meio básico – mudança do indicador de rosa para amarelo (pH entre 4,5 e 5,0);
- ✓ elevação da temperatura em chapa aquecedora. Nessa fase, a função do ácido cítrico é complexar o ferro presentes nas amostras para que este não precipite;
- ✓ adição de 50 mL de H_2SO_4 3M à solução para precipitar os analitos como sulfatos;
- ✓ a retirada da solução sobrenadante após 24 h de espera;
- ✓ separação do rádio da solução por co-precipitação com o sulfato de bário;
- ✓ transferência do precipitado para tubo de centrífuga e solubilização com EDTA, em banho-maria.
- ✓ ajuste do pH com ácido acético P.A., tomando-se nota do dia e a hora da precipitação para uso nos cálculos.
- ✓ filtragem da solução em papel de filtro quantitativo seguido de lavagem e secagem em estufa à 60°C.

3.1.4.3 Análise radiométrica

O equipamento de medição utilizado foi o Contador Proporcional de Fluxo Gasoso de Baixa Radiação de Fundo, modelo S5 – XLB, fabricado pela Canberra (Figura 10). O sistema de contagem empregado possui um detector com geometria de detecção do tipo 2π , com diâmetro de 2 polegadas e calibrado em eficiência para detecção de partículas alfa com fonte eletrodepositada em disco inox de amerício-241 e para partículas beta com fonte eletrodepositada de estrôncio-90/ítrio-90, também em disco em inox. O gás utilizado foi uma mistura de 90% de argônio e 10% metano (Mistura P10). O tempo de aquisição de dados foi 200 minutos, sendo 100 minutos para contagem de partículas alfa e 100 minutos para contagem de partículas beta.

Figura 10 - Contador Proporcional de Fluxo Gasoso.



Fonte: A autora

3.1.4.4 Rendimento químico

O rendimento químico do procedimento radioquímico foi determinado gravimetricamente a partir da massa do carreador de bário (semelhante quimicamente ao rádio) adicionado no início do processo analítico. Para a determinação de rádio-226, 1 mL da solução contendo bário, de concentração igual a 20 mg.mL^{-1} , foi adicionada como carreador. Caso o rendimento final do processo fosse 100%, o precipitado final seria de 34,0 mg, ou seja, por intermédio da massa final do precipitado foi possível avaliar a quantificação do processo de purificação do rádio-226 (LAURIA, 1986).

3.1.4.5 Cálculos da concentração de atividade de Ra-226 e Ra-228

A concentração de atividade de Ra-226 (A) na amostra PAL-1 em Bq.kg^{-1} foi calculada por meio da Equação 3:

$$A_{Ra226} = \frac{R_A - R_{BG}}{60 \cdot m \cdot R_q \cdot E_\alpha \cdot \eta_{abs(Ra226)} \cdot [1 + K(1 - e^{-\lambda_{Rn222} \times t})]} \quad (3)$$

na qual,

R_A = taxa de contagem alfa da amostra (cpm);

R_{BG} = taxa de contagem do background (cpm);

m = massa da amostra

R_q = rendimento químico (%);

E_α = eficiência de contagem de radiação alfa obtida por meio de uma fonte de Am-241 (diâmetro de 2,5 cm);

$\eta_{abs(Ra226)}$ = coeficiente de auto-absorção do Ra-226;

λ_{Rn222} = constante de desintegração do Rn-222 igual a $0,181d^{-1}$;

t = tempo transcorrido entre a precipitação do rádio e a contagem, em dias;

K = constante para a correção de auto-absorção dos radionuclídeos emissores alfa presentes na amostra.

Para a obtenção dos valores de $\eta_{abs(Ra-226)}$ e K fazem-se necessárias a preparação e a leitura de padrões de Ra-226 com concentrações de atividades conhecidas. O procedimento radioquímico está também descrito na Seção 3.1.4.2. As leituras devem acontecer logo após a obtenção do precipitado com a contínua medição da radioatividade durante semanas subsequentes. Dessa forma, torna-se possível a construção de uma curva, que relaciona a abscissa $(1 - e^{-1,181 \cdot t})$ e a ordenada, calculada por $[(R_A - R_{BG}) / (60 \cdot R_q \cdot E_\alpha \cdot A_{Ra-226} \cdot m)]$, na qual m é a massa em gramas do padrão de Ra-226 e A_{Ra-226} é a concentração de atividade do padrão em $Bq \cdot g^{-1}$. O valor de $\eta_{abs(Ra-226)}$ é obtido pela interseção da reta com o eixo das ordenadas e a inclinação da reta é o produto $\eta_{abs(Ra-226)} \cdot K$.

Após o cálculo da concentração de atividade do Ra-226 pela Equação 3, foi possível obter a concentração de atividade de Ra-228 a partir da Equação 4:

$$A_{Ra228} = \frac{R_A - R_{BG}}{60 \cdot R_q \cdot E_{Ra228}} - 2 \cdot (1 - e^{-\lambda_{Rn222} \times t}) \times A_{Ra226} \quad (4)$$

na qual,

R_A = taxa de contagem beta da amostra (cpm);

R_{BG} = taxa de contagem do background (cpm);

R_q = rendimento químico (%);

E_{Ra228} = eficiência de contagem β do ^{228}Ra ;

λ_{Rn222} = constante de desintegração de Rn-222 igual a $0,181\text{d}^{-1}$;

t = tempo transcorrido entre a precipitação do rádio e a contagem em dias,

A_{Ra226} = concentração de atividade de Ra-226 calculada pela Equação 3.

Para a determinação da eficiência de detecção alfa e beta do sistema de contagem foram utilizadas fontes padrão de Am-241 ($579,82 \alpha \cdot \text{s}^{-1}$; geometria 2π) e Sr-90 + Y-90 ($2.026,12 \beta \cdot \text{s}^{-1}$; geometria 2π), respectivamente, fornecidos pelo IRD. As atividades mínimas detectáveis de Ra-226 e Ra-228 foram calculadas de forma semelhante às aquelas estimadas para a Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR. Para todas as análises, a eficiência de detecção alfa e a atividade mínima detectável para Ra-226 foram 46,8% e $12 \text{ mBq} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. A eficiência de detecção beta e a atividade mínima detectável para Ra-228 foram, respectivamente, 46,3% e $57 \text{ mBq} \cdot \text{L}^{-1}$.

3.2 Caracterização radiométrica e química das amostras de incrustação de caldeiras de indústrias do Estado de Pernambuco – Etapa 2

Nesta etapa, foi realizada a caracterização radiométrica por Espectrometria Gama de Alta Resolução e química por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia das amostras de incrustações de caldeiras de indústrias do estado de Pernambuco.

3.2.1 Quantificação de Th-228 e U-238 por Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR

As mesmas amostras da Tabela 6 foram quantificadas por Espectrometria Gama de Alta Resolução, utilizando o mesmo sistema detalhado na Seção 3.1.3 e os fotopicos explicitados na Tabela 8. Os resultados foram calculados de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.1.3.1, 3.1.3.2 e 3.1.3.3.

Tabela 8 - Principais energias gama utilizadas para os cálculos de concentração de atividade de Th-228 e U-238 nas amostras de incrustação

| Nuclídeo | Energia (kev)* | Probabilidade gama (%) |
|-----------------|----------------|------------------------|
| Pb-212 (Th-228) | 238 | 43,6 |
| Bi-212 (Th-228) | 727 | 6,67 |
| Pa-234m (U-238) | 1001 | 0,842 |

Fonte: A autora

3.2.2 Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS aplicada à determinação de U e Th em amostras de incrustações

Todas as amostras foram tratadas quimicamente de acordo com o procedimento descrito na seção 3.1.4.1, utilizando a mesma massa de amostra.

Como controle de qualidade do procedimento analítico, utilizou-se do material de referência certificado SRM 2709. Sumariamente, após a preparação química em forno digestor, alíquotas de 20 µl das soluções de materiais de referência, amostras e brancos analíticos foram analisadas no equipamento Nex ION 300 da Perkin Elmer SCIEX (Figura 11) para a determinação de Th e U. Este equipamento é considerado um dos mais modernos disponíveis no mercado e possui três modos de operação:

- modo padrão para medições de rotina, utilizado no presente trabalho.
- modo colisão para medições sujeitas a interferências durante a análise,
- modo reação, em que interferências são quase totalmente removidas.

Figura 11 - Equipamento Nex ION 300 ICP-MS, Perkin Elmer SCIEX.



Fonte: A autora

Para as análises empregadas nesse equipamento foi empregado o modo padrão para medições de rotina.

Para a determinação da configuração do equipamento, empregou-se solução contendo 1 µg l⁻¹ de Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb e U. Tal procedimento foi necessário para a obtenção dos parâmetros potência, fluxo do gás de nebulização, fluxo do gás refrigerante, temperatura de aquecimento, potencial de viés do quadrupolo, voltagem do multiplicador, fluxo do gás argônio e tempo de retenção (Tabela 9). Juntamente, o

equipamento realizou a verificação da razão de CeO/Ce, cujo valor não deve ultrapassar 2,5%. Nas situações em que este requisito não foi atingido, foram novamente ajustadas as configurações relacionadas com a nebulização e o vácuo durante as análises. O equipamento foi calibrado empregando-se solução-padrão (Merck) multielementar de concentrações conhecidas de Th e U.

Tabela 9 - Condições operacionais do ICP-MS

| Parâmetros | Valores |
|-----------------------------|---------------------------|
| Fluxo de gás do nebulizador | 1,095 L min ⁻¹ |
| Fluxo de gás auxiliar | 1,20 L min ⁻¹ |
| Gás do plasma | 18,00 L min ⁻¹ |
| Potência do ICP RF | 1470 W |
| Tensão da fase analógica | -1642 W |
| Tensão da fase de pulso | 848 V |
| Leitura/varredura | 60 |
| Leituras | 1 |
| Replicatas | 3 |
| Detector | Analógico |
| Modo de digitalização | Altura do pico |

Fonte: A autora

Após as quantificações dos analitos, os resultados de concentração de elementos químicos foram compilados em planilha Excel da Microsoft para o cálculo das concentrações em mg.kg⁻¹ e estimativa das incertezas analíticas associadas aos resultados.

3.2.2.1 Qualidade do procedimento analítico - Número E_n

A garantia de qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir dos resultados dos materiais de referência analisados. O Número E_n (Equação 1) foi empregado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos conforme a ISO 13528 (2005), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

3.2.2.2 Incertezas analíticas

As incertezas analíticas combinadas das medições por ICP-MS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas referentes à precisão e à exatidão com a conseguinte obtenção das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança (ELISON; WILLIAMS, 2012).

3.2.3 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF aplicada à caracterização química de amostras

Para a análise por EDXRF, porções analíticas de 0,5 g de incrustações foram transferidas para tubos de polietileno vedados com filme de polipropileno específicos para a análise por EDXRF. O equipamento EDX-720 da Shimadzu empregado para a realização das análises consiste de tubo de raios-X de ródio e detector de Si(Li) para a quantificação dos raios-X característicos (Figura 12).

Figura 12 - Equipamento EDX-720 da Shimadzu



Fonte: A autora

Com a finalidade de demonstrar a qualidade do procedimento analítico, porções dos materiais de referência certificados, SRM 2709 *San Joaquin Soil* e IAEA-SOIL-7, produzidos pelo National Institute of Standard and Technology – NIST e pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA, foram analisadas com as

amostras. A quantificação dos elementos químicos contidos nas amostras foi obtida com base nas curvas de calibração produzidas a partir das análises de diversos materiais de referência (SOUSA, 2013).

Ao ligar o equipamento, antes de começar as análises químicas, foi necessário realizar a calibração em energia e resolução por meio do padrão A-750, fornecido pela Shimadzu. Para controle de qualidade, foi realizada análise qualitativa do padrão SUS, também fornecido pela Shimadzu, por 100 segundos. Essa liga possui concentrações conhecidas de Fe, Cr, Ni e Mo, permitindo a verificação da calibração do equipamento. Após a confirmação da calibração em energia e resolução, as análises foram realizadas no vácuo por um tempo de detecção de 100 segundos, com tempo morto de no máximo 35% para cada um dos elementos químicos. A voltagem de 15 kV foi utilizada para a determinação dos elementos químicos de número atômico ($Z < 22$) e de 50 kV para os demais elementos químicos (Tabela 10). Filtros foram utilizados para otimizar a determinação dos elementos químicos por EDXRF.

Tabela 10 - Parâmetros específicos para quantificação de elementos químicos por EDXRF

| Voltagem (kV) | Analito | Corrente elétrica (μA) | Energia (keV) | Filtro* |
|----------------------|----------------|--|----------------------|----------------|
| 15 | Cloro | 1000 | 2,62 | Alumínio |
| 15 | Fósforo | 300 | 2,01 | Nenhum |
| 15 | Magnésio | 300 | 1,25 | Nenhum |
| 50 | Cobre | 50 | 8,02 | Nenhum |
| 50 | Estrôncio | 50 | 14,14 | Nenhum |
| 50 | Ferro | 80 | 6,40 | Titânio |
| 50 | Manganês | 80 | 5,90 | Titânio |
| 50 | Zinco | 635 | 8,64 | Prata |

*Auxilia na redução de ruídos durante as medições.

Fonte: A autora.

Após as quantificações dos analitos, os resultados foram compilados em planilha Excel da Microsoft para os cálculos das concentrações dos elementos químicos e estimativa de incertezas analíticas (vide seções 3.2.2.1 e 3.2.2.2).

3.3 Ampliação do banco de dados radiométricos e químicos do CRCN-NE sobre amostras de incrustação de caldeiras do Estado de Pernambuco – Etapa 3

Nesse estudo, optou-se pela caracterização rápida e eficiente das novas amostras de incrustação por Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR e Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF.

3.3.1 Amostragem e preparação de amostras

Para esta etapa, foram coletadas oito novas amostras de incrustações de caldeiras como mostra a Tabela 11. Dados sobre a água utilizada são restritos, desse modo, optou-se apenas pela descrição da localização das indústrias, uma vez que a descrição da hidrografia da região e da água subterrânea pode ser incerta. Na Cidade de Olinda foram amostradas incrustações de caldeiras de indústria de isopor (OLI-1) e lavanderias industriais (OLI-2 e OLI-3). Em Goiana, o esforço amostral foi maior com a inserção de mais cinco amostras de incrustações de diferentes indústrias como a de pigmentação (GOI-5), a sucro-alcooleira (GOI-4 e GOI-6) e a têxtil (GOI-7). Finalmente, foi coletada amostra de caldeira de uma indústria têxtil localizada no distrito industrial de Paulista (PAL-2).

A coleta foi realizada no período de manutenção das caldeiras, sendo algumas amostras de incrustação coletadas diretamente da superfície dos tubos Enquanto outras foram coletadas em tubulações seccionadas das caldeiras (Figura 13). Para cada amostra, coletou-se cerca de 400 g de incrustação. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, identificadas e enviadas para os laboratórios do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE).

Tabela 11 - Detalhes das amostras de incrustação de caldeiras

| Amostra | Localidade | Coordenadas geográficas | | Tipo de atividade |
|---------|------------|-------------------------|------------|----------------------------|
| | | | | |
| OLI-1 | Olinda | 8°00'03"S | 34°50'24"W | Indústria de isopor |
| OLI-2 | Olinda | 8°00'49"S | 34°52'02"W | Lavanderia industrial |
| OLI-3 | Olinda | 8°00'08"S | 34°53'10"W | Lavanderia industrial |
| GOI-4 | Goiana | 7°34'02"S | 35°00'11"W | Indústria sucro-alcooleira |
| GOI-5 | Goiana | 7°34'51"S | 34°53'57"W | Indústria de pigmentação |
| GOI-6 | Goiana | 7°32'04"S | 34°59'42"W | Indústria sucro-alcooleira |
| GOI-7 | Goiana | 7°33'13"S | 35°02'08"W | Indústria têxtil |
| PAL-2 | Paulista | 7°55'53"S | 34°54'46"W | Indústria têxtil |

Fonte: A autora

Figura 13 - Incrustação produzida numa tubulação de água seccionada de uma caldeira industrial.



Fonte: A autora

As amostras de incrustações foram secas em estufa de circulação forçada de ar a 60 °C até que pesagens sucessivas não diferissem em mais de 0,01 g. Após secagem, as amostras de incrustação foram homogeneizadas em almofariz de

porcelana para aumentar a eficiência da etapa seguinte, que consistiu de cominuição das amostras em um moinho de jarro marca LICIT, a 250 rpm, até partículas < 1 mm. O material de moagem é confeccionado em porcelana para evitar a contaminação das amostras com elementos químicos metálicos.

Foram retiradas porções independentes de 0,5 g de cada amostra para a determinação de umidade. Para isso, foi realizada secagem em estufa à 100 °C por 4 horas, seguida pela transferência das amostras para dessecador para equilíbrio térmico por 2 h, sendo o material seco em estufa até peso constante.

A partir do cálculo da umidade das amostras, foi possível obter os resultados em peso seco.

3.3.2 Análises radiométricas e químicas

Porções analíticas de 50 g e 0,5 g foram direcionadas para a realização das análises radiométricas e químicas, respectivamente. As técnicas analíticas empregadas foram a Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR e a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF. A técnica EGAR permitiu a quantificação de Ra-226, Ra-228, Th-228 e U-238 em amostras de incrustações de caldeiras, enquanto que a EDXRF possibilitou as determinações de Ca, Fe, K, Mn, P, Rb, Si, Sr, Ti e Zn. Todos os procedimentos analíticos estão descritos nas seções 3.1.3 e 3.2.3, respectivamente. O controle da qualidade do procedimento analítico utilizou os materiais de referência IAEA-312 e IAEA-314 para EGAR. Para EDXRF foram utilizados os materiais de referência SRM 2709 e IAEA-Soil-7. Os cálculos de Número E_n e de incertezas analíticas ocorreram similarmente àqueles descritos nas seções 3.2.2.1 e 3.2.2.2.

3.4 Estudo de Caso: origem e circulação de Ra-226 e Ra-228 em incrustações de caldeira – Etapa 4

O objetivo desta etapa foi apresentar o primeiro estudo de caso sobre a presença de Ra-226 e Ra-228 desde a água utilizada em uma indústria de pigmentação, localizada no distrito industrial de Goiana, Estado de Pernambuco, até a formação das incrustações nas tubulações das caldeiras. Vale ressaltar que

também foi analisada a resina de troca catiônica utilizada para o tratamento de água antes do abastecimento das caldeiras.

3.4.1 Amostragem e preparação de amostras

Diferentes técnicas foram utilizadas para cada uma das matrizes: incrustação, água do poço utilizada para abastecimento da caldeira e resina de troca iônica utilizada no tratamento de água da caldeira. Para determinação de radionuclídeos, a amostra de água foi analisada com Contador Proporcional de Fluxo Gasoso - CPFG. Enquanto isso, as amostras de incrustação e resina foram analisadas por Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR.

3.4.1.1 Incrustação

Cerca de 300 g de amostra de incrustação foi coletada em janeiro de 2015 das tubulações da caldeira, que opera nas condições de pressão de operação de 7 kgf cm^{-2} , 160°C e capacidade de produção de vapor de 100 kg h^{-1} . Neste trabalho, a codificação utilizada foi GOI-8. A amostra foi trazida ao Laboratório de Preparação de Amostras Geológicas do CRCN-NE para secagem a 60°C até peso constante (diferenças menores que $0,01 \text{ g}$) e cominuição em almofariz de porcelana até tamanho de partículas menor que $0,5 \text{ mm}$. Assim como ocorreu para as demais amostras, uma porção independente de $0,5 \text{ g}$ foi utilizada para a determinação de umidade.

3.4.1.2 Água de poço

A amostra de água foi coletada de um poço artesiano, com profundidade de 50 m , utilizado para o abastecimento da caldeira. Não foi possível realizar a amostragem de água de saída da caldeira, pois as instalações estavam em pleno funcionamento. Em geral, esse processo só é descontinuado após aproximadamente 100 ciclos (um ano), em condições normais de operação. As águas utilizadas em caldeiras foram submetidas a tratamento em trocador de resina catiônica/aniônica (Figura 14).

Figura 14 - Trocador catiônico/aniônico



Fonte: A autora

A amostra de água foi coletada em recipiente de 10 L e acidificadas com 2 mL de HCl por litro de amostra para impedir que os radionuclídeos a serem analisados aderissem às paredes do recipiente. O branco analítico foi preparado com água destilada e acompanhou do processo de amostragem. A amostra foi mantida sob refrigeração a 8 °C, para fins de conservação, até a realização das análises radiométricas.

3.4.1.3 Resinas de troca catiônica

Amostras de resina (cerca de 1 kg de amostra) foram coletadas em dois trocadores catiônicos/aniônicos. A resina utilizada é fortemente ácida, da marca Purofine® PFC100 e conforme a utilização pela indústria, as amostras coletadas sofrem variação no diâmetro das esferas, devido a vários processos de regeneração. As amostras foram cuidadosamente secas em estufa a 60 °C e diretamente conduzidas para a análise radiométrica (Figura 15).

Figura 15 - Amostra de resina coletada na indústria de pigmentação de Goiana para a quantificação de radionuclídeos



Fonte: A autora.

3.4.2 Análises radiométricas

3.4.2.1 EGAR

Porções analíticas de 50 g de incrustações ($n = 3$) e 20 g de resina ($n = 10$) foram transferidas para placa de petri de poliestireno e vedadas com selante de silicone. Após 30 dias de armazenamento para que fosse atingido o equilíbrio secular entre ^{226}Ra e ^{222}Rn , todas as amostras foram analisadas por EGAR, conforme a seção 3.1.1.1. Para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 nas resinas, foi necessária a construção de nova curva de eficiência a partir da dopagem de uma porção da resina de 20 g com soluções de atividade conhecida de Eu-152 (20 Bq) e Cs-137 (21 Bq) com data de referência 01/06/2015. Todos os cálculos de concentração de atividade foram realizados no programa de computador Genie da Canberra[®] conforme a seção 3.1.3.

3.4.2.2 Análise radioquímica da água pela técnica de CPFPG

Porções analíticas de 1 L de água foram preparadas para a análise de Ra-226 e Ra-228 pela técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso - CPFPG conforme a seção 3.1.4.3. O equipamento utilizado nas medições foi o Contador Proporcional de Fluxo Gasoso de Baixa Radiação de Fundo, modelo S5 – XLB da Canberra® (Figura 10) com tempo de contagem de 200 minutos para cada amostra, amostras em triplicata. Para o controle de qualidade do procedimento analítico, foi utilizada solução de Ra-226 e Ra-228 em água do Programa Nacional de Intercomparação do IRD/CNEN.

3.4.3 Cálculos para determinação de algumas grandezas radiológicas – Estudo de caso

Os cálculos a seguir foram realizados para a amostra de incrustação da indústria de pigmentação de Goiana para demonstrar a necessidade de maior atenção das autoridades para esse tipo de resíduo em termos de radioproteção e dosimetria.

3.4.3.1 Índice gama - I_γ

O Índice da concentração da atividade gama pode ser usado pra averificar se o critério de dose é satisfatório para determinado material (PARMAKSIZ et al, 2011). .

Neste estudo, o índice gama foi calculado em Bq Kg⁻¹ utilizando-se da Equação 5, conforme recomendado pela Comissão Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 1999):

$$I_\gamma = \left(\frac{A_{Ra}}{300}\right) + \left(\frac{A_{Th}}{200}\right) + \left(\frac{A_K}{3000}\right) \quad (5)$$

na qual,

A_{Ra} = concentração de atividade de Ra-226 em $Bq.kg^{-1}$;

A_{Th} = concentração de atividade de Th-232(Ra-228) em $Bq.kg^{-1}$,

A_K = concentração de atividade de K-40 em $Bq.kg^{-1}$. ($K-40 < MDA$).

Para fins de radioproteção, índice gama menor ou igual a 1 corresponde à dose menor ou igual $1 mSv.ano^{-1}$ valor estabelecido pela norma (ICRP, 1990).

3.4.3.2 Índice alfa - I_α

Foi desenvolvido a partir da avaliação do excesso de radiação alfa, proveniente dos filhos Rn-222, pois o mesmo possui meia-vida curta. Sendo o radionuclídeo mais significativo em termos de radioproteção. (MUNTEAN et al, 2012). O Rn-222 é um gás inerte, com ampla mobilidade entre as estruturas dos poros dos materiais de construção, podendo penetrar dentro de casas e edifícios. Sendo assim, pode causar exposição interna por inalação (PARMAKSIZ et al, 2011).

A Equação 6 possibilita o cálculo do índice alfa, que semelhantemente ao índice gama, deve ser menor que 1 para garantia de concentrações de atividade de Rn-222 abaixo de $200 Bq.m^{-3}$ limite estabelecido pela Comissão Europeia (EUROPEAN COMMISSION, 1999).

$$I_\alpha = \frac{A_{Ra}}{200} Bq kg^{-1} \quad (6)$$

na qual,

A_{Ra} = concentração de atividade de Ra-226 em $Bq.kg^{-1}$;

3.4.3.3 Taxa de dose gama absorvida (D) e dose anual efetiva (E)

A taxa de dose absorvida no ar, D ($nGy.h^{-1}$) a 1 m da superfície do solo decorrente dos radionuclídeos Ra-226, Th-232 (Ra-228) e K-40 (UNSCEAR, 2000), foi calculada a partir da Equação 7:

$$D = 0,461A_{Ra} + 0,623A_{Th} + 0,0414A_K \quad (7)$$

na qual,

D = Taxa de dose absorvida no ar (nGy.h^{-1});

A_{Ra} = concentração de atividade de Ra-226 em Bq.kg^{-1} ;

A_{Th} = concentração de atividade de Th-232(Ra-228) em Bq.kg^{-1} ,

A_K = concentração de atividade de K-40 em Bq.kg^{-1} .

A dose anual efetiva E (mSv.ano^{-1}) para um indivíduo, derivada da presença da incrustação foi calculada pela Equação 8:

$$E = D \times 8766h \times 0,7\text{SvGano}^{-1}10^{-6} \quad (8)$$

na qual,

E = Dose anual efetiva devido à exposição externa (mSv.ano^{-1});

D = Taxa de dose absorvida no ar (nGy.h^{-1});

8766h = Fator de ocupação por ano;

0,7 = Fator de conversão de dose absorvida no ar para dose efetiva (Sv.Gy^{-1}).

De acordo com o relatório da UNSCEAR (2000), a dose anual efetiva para adultos não deve ultrapassar 1 mSv.ano^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi desenvolvida conforme as quatro etapas da pesquisa científica:

- Etapa 1: Dificuldades metodológicas para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação de caldeiras por Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR).
- Etapa 2: Caracterização radiométrica e química das amostras de incrustações de caldeiras de indústrias do Estado de Pernambuco.
- Etapa 3: Ampliação do banco de dados do CRCN-NE sobre a caracterização química e radiométrica de amostras de incrustação de caldeiras do Estado de Pernambuco.
- Etapa 4: Estudo de Caso: origem e circulação de Ra-226 e Ra-228 em incrustações de caldeira.

4.1 Etapa 1: Dificuldades metodológicas para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de incrustação de caldeiras por Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR)

Nesta etapa, são consideradas as dificuldades metodológicas como a geometria de detecção, a influência do equilíbrio secular entre Ra-226 e os filhos do Rn-222 e a comparação com os resultados da técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPFSG para os radionuclídeos Ra-226 e Ra-228. Contudo, foi necessário demonstrar a qualidade dos procedimentos analíticos para garantir a confiabilidade dos resultados.

4.1.1 Qualidade do procedimento analítico para amostras analisadas por EGAR

A avaliação da qualidade do procedimento analítico para a determinação de Ra-226 e Ra-228 para amostras de incrustação analisadas por EGAR foi realizada a partir da análise de materiais de referência produzidos pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA. Os materiais escolhidos possuem densidade semelhante às amostras analisadas, além de valores na faixa de concentrações de Ra-226 e Ra-228 determinadas nas amostras de incrustações. Na Tabela 12, podem ser

visualizados os resultados das análises radiométricas dos materiais de referência IAEA-312 e IAEA-314, os valores de referência dos certificados de análises dos materiais de referências e as respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança, assim como os valores calculados para Número E_n .

Tabela 12 – Resultados das análises radiométricas dos materiais de referência IAEA-312 e IAEA-314, valores de referência dos certificados de análises dos materiais de referências, as respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança e os valores calculados do Número E_n

| IAEA-312 Ra-226, Th and U in soil | | | | |
|---|--|---|--------------------------------|--|
| Nuclídeo | Valor obtido (Bq kg⁻¹) | Valor recomendado (Bq kg⁻¹)** | Número E_n | |
| Ra-226 (Bi-214 e Pb-214) | 268 ± 40 | 269 (250 – 287) | -0,03 | |
| Ra-228 (Ac-228)* | 426 ± 42 | 372 (330 – 412) | 0,91 | |
| IAEA-314 Ra-226, Th and U in stream sediment | | | | |
| Nuclídeo | Valor obtido (Bq kg⁻¹) | Valor recomendado (Bq kg⁻¹)** | Número E_n | |
| Ra-226 (Bi-214 e Pb-214) | 753 ± 156 | 732 (678 – 787) | 0,12 | |
| Ra-228 (Ac-228)* | 82 ± 11 | 72 (68 – 76) | 0,95 | |

*valores de Th em mg.kg⁻¹ convertidos em Bq.kg⁻¹, assumindo-se equilíbrio secular

**valor recomendado e intervalo de confiança em nível de 95% de confiança

Fonte: A autora

Observou-se a tendência clara dos resultados mais elevados de Ra-228, quando comparados com os valores certificados convertidos em Bq.kg⁻¹, possivelmente associada à conversão utilizada nos cálculos. Nas determinações realizadas por Paiva et al. (2015) utilizando o mesmo sistema de EGAR, os resultados do padrão interno do Programa Nacional de Intercomparação/CNEN para Ra-228 foram bastante similares (Número E_n igual a -0,2). Mesmo com o viés encontrado, os valores do Número E_n para todos os radionuclídeos determinados estiveram no intervalo entre -1 e 1, indicando qualidade do procedimento analítico para a determinação de Ra-226 e Ra-228 por EGAR nas amostras de incrustações.

4.1.2 Geometrias para análise radiométrica de incrustações

As concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 em Bq kg⁻¹ e as incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança obtidas para a geometria de placa de petri (nova) estão apresentadas na Tabela 13. Para fins comparativos, foram também compilados os resultados obtidos por Poggi et al. (2015) para a geometria de frascos de polietileno (anterior). Vale ressaltar que a diferença entre as massas das amostras foi da ordem 50% (50 g para a placa de petri; 100 g para o frasco de polietileno).

Tabela 13 – Comparação entre os resultados de concentrações de atividade de amostras de incrustações de diferentes geometrias. A = concentração de atividade. Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança

| Geometria | | Ra-226 | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | CAR-1 | CAR-2 | CAR-3 | CAR-4 | CAR-5 | GOI-1 | GOI-2 | GOI-3 | PAL-1 |
| Placa | A (Bq kg ⁻¹) | <7 | <3 | 6,3 | 52 | 13 | 393 | 411 | 461 | 1320 |
| | Inc. (%) | - | - | 20 | 13 | 32 | 6 | 6 | 16 | 5 |
| Frasco* | A (Bq kg ⁻¹) | 4 | 3 | 15 | 53 | 6 | 420 | 451 | 410 | 1300 |
| | Inc. (%) | 21 | 22 | 10 | 5 | 11 | 7 | 7 | 6 | 6 |
| | Número E _n | - | - | -4,4 | -0,1 | 1,7 | -0,7 | -1,0 | 0,7 | 0,2 |

| Geometria | | Ra-228 | | | | | | | | |
|-----------|--------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | CAR-1 | CAR-2 | CAR-3 | CAR-4 | CAR-5 | GOI-1 | GOI-2 | GOI-3 | PAL-1 |
| Placa | A (Bq kg ⁻¹) | 7 | <3 | <3 | 38 | 48 | 54 | 39 | 82 | 206 |
| | Inc. (%) | 9 | - | - | 11 | 11 | 17 | 22 | 16 | 7 |
| Frasco* | A (Bq kg ⁻¹) | 8 | <2 | 3 | 82 | 39 | 80 | 85 | 110 | 266 |
| | Inc. (%) | 19 | - | 23 | 3 | 3 | 5 | 5 | 4 | 3 |
| | Número E _n | -0,6 | - | - | -9,0 | 1,6 | -2,6 | -4,8 | -2,0 | -3,6 |

*Poggi et al. (2015)

Fonte: A autora

A geometria nova, com menor porção analítica, influenciou a estatística de contagem, uma vez que o tempo de medição foi igual a 80.000 segundos para ambas as geometrias. Por isso, as concentrações de atividade de Ra-226 foram menores que a Atividade Mínima Detectável (MDA) das amostras CAR-1 e CAR-2,

enquanto que as amostras CAR-2 e CAR-3 apresentaram concentrações de atividade de Ra-228 abaixo da MDA (Tabela 13).

Na média, os valores de incertezas analíticas foram compatíveis para as duas geometrias de acordo com os resultados de Ra-226. Para Ra-228, houve diferença considerável, notando-se a tendência dos valores da geometria de frascos serem substancialmente menores (fator de 3,5) que os valores obtidos para a geometria de placa de petri (Tabela 13). Os valores de incerteza analítica obtidos por Poggi et al. (2015) provavelmente foram subestimados para Ra-228 ao considerar que as incertezas analíticas tendem a ser maiores para resultados de concentração de atividade menores. Na Tabela 13, por exemplo, ambos os resultados de concentração de atividade de Ra-228 de 39 Bq.kg^{-1} e de 266 Bq.kg^{-1} apresentaram incerteza analítica de 3% para a geometria de frascos.

Os valores de Número E_n obviamente foram melhores para Ra-226 que aqueles calculados para Ra-228 devido à componente incerteza analítica para algumas amostras (Tabela 13). Contudo, mesmo com a incerteza analítica subestimada, os resultados de Ra-228 foram bastante discrepantes para as amostras CAR-4, GOI-1 e GOI-2, indicando provavelmente problemas de heterogeneidade da distribuição desse radionuclídeo nas incrustações formadas por caldeiras. Gradientes de concentração de atividade podem ser resultantes da disposição irregular no interior das tubulações da caldeira. De acordo com Mora et al. (2010), fatores físicos como pressão, temperatura dos fluidos, densidade do fluxo de calor, rugosidade e diâmetro das tubulações da caldeira são cruciais para a definição do local onde são depositadas as incrustações. Além do mais, fatores químicos como disponibilidade de sais e pH influenciam diretamente na formação desses depósitos.

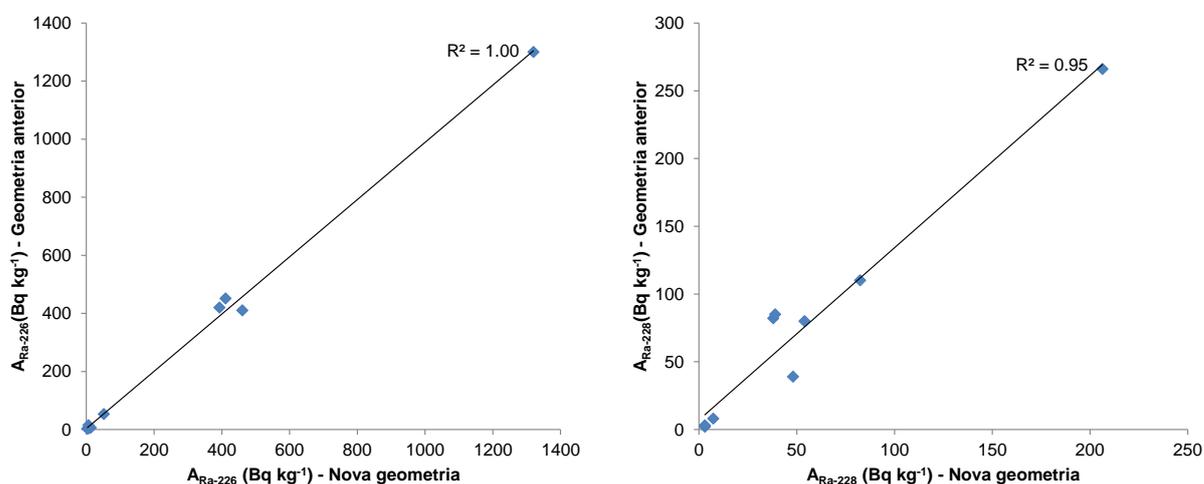
Robles et al (2016), em seu estudo, observaram a formação de incrustação enriquecida em Pb-210 e Po-210, ocorrendo em ambiente redutor de uma caldeira, que geralmente opera em condições oxidantes. Os autores atribuíram esse fenômeno às diferentes condições físico-químicas no interior desses equipamentos, que influenciam a dinâmica da coprecipitação dos radionuclídeos nas incrustações. Microscopicamente, esse fenômeno pode levar a formação de cristais enriquecidos com maiores ou menores teores de radionuclídeos, contribuindo para a heterogeneidade da distribuição. A não homogeneidade das amostras ocasionou

erros de amostragem, o que permite recomendar intensiva homogeneização das amostras de incrustações para a quantificação dos radionuclídeos.

De modo geral, foi possível comprovar a aplicabilidade da geometria de placa de petri para a quantificação de Ra-226 em amostras de incrustações. As dificuldades encontradas para Ra-228 foram justificadas pela subestimação das incertezas analíticas expandidas e pela heterogeneidade da distribuição de Ra-228 nas amostras de incrustações.

Na Figura 16, encontram-se os gráficos de dispersão para as concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 determinadas nas amostras de incrustação (PAL-1), utilizando-se da nova geometria (placa de petri) e da geometria anterior (frascos). Os coeficientes de correlação foram extremamente elevados para ambos os radionuclídeos (Ra-226: $r^2 = 1,00$; Ra-228: $r^2 = 0,95$), contudo maior dispersão foi notada para valores de concentrações de atividade de Ra-228 menores que 50 Bq kg^{-1} para a geometria placa de petri (nova).

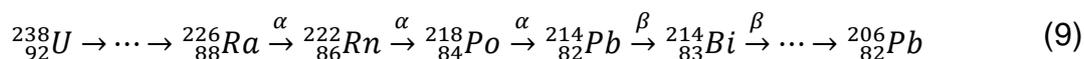
Figura 16 – Gráficos de dispersão para as concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 determinadas nas amostras de incrustação (PAL-1) com as geometrias de detecção placa de petri (nova) e frascos (anterior)



Fonte: A autora.

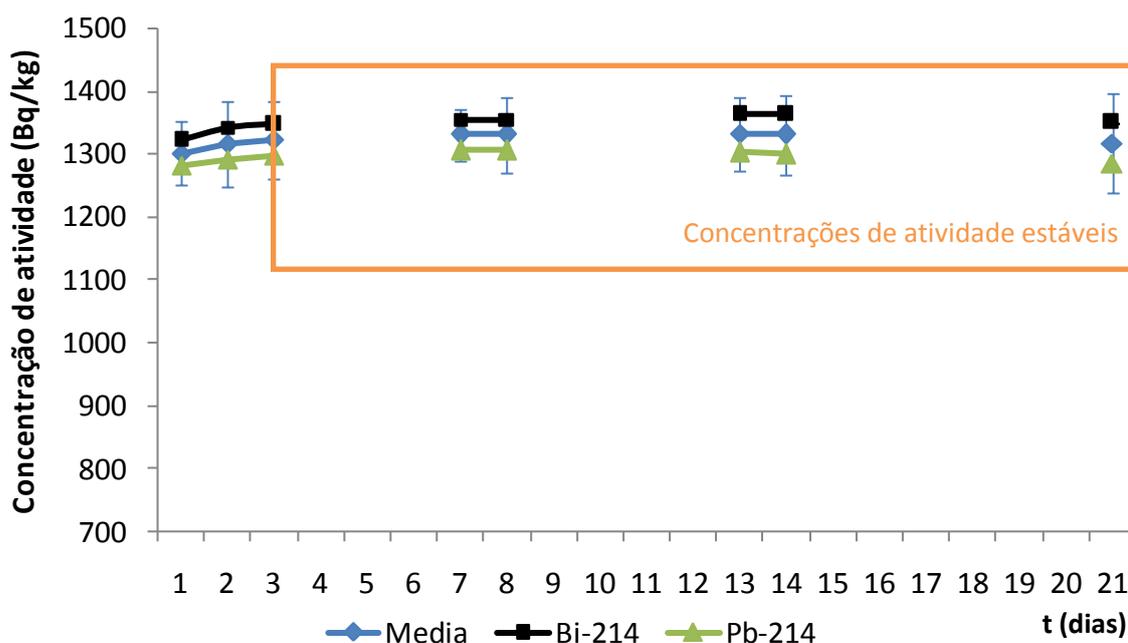
4.1.3 Garantia do equilíbrio secular entre Ra-226 e os radionuclídeos-filhos de meia-vida curta de Rn-222

Na Equação 9, ilustra-se parte da Série Radioativa do U-238 com relação ao decaimento de Ra-226. Como se pode perceber, a quantificação de Ra-226 utilizando os radionuclídeos-filho Pb-214 e Bi-214 por EGAR é dependente do equilíbrio secular entre Ra-226 e Rn-222.



Na Figura 17, encontram-se as curvas de crescimento das concentrações de atividade dos radionuclídeos-filhos (Bi-214 e Pb-214) do Rn-222 em função do tempo decorrido (1, 2, 3, 7, 8, 13, 14, 15 e 21 dias) após a vedação do recipiente da amostra PAL-1. Para fins comparativos, também são mostradas as incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança.

Figura 17 – Curvas de crescimento dos filhos do Ra-226 em função do tempo de vedação da amostra PAL-1 no recipiente de análise



Fonte: A autora

Observou-se um aumento na concentração de Bi-214 e Pb-214 entre o primeiro e terceiro dias (Figura 17). Considerando a incerteza analítica, não foram observadas variações significativas para as concentrações dos radionuclídeos filhos do Rn-222, principalmente a partir do quarto dia de determinação. Segundo a UNSCEAR (2010), o poder de emanção típico de amostras geológicas é 20%, valor corroborado por dados de revisão realizada por Sakoda et al. (2010). A partir desses resultados, é possível inferir que o poder de emanção de Rn-222 da amostra de incrustações analisadas é baixo (menor que 20%), assim como o procedimento de selagem da amostra foi suficiente para conter o gás radioativo no interior da placa de petri.

4.1.4 Comparação entre as determinações de Ra-226 e Ra-228 por EGAR e CPFPG

Diante da complexidade da matriz de incrustações, optou-se também pela demonstração da aplicabilidade de EGAR para a quantificação de Ra-226 e Ra-228 a partir da comparação com resultados obtidos pela técnica de Contador Proporcional de Fluxo Gasoso – CPFPG da amostra PAL-1. Para isso, também foi demonstrada a qualidade do procedimento analítico de CPFPG a partir da análise de amostra do Programa Nacional de Intercomparação, promovido pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria – IRD/CNEN.

4.1.4.1 Qualidade do procedimento analítico para a determinação de Ra-226 e Ra-228 pela técnica CPFPG

A garantia do procedimento analítico das determinações foi realizada por meio das análises da amostra de radionuclídeos em água do Programa Nacional de Intercomparação – PNI. Os resultados obtidos e de referência, as respectivas estimativas de variação (desvio-padrão) e o cálculo do Número E_n estão na Tabela 14. Considerando os valores do Número E_n no intervalo entre -1 e 1, foi comprovada a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostra de incrustações. Vale ressaltar que esse cálculo levou em consideração apenas os desvios-padrão obtidos e esperados, que possivelmente são compatíveis com as incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança.

Tabela 14 - Garantia da qualidade analítica para determinação de Ra-226 e Ra-228 em amostras de água no CRCN-NE (Rodada dezembro/2013).

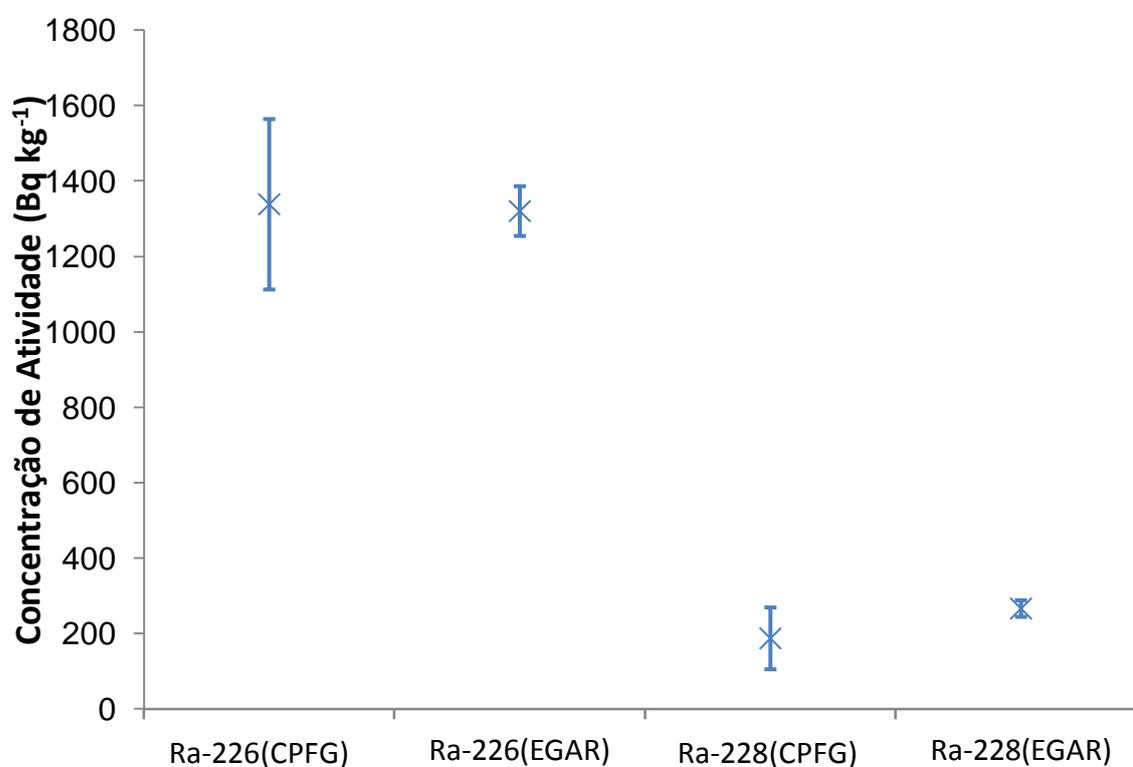
| Nuclídeo | Valor obtido | Desvio-padrão | Valor de referência | Desvio-padrão | Número E_n |
|----------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|--------------|
| | Bq.kg ⁻¹ | | | | |
| Ra-226 | 1,297 | 0,179 | 1,470 | 0,220 | -0,6 |
| Ra-228 | 1,158 | 0,037 | 1,290 | 0,320 | -0,4 |

Fonte: A autora

4.1.4.2 Comparação entre as técnicas

A Figura 18 apresenta a comparação entre os resultados das concentrações de atividades de Ra-226 e Ra-228 determinados pelas técnicas de EGAR e CPFPG na amostra de incrustações PAL-1.

Figura 18 - Comparação entre as técnicas de EGAR e Contador Proporcional de fluxo Gasoso (CPFPG).



Fonte: A autora

Os valores obtidos por ambas as técnicas foram bastante similares (Figura 18) mesmo considerando as diferentes metodologias de análise. As análises por EGAR não necessitam de tratamento químico. Enquanto isso, na determinação de Ra-226 e Ra-228 por CPM, existem várias etapas de purificações químicas das amostras, justificando, também, o maior desvio-padrão associado a essa técnica (Figura 18).

4.2 Etapa 2: Caracterização radiométrica e química das amostras de incrustações de caldeiras de indústrias do Estado de Pernambuco

Aproveitando-se da multielementaridade da Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR, foram determinados os radionuclídeos U-238 a partir de Pa-234m e Th-232 por meio dos radionuclídeos Bi-212 e Pb-212 nas amostras de incrustações. Com isso, foram estudadas as condições de equilíbrio secular para os principais radionuclídeos das Séries Radioativas do U-238 e do Th-232 nas amostras. Assim como ocorreu para Ra-226 e Ra-228, foi demonstrada a qualidade do procedimento analítico para as análises radiométricas, utilizando-se dos mesmos materiais de referência IAEA-312 e IAEA-314.

Para a caracterização química, a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF foi aplicada para a quantificação de Ca, Fe, K, Mn, Si, Sr, Ti e Zn nas amostras de incrustação. Essa caracterização foi ampliada a partir da determinação de Th e U por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS. A confiabilidade dos resultados foi demonstrada a partir da análise de materiais de referência SRM 2709 San Joaquin Soil e IAEA-SOIL-7 para ambas as técnicas. Porém, para ICP-MS apenas foi analisado o material de referência certificado SRM 2709.

4.2.1 Caracterização radiométrica de incrustações por EGAR

4.2.1.1 Qualidade do procedimento analítico para as análises radiométricas

Na Tabela 15, podem ser visualizados os resultados das análises radiométricas dos materiais de referência IAEA-312 e IAEA-314, os valores de

referência dos certificados de análises dos materiais de referências e as respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança, assim como os valores calculados do Número E_n .

Tabela 15 – Valores obtidos e de referência para Th-228 e U-238 dos materiais de referências, as respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança e os valores do Número E_n

| Material de referência | Nuclídeo | Valor obtido (Bq.kg ⁻¹) | Valor certificado (Bq.kg ⁻¹) | Número E_n |
|------------------------|----------|-------------------------------------|--|--------------|
| IAEA-312 | Th-228 | 373 ± 31 | 372 ± 41* | 0,0 |
| IAEA-314 | Th-228 | 95 ± 33 | 71 ± 4* | 0,7 |
| IAEA-314 | U-238 | 888 ± 207 | 706 ± 49* | 0,8 |

*unidades convertidas de mg.kg⁻¹ para Bq.kg⁻¹, assumindo-se equilíbrio secular

Fonte: A autora

Mesmo com as altas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança (de 8% a 35%), EGAR possibilitou a quantificação de Th-228 e U-238 com qualidade analítica razoável, assumindo-se um valor máximo de incerteza analítica de 40% para as análises de matrizes ambientais.

4.2.1.2 Determinação de U-238 e Th-228

As concentrações de atividade de U-238 e Th-228 obtidas para as amostras de incrustação anteriormente analisadas para Ra-226 e Ra-228, assim como as respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança estão na Tabela 16. As concentrações de atividade de U-238 estiveram abaixo das Atividades Mínimas Detectáveis, com exceção da amostra GOI-3, cujo valor alcançou 315 Bq kg⁻¹ para o radionuclídeo. A mesma amostra apresentou valor de Ra-226 de 461 Bq kg⁻¹ (Tabela 13) que, levando em consideração as respectivas incertezas analíticas expandidas, demonstrou o equilíbrio secular para as incrustações GOI-3. O mesmo fenômeno não foi observado para as amostras GOI-1 e GOI-2, cujos valores de U-238 estiveram abaixo de 250 Bq kg⁻¹. A atividade fim das respectivas indústrias GOI-1 e GOI-2 é a têxtil, enquanto GOI-3 é incrustação de caldeiras de indústria sucroalcooleira. Possivelmente, alguma contaminação esteja ocorrendo

durante o funcionamento das caldeiras, enriquecendo o material a ser cristalizado com elementos químicos provenientes do solo. Fernandes (1993) encontrou altas concentrações de elementos químicos terrígenos como Fe e Sc em usinas de cana-de-açúcar devido à dificuldade de lavagem dos colmos das plantas, o que resultou no desgaste do maquinário da indústria. Dada a maior solubilidade do U-238, as incrustações podem estar sendo enriquecidas pela coprecipitação do radionuclídeo com outros minerais durante a formação dos resíduos (ROBLES et al., 2016).

Tabela 16 – Concentrações de atividade de U-238 e Th-228 determinadas por EGAR em amostras de incrustação

| Amostra | Nuclídeo | Média (Bq kg⁻¹) | Incerteza (%) |
|----------------|-----------------|-----------------------------------|----------------------|
| CAR-1 | U-238 | <110 | - |
| | Th-228 | <10 | - |
| CAR-2 | U-238 | <110 | - |
| | Th-228 | <10 | - |
| CAR-3 | U-238 | <110 | - |
| | Th-228 | 16 | 15 |
| CAR-4 | U-238 | <250 | - |
| | Th-228 | 47 | 14 |
| CAR-5 | U-238 | <110 | - |
| | Th-228 | 200 | 18 |
| GOI-1 | U-238 | <250 | - |
| | Th-228 | 52 | 17 |
| GOI-2 | U-238 | <250 | - |
| | Th-228 | 33 | 28 |
| GOI-3 | U-238 | 315 | 32 |
| | Th-228 | 90 | 19 |
| PAL-1 | U-238 | <110 | - |
| | Th-228 | 159 | 7 |

Fonte: A autora

Para Th-228, as concentrações variaram de menores que 10 Bq.kg⁻¹ a 200 Bq.kg⁻¹ (Tabela 16). As amostras de incrustações CAR-4, GOI-1, GOI-2 e GOI-3 apresentaram equilíbrio secular entre Ra-228 e Th-228 para a Série Radioativa do Th-232. Contudo, a amostra CAR-5 apresentou desequilíbrio, em que as

concentrações de atividade de Ra-228 (tabela 13) e Th-228 (tabela 16) foram 48 Bq.kg⁻¹ (incerteza de 11%) e 200 Bq.kg⁻¹ (incerteza de 18%), respectivamente. A maior concentração de atividade de Th-228 nas incrustações dessa amostra pode também ser devido à presença de terra no sistema (FERNANDES, 1993), que aumenta as concentrações de Th, assim como ocorreu para a amostra GOI-3. Nesse caso, Th-228 foi possivelmente aumentado no sistema devido às concentrações características do elemento químico no solo da Região de Caruaru. Para a Região de Goiana, há ocorrência de depósitos sedimentares de fosforito uranífero que podem contribuir para a alta concentração de U nos solos (SOUZA, 2006).

4.2.2 Caracterização química das amostras de incrustações

As incrustações possuem concentrações elevadas de alguns elementos químicos como Ca, Fe, K, Si e Sr de acordo com a análise mineralógica (GENERAL ELETRIC, 2001). Contudo, a aplicação de EDXRF foi fundamental nesse estudo por ampliar a gama dos elementos químicos analisados, assim como a quantificação de Th e U nas amostras por ICP-MS. Similarmente às outras técnicas analíticas empregadas, foi demonstrada a qualidade do procedimento analítico, visando garantir a confiabilidade dos resultados das análises químicas. Foi aplicada análise estatística multivariada às concentrações dos elementos químicos para estudar as correlações de elementos químicos, enquanto que a análise de agrupamento foi utilizada para buscar amostras com características semelhantes quanto à sua composição química.

4.2.2.1 Qualidade do procedimento analítico para amostras de incrustação analisadas por EDXRF e ICP-MS

Os materiais de referência para as análises químicas por EDXRF foram SRM 2709 - *San Joaquin Soil* e IAEA-SOIL-7, enquanto que, para ICP-MS, apenas foi possível analisar o material SRM 2709 para a quantificação de U e Th. Os valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para os elementos químicos analisados nos materiais de referência IAEA-SOIL-7 e SRM 2709 estão apresentados nas Tabelas 17 e 18, respectivamente.

Tabela 17 - Valores obtidos e certificados, suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e os valores do Número E_n dos elementos químicos determinados no material de referência IAEA-SOIL-7 analisado por EDXRF (n = 3)

| Analito | IAEA-SOIL-7 | | Número E_n |
|---------|--|---|--------------|
| | Valor obtido (mg.kg ⁻¹) | Valor certificado (mg.kg ⁻¹) | |
| Al | 49000 ± 4960 | 47000 ± 7000 | -0,4 |
| Br | 8 ± 3 | 7 ± 3,5 | -0,3 |
| Ca | 171000 ± 1100 | 163000 ± 17000 | -0,5 |
| Fe | 24000 ± 1400 | 25700 ± 1100 | -0,9 |
| K | 13700 ± 1600 | 12100 ± 1400 | 0,9 |
| Mn | 561 ± 54 | 631 ± 46 | -0,8 |
| Rb | 50 ± 5 | 51 ± 9 | -0,8 |
| Si | 188000 ± 29400 | 180000 ± 32000 | 0,3 |
| Sr | 102 ± 11 | 108 ± 11 | -0,4 |
| Ti | 3000 ± 295 | 3000 ± 1100 | -0,1 |
| Zn | 97 ± 17 | 104 ± 12 | -0,7 |

Fonte: A autora

Os valores do Número E_n estiveram dentro do intervalo entre -1 e 1 para os materiais de referência analisados (Tabelas 17 e 18), indicando controle da qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança. Ao considerar-se uma incerteza analítica expandida de 20% (valor máximo admitido para a maior parte dos elementos químicos constantes dos certificados de análise dos materiais de referência), os resultados mostrar-se-iam satisfatórios, inclusive para a análise de Th e U por ICP-MS e Zn por EDXRF. Assim, todos os valores estariam no intervalo entre -1 e 1, faixa considerada adequada em nível de 95% de confiança, garantindo-se a qualidade dos procedimentos analíticos para a quantificação de Ca, Fe, K, Mn, Si, Sr, Ti, Th, U e Zn nas amostras de incrustação.

Tabela 18 - Valores obtidos e certificados, suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e os valores do Número E_n dos elementos químicos determinado no material de referência SRM 2709 analisado por EDXRF (n = 3) e ICP-MS (n = 5).

| SRM 2709 - San Joaquin Soil | | | |
|-----------------------------|--|---|--------------|
| Analito | Valor obtido (mg kg ⁻¹) | Valor certificado (mg kg ⁻¹) | Número E_n |
| Al | 70100 ± 5100 | 75000 ± 600 | -0,9 |
| Br | 9 ± 3 | - | - |
| Ca | 18300 ± 1000 | 18900 ± 500 | -0,4 |
| Fe | 33700 ± 1400 | 35000 ± 1100 | -0,9 |
| K | 1900 ± 1600 | 20300 ± 600 | -0,2 |
| Mn | 552 ± 54 | 538 ± 17 | -0,1 |
| Rb | 98,0 ± 6 | 96** | - |
| Si | 267600 ± 29400 | 296600 ± 2300 | -0,9 |
| Sr | 234 ± 11 | 231 ± 2 | 0,84 |
| Ti | 3600 ± 510 | 3420 ± 240 | 0,60 |
| Th* | 11,5 ± 1,4 | 11** | - |
| U* | 2,4 ± 0,4 | 3** | - |
| Zn | 117 ± 17 | 106 ± 3 | -0,25 |

*Elementos químicos analisados por ICP-MS

**Valores indicativos (sem incerteza analítica expandida)

Fonte: A autora.

4.2.2.2 Elementos químicos em incrustações

Na Tabela 19 estão apresentados os resultados das concentrações dos macroelementos Ca, Fe, K, Si e Ti e suas respectivas incertezas analíticas encontradas nas amostras de incrustações. Os elementos químicos com as maiores concentrações foram Ca, Si e, para algumas amostras, Fe. Os valores de Ca variaram de 6,15% a 25,23%, destacando-se PAL-1 por possuir 50% mais cálcio que a segunda amostra mais concentrada (GOI-1: 16,6%). Situação semelhante (cerca de 20%) ocorreu para Si na amostra GOI-2. Além disso, todas as amostras tiveram mesma ordem de grandeza quanto ao teor de silício (faixa encontrada: 10% - 30%) com exceção da amostra CAR-1, cujo valor de Si foi abaixo de 10%. Já para Fe, a

faixa das concentrações foi 1,0% - 3,6%, desconsiderando-se as amostras GOI-3, CAR-5 e GOI-3. Para essas incrustações, os respectivos valores atingiram 23,7%, 22,6% e 16,6%. Pequena variação foi observada para os valores de Ti (Tabela 19). A amostra CAR-1 destacou-se pela quantidade elevada de K, atingindo 8.100 mg.kg⁻¹ (Tabela 19).

Tabela 19 – Concentrações (%) dos elementos químicos com maiores teores quantificadas em amostras de incrustação por EDXRF. Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança

| Amostra | Ca (%) | | Fe (%) | | K (%) | | Si (%) | | Ti (%) | |
|---------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|------|--------|--------|
| | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. |
| CAR-1 | 6,15 | ± 0,10 | 0,98 | ± 0,16 | 0,81 | ± 0,12 | <10 | | 0,139 | ± 0,03 |
| CAR-2 | 11,07 | ± 0,10 | 1,83 | ± 0,16 | | <0,24 | 25 | ± 3 | 0,132 | ± 0,03 |
| CAR-3 | 15,13 | ± 0,10 | 2,72 | ± 0,16 | 0,33 | ± 0,12 | 23 | ± 3 | 0,134 | ± 0,03 |
| CAR-4 | 15,23 | ± 0,10 | 3,58 | ± 0,16 | 0,33 | ± 0,12 | 17 | ± 3 | 0,159 | ± 0,03 |
| CAR-5 | 9,97 | ± 0,11 | 22,64 | ± 0,16 | 0,42 | ± 0,12 | 16 | ± 3 | 0,151 | ± 0,03 |
| PAL-1 | 25,23 | ± 0,11 | 16,6 | ± 0,16 | 0,51 | ± 0,12 | 14 | ± 3 | 0,162 | ± 0,03 |
| GOI-1 | 16,62 | ± 0,10 | 1,01 | ± 0,16 | 0,41 | ± 0,12 | 10 | ± 3 | 0,129 | ± 0,03 |
| GOI-2 | 11,7 | ± 0,10 | 0,96 | ± 0,16 | 0,59 | ± 0,12 | 30 | ± 3 | 0,135 | ± 0,03 |
| GOI-3 | 9,21 | ± 0,11 | 23,66 | ± 0,16 | 0,40 | ± 0,12 | 16 | ± 3 | 0,148 | ± 0,03 |

Fonte: A autora

As altas concentrações de Ca nas incrustações são indicativas da utilização de águas duras no processo de geração de vapor. O hidróxido de sódio é um reagente utilizado para o controle da faixa de pH das caldeiras (BUCHARD, 1979). Entretanto, se a alcalinidade da água for excessiva, a hidroxila (OH⁻) dissociada na água reage com Ca ou Mg, formando lama e, posteriormente, depósitos de incrustação (BUCHARD, 1979).

Além disso, durante o processo de formação de incrustação, os íons Fe existentes nas águas, provenientes das partes metálicas das caldeiras ou de material externo como terra, podem reagir com o oxigênio dissolvido na água. O elemento químico pode novamente se dissociar e formar o hidróxido de ferro Fe(OH)₂, sendo, posteriormente, transformado em óxido de ferro hidratado (Fe₂O₃.H₂O). O óxido de ferro hidratado pode sofrer desidratação e formar o mineral magnetita (Fe₃O₄), componente da incrustação (GARCIA, 2009).

Para os elementos químicos Mn, Sr, Th, U e Zn, as concentrações em mg.kg^{-1} e suas respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança estão na Tabela 20.

Tabela 20 – Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos com menores teores quantificadas por EDXRF em amostras de incrustação. Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança

| Amostra | Mn (mg.kg^{-1}) | | Sr (mg.kg^{-1}) | | Th (mg.kg^{-1}) | | U (mg.kg^{-1}) | | Zn (mg.kg^{-1}) | |
|---------|----------------------------|------|----------------------------|------|----------------------------|------|---------------------------|------|----------------------------|------|
| | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. |
| CAR-1 | <130 | | 976 ± 9 | | 2,5 ± 0,3 | | 0,48 ± 0,08 | | 59 ± 17 | |
| CAR-2 | 330 ± 57 | | 197 ± 8 | | 2,9 ± 0,3 | | 0,65 ± 0,11 | | 907 ± 19 | |
| CAR-3 | 547 ± 58 | | 360 ± 9 | | 0,17 ± 0,02 | | 4,1 ± 0,7 | | 1219 ± 20 | |
| CAR-4 | 1030 ± 61 | | 923 ± 9 | | 2,0 ± 0,3 | | 16 ± 3 | | 3926 ± 27 | |
| CAR-5 | 2987 ± 73 | | 112 ± 8 | | 7,0 ± 0,9 | | 1,5 ± 0,2 | | 1147 ± 20 | |
| PAL-1 | 1462 ± 66 | | 99 ± 8 | | 0,22 ± 0,03 | | 2,5 ± 0,4 | | 490 ± 18 | |
| GOI-1 | <130 | | 1230 ± 9 | | 2,3 ± 0,3 | | 17 ± 3 | | 153 ± 17 | |
| GOI-2 | 143 ± 56 | | 98 ± 8 | | 7,5 ± 0,9 | | 1,6 ± 0,3 | | 944 ± 20 | |
| GOI-3 | 2954 ± 73 | | 106 ± 8 | | 2,4 ± 0,3 | | 15,8 ± 2,6 | | 956 ± 20 | |

Fonte: A autora

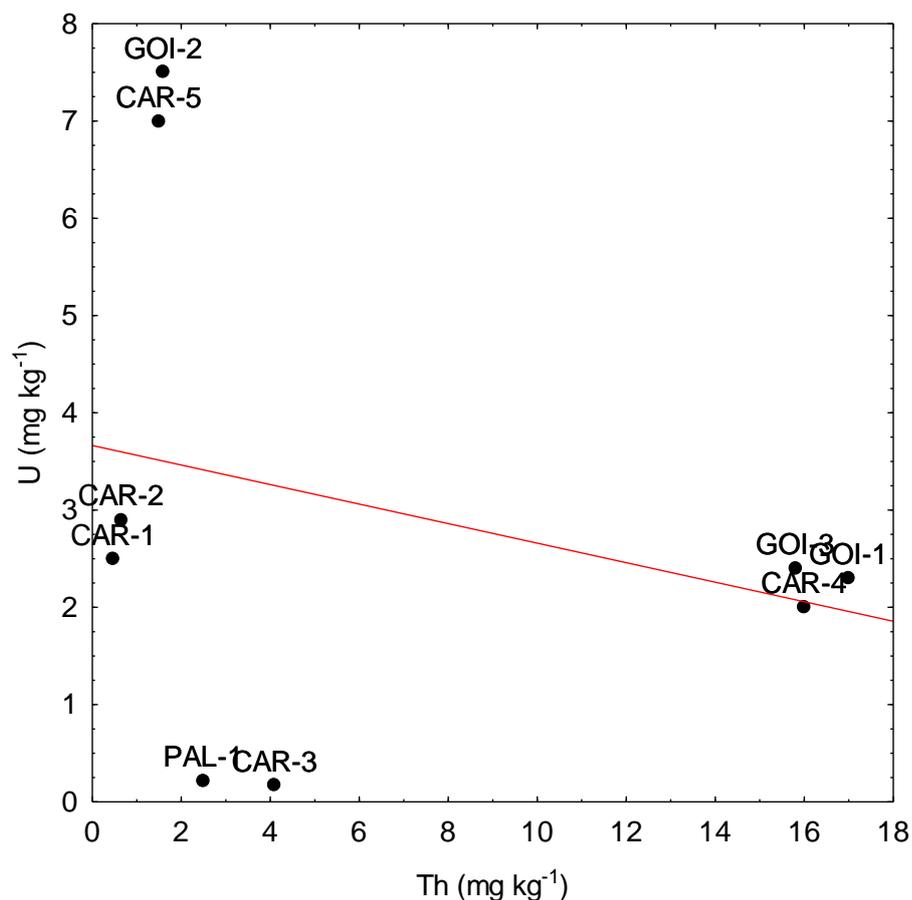
Para Mn, os valores variaram de 143 mg.kg^{-1} a 2.987 mg.kg^{-1} (Tabela 20), associado ao aumento das concentrações de Fe nas amostras CAR-5, GOI-3 e PAL-1 (Tabela 19). Os valores de Sr variaram de 98 mg.kg^{-1} a 1.230 mg.kg^{-1} com os maiores teores encontrados nas amostras GOI-1, CAR-1 e CAR-4 (Tabela 20). A variabilidade da concentração de Zn foi altíssima, devido a ampla faixa de concentração de 59 mg.kg^{-1} - 3926 mg.kg^{-1} .

Os resultados das concentrações de Th e U determinadas por ICP-MS para as amostras de incrustação também se encontram na Tabela 20. Os valores encontrados para Th variaram de $0,17 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $7,5 \text{ mg.kg}^{-1}$, enquanto que para U, a faixa de concentração foi $0,48 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $15,8 \text{ mg.kg}^{-1}$. Observou-se que o valor mais elevado de Th ocorreu para a amostra GOI-2. Já para U, o maior valor foi para a amostra GOI-3. As concentrações médias de Th e U na crosta terrestre são $10,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2,87 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (VIERS et al., 2009).

Ainda, observou-se relação levemente negativa entre as concentrações de Th e U, isto é, à medida em que as concentrações de U aumentam nas incrustações, as de Th diminuem (Figura 19). Como esperado, os resultados de Th e U corroboraram

as altas concentrações de atividades dos respectivos radionuclídeos-filhos encontrados nas amostras das incrustações de caldeiras.

Figura 19 – Gráfico de dispersão entre as concentrações de Th e U determinadas nas amostras de incrustações



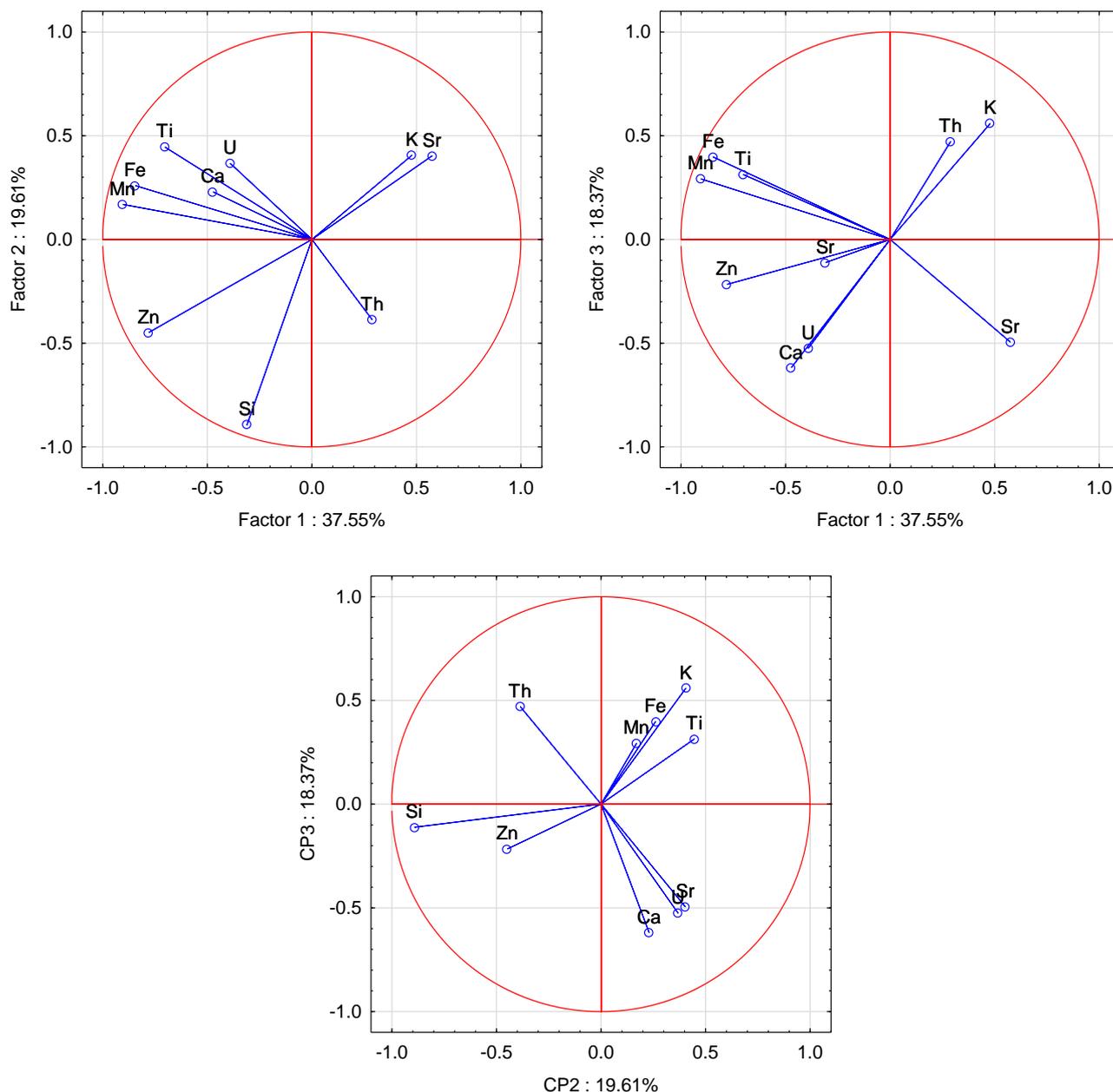
Fonte: A autora

4.2.2.3 Análise estatística multivariada

Aos resultados das concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras de incrustações foi aplicada transformação logarítmica, seguida da padronização dos dados. Os resultados das correlações dos elementos químicos com as três componentes principais podem ser visualizados na Figura 20. Com três componentes principais, foi explicada aproximadamente 76% da variabilidade total. Como principal resultado, foram encontrados grupos de elementos químicos correlacionados como Mn, Fe e Ti para o grupo de elementos terrígenos e Ca, U e

Sr para o grupo principal de elementos químicos que formam as incrustações (Figura 20). Vale ressaltar que Th apresentou correlação com a componente principal 3 (CP3), assim como K, tendo comportamento inverso a Ca e U.

Figura 20 - Correlações dos elementos químicos com as três componentes principais

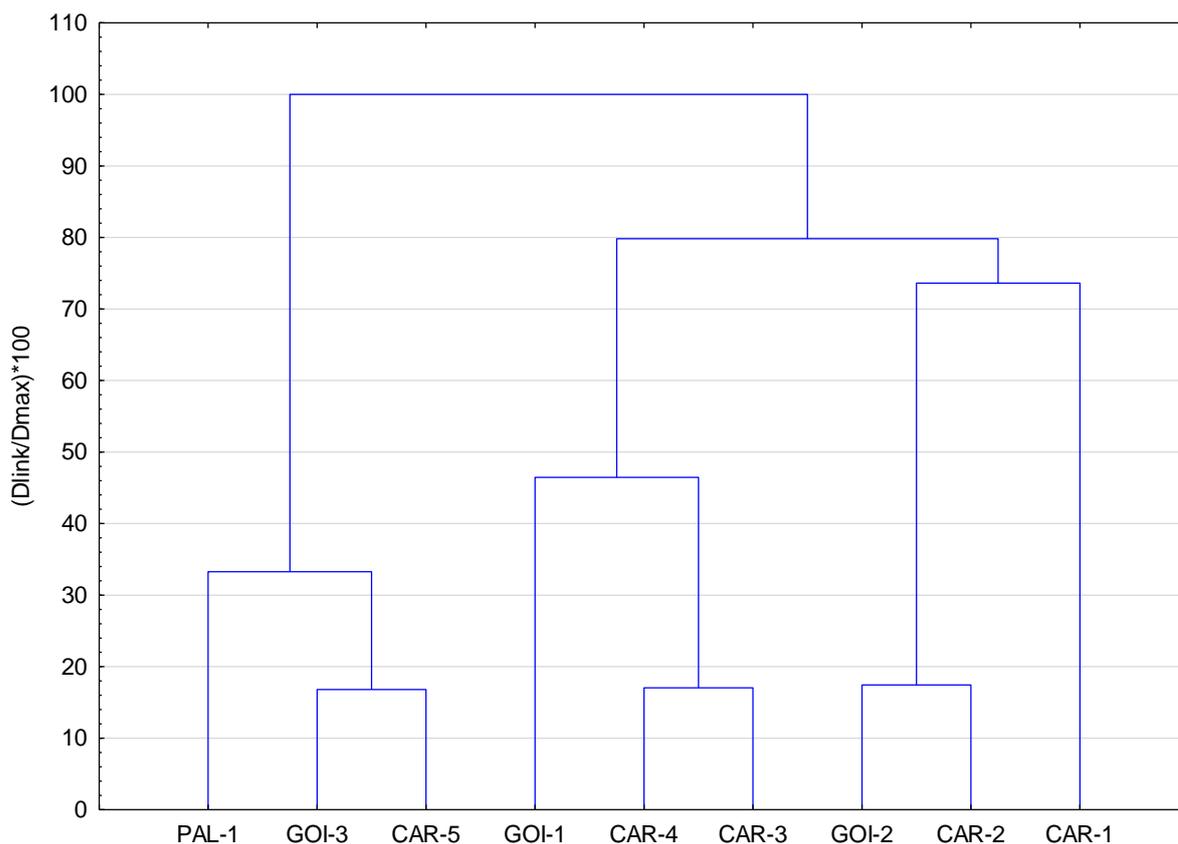


Fonte: A autora

A análise de agrupamento realizada a partir dos resultados da Análise por Componentes Principais indica que algumas amostras de incrustações demonstraram comportamento semelhante quanto à concentração dos elementos

químicos (Figura 21). Como esperado, o agrupamento foi baseado principalmente nas concentrações de Fe e Mn, em que as amostras PAL-1, GOI-3 e CAR-5 apresentaram principalmente altíssimas concentrações de Fe, 16,6% (acima de $160.000 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Figura 21 – Dendrograma obtido para as amostras de incrustações analisadas



Fonte: A autora

4.3 Etapa 3: Caracterização radiométrica e química de novas amostras de incrustações formadas por caldeiras de indústrias de Pernambuco

Nessa etapa, os resultados apresentados são referentes às novas amostras de incrustação coletadas em uma segunda oportunidade na região norte do Estado de Pernambuco, nos municípios de Goiana, Olinda e Paulista. As técnicas analíticas empregadas foram EGAR e EDXRF.

4.3.1 Espectrometria Gama de Alta Resolução para novas amostras

O controle da qualidade do procedimento analítico dos resultados de EGAR e suas incertezas já foram apresentados na Seção 4.1.1. Foram medidas as concentrações de atividade por EGAR de nove amostras e suas respectivas incertezas analíticas em nível de 95% de confiança para os isótopos Ra-226, U-238, Ra-228 e Th-228. A Tabela 21 mostra os radionuclídeos quantificados nas novas amostras de incrustações por EGAR.

Tabela 21 – Radionuclídeos quantificados nas novas amostras de incrustação por EGAR

| Amostra | Valores obtidos | Radionuclídeos | | | |
|---------|------------------------------|----------------|-------|--------|--------|
| | | Ra-226 | U-238 | Ra-228 | Th-228 |
| GOI-4 | Média (Bq kg ⁻¹) | 333 | <250 | 62 | 75 |
| | <i>Inc. (%)</i> | 6 | - | 15 | 12 |
| GOI-5 | Média (Bq kg ⁻¹) | 940 | <250 | 280 | 185 |
| | <i>Inc. (%)</i> | 16 | - | 9 | 19 |
| GOI-6 | Média (Bq kg ⁻¹) | 1158 | <250 | 290 | 174 |
| | <i>Inc. (%)</i> | 5 | - | 5 | 7 |
| GOI-7 | Média (Bq kg ⁻¹) | 932 | 281 | 426 | 183 |
| | <i>Inc. (%)</i> | 15 | 36 | 6 | 17 |
| OLI-1 | Média (Bq kg ⁻¹) | <3 | <110 | <3 | <10 |
| | <i>Inc. (%)</i> | - | - | - | - |
| OLI-2 | Média (Bq kg ⁻¹) | 22 | <250 | 10 | 20 |
| | <i>Inc. (%)</i> | 23 | - | 36 | 31 |
| OLI-3 | Média (Bq kg ⁻¹) | 192 | <110 | 45 | 37 |
| | <i>Inc. (%)</i> | 7 | - | 17 | 20 |
| PAL-2 | Média (Bq kg ⁻¹) | 775 | <250 | 132 | 101 |
| | <i>Inc. (%)</i> | 5 | - | 15 | 9 |

Fonte: A autora

As concentrações de atividade médias de Ra-226 apresentaram valores que variaram desde 22 Bq kg⁻¹ até 1.158 Bq kg⁻¹. Já para U-238, o único valor mensurado foi 281 Bq kg⁻¹ para amostra GOI-7. Todos os valores observados para Ra-226 foram superiores àqueles encontrados para U-238 para a maioria das

amostras, indicando desequilíbrio na Série do U-238. Para algumas amostras de Olinda, não foi possível a determinação dos radionuclídeos, fato provavelmente relacionado com a maior eficiência do tratamento químico das águas de abastecimento das caldeiras. Os valores mais elevados de Ra-226 foram determinados nas amostras GOI-5, GOI-6, GOI-7 e PAL-2.

Para Ra-228, as concentrações de atividade médias alcançaram 426 Bq.kg^{-1} na amostra GOI-7, o maior valor encontrado entre as incrustações de caldeiras de Pernambuco (Tabelas 13 e 21). Para essa amostra, também não foi observado equilíbrio secular entre Ra-228 e Th-228. Assim como ocorreu para Ra-226, as amostras de Olinda também apresentaram baixas concentrações de atividade de Ra-228 e Th-228.

4.3.2 Elementos químicos nas novas amostras de incrustação

A qualidade do controle analítico para caracterização de elementos químicos e suas incertezas já foi demonstrada anteriormente (vide Seção 4.2.1.1). Na Tabela 22, estão apresentadas as concentrações de Ca, Fe, K, Si e Ti determinadas por EDXRF em amostras de incrustações de caldeira.

Tabela 22 – Concentrações (%) dos elementos químicos com maiores teores quantificadas por EDXRF em amostras de incrustação

| Amostra | Ca (%) | | Fe (%) | | K (%) | | Si (%) | | Ti (%) | |
|---------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|---------|-------|--------|---------|
| | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. |
| GOI-4 | 0,32 | ± 0,10 | 1,28 | ± 0,16 | 0,88 | ± 0,12 | <12,47 | | 0,143 | ± 0,029 |
| GOI-5 | 10,45 | ± 0,10 | 19,41 | ± 0,16 | 0,37 | ± 0,12 | < 12,47 | | 0,184 | ± 0,029 |
| GOI-6 | 11,18 | ± 0,11 | 20,29 | ± 0,16 | 0,34 | ± 0,12 | < 12,47 | | 0,185 | ± 0,029 |
| GOI-7 | 13,96 | ± 0,10 | 7,79 | ± 0,16 | 0,42 | ± 0,12 | <12,47 | | 0,179 | ± 0,029 |
| OLI-1 | 9,66 | ± 0,11 | 21,40 | ± 0,16 | 0,44 | ± 0,12 | 16,4 | ± 3,2 | 0,178 | ± 0,029 |
| OLI-2 | 15,68 | ± 0,10 | 3,45 | ± 0,16 | 0,52 | ± 0,12 | 20,6 | ± 3,2 | 0,155 | ± 0,029 |
| OLI-3 | 12,53 | ± 0,10 | 0,74 | ± 0,16 | 0,53 | ± 0,12 | 16,4 | ± 3,2 | 0,181 | ± 0,029 |
| PAL-2 | 18,72 | ± 0,11 | 18,28 | ± 0,16 | 0,48 | ± 0,12 | <12,47 | | 0,202 | ± 0,029 |

Fonte: A autora

Os valores de Ca variaram de 0,32% a 18,72% para as novas amostras de incrustações. A faixa de concentração foi similar aos resultados das amostras da

Etapa 4.2. Já para Fe, os valores encontraram-se entre 0,74% e 21,40%. Embora os resultados de Fe tenham sido elevados para a amostra OLI-1, não foi observada relação positiva com os valores dos radionuclídeos (Tabela 22). A faixa das concentrações de K foi muito parecida para as novas amostras de incrustações, isto é, 0,34% - 0,88%. O mesmo comportamento foi observado para Si. As concentrações de Ti foram mais variáveis para as novas amostras, atingindo 0,18% para as amostras GOI-6, GOI-5, OLI-3, GOI-7 e OLI-1. O maior valor foi observado para a amostra PAL-2 com cerca de 0,202 %.

De acordo com os argumentos apresentados para Ca, Si e Fe na Seção 4.2.2.2, é possível observar que, mesmo com variabilidade considerável, os resultados dos macroelementos apresentam determinada constância e podem ser empregados para avaliar a eficiência do tratamento químico das águas de abastecimento das caldeiras.

Para os microelementos, na Tabela 23 é possível visualizar as concentrações de Mn, Sr e Zn quantificadas por EDXRF nas novas amostras de incrustações. Os valores variaram de 147 mg.kg⁻¹ a 2.966 mg.kg⁻¹ para Mn, de 93 mg.kg⁻¹ a 782 mg.kg⁻¹ para Sr e de 47 mg.kg⁻¹ – 3.870 mg.kg⁻¹ para Zn. Observou-se que, neste caso, o elemento químico com maior concentração nas novas amostras de incrustações foi Mn.

Tabela 23 – Concentrações (mg.kg⁻¹) de Mn, Sr e Zn quantificadas por EDXRF nas novas amostras de incrustação. Inc. = incerteza analítica expandida em nível de 95% de confiança

| | Mn (mg.kg ⁻¹) | | Sr (mg.kg ⁻¹) | | Zn (mg.kg ⁻¹) | |
|-------|---------------------------|------|---------------------------|------|---------------------------|------|
| | Valor | Inc. | Valor | Inc. | Valor | Inc. |
| GOI-4 | 147 | ± 56 | <15 | | 47 | ± 17 |
| GOI-5 | 2351 | ± 68 | 124 | ± 8 | 758 | ± 19 |
| GOI-6 | 2457 | ± 69 | 123 | ± 8 | 793 | ± 19 |
| GOI-7 | 1018 | ± 61 | 454 | ± 9 | 535 | ± 18 |
| OLI-1 | 2966 | ± 73 | 117 | ± 8 | 1023 | ± 20 |
| OLI-2 | 280 | ± 57 | 571 | ± 9 | 3870 | ± 27 |
| OLI-3 | 181 | ± 56 | 782 | ± 9 | 293 | ± 17 |
| PAL2 | 1509 | ± 65 | 93 | ± 8 | 404 | ± 18 |

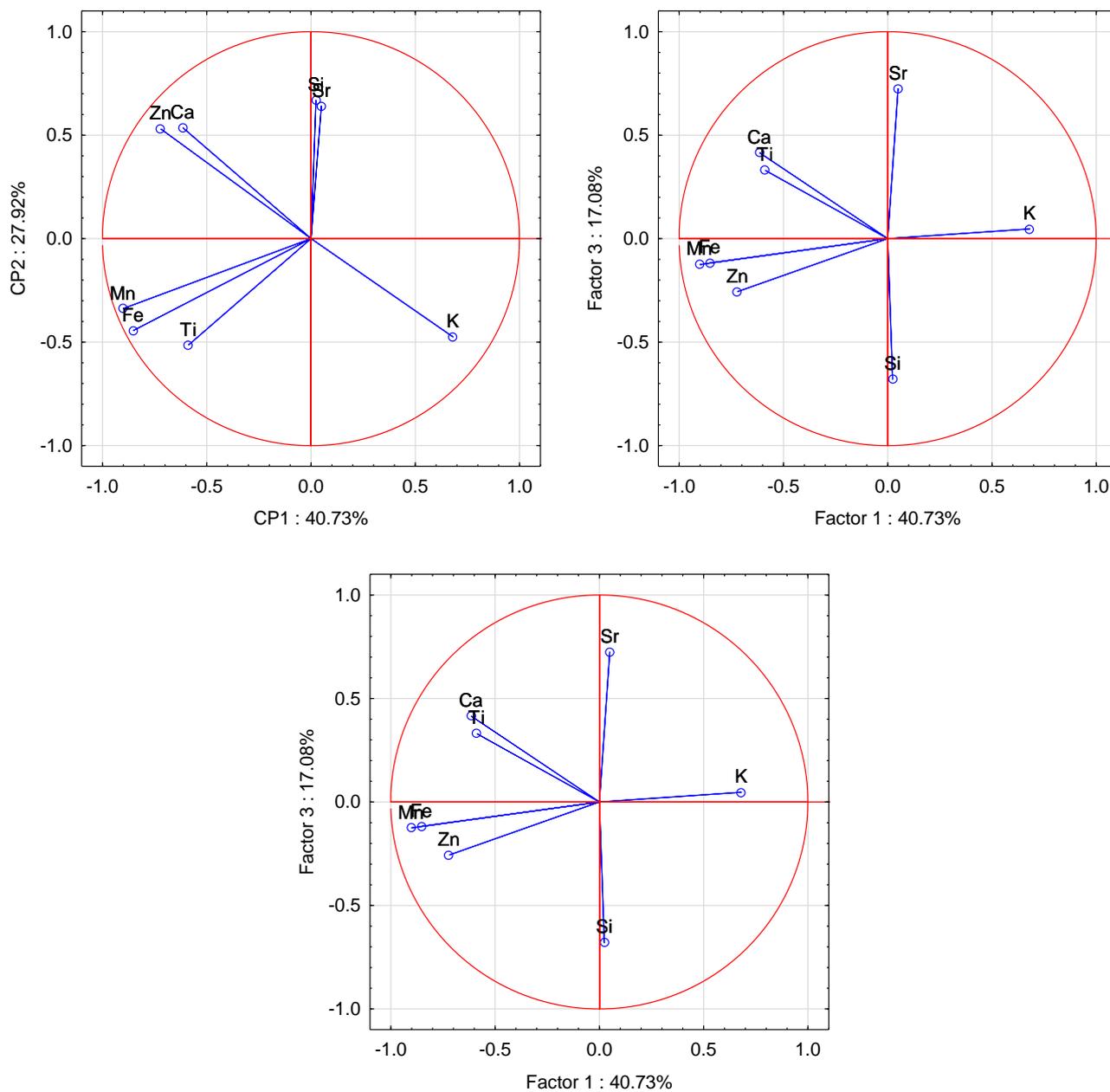
Fonte: A autora

4.3.3 Análise estatística multivariada

Nesta Seção, os resultados das concentrações dos elementos químicos determinados em todas as amostras de incrustações foram considerados. Com isso, às concentrações de Ca, Fe, K, Mn, Si, Sr, Ti e Zn foram aplicadas transformação logarítmica, seguida da padronização dos dados. Na Figura 22, visualizam-se os resultados das correlações dos elementos químicos com as três componentes principais, explicando aproximadamente 86% da variabilidade total. Conforme mostrado anteriormente, foram encontrados grupos de elementos químicos correlacionados como Mn e Fe, agora associados com Zn e Ti para o grupo de elementos terrígenos. Diferentemente do esperado, Ca e Sr não estiveram correlacionados, indicando que os processos químicos no interior das caldeiras modificam a correlação normalmente encontrada para esses elementos químicos (Família IIA da tabela periódica).

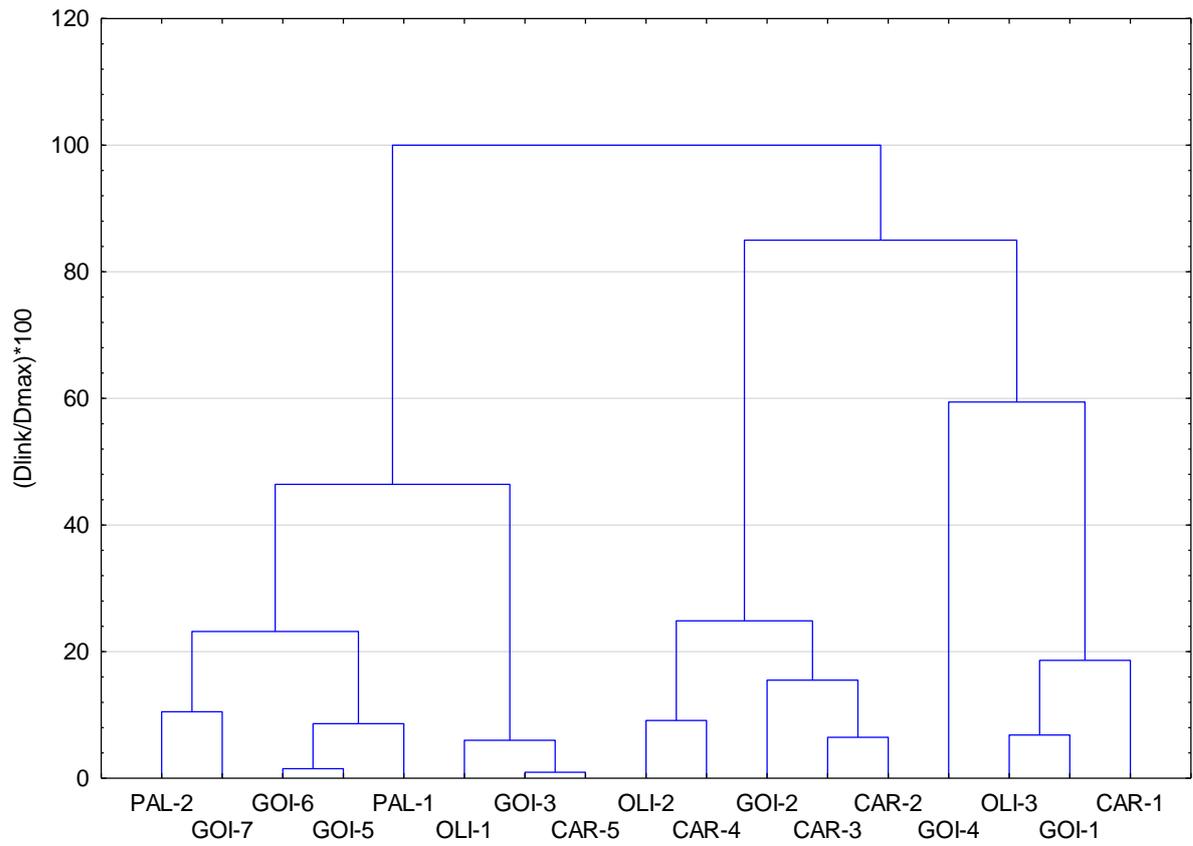
Comportamento semelhante das amostras de incrustações quanto à concentração dos elementos químicos foi observado por meio da análise de agrupamento realizada a partir dos resultados da Análise por Componentes Principais (Figura 23). Como estudado anteriormente, o agrupamento foi baseado principalmente nas concentrações de Fe, adicionando-se Si para a separação das amostras em grupos distintos. Os resultados confirmam a complexidade do processo químico de formação das incrustações já documentado pela literatura (BUCHARD, 1979; GENERAL ELETRIC, 2001).

Figura 22 - Correlações dos elementos químicos com as três componentes principais



Fonte: A autora

Figura 23 – Dendrograma obtido para todas as amostras de incrustações analisadas



Fonte: A autora

4.4 Etapa 4: Estudo de Caso - Origem e circulação de Ra-226 e Ra-228 em incrustações de caldeira

Nesta etapa, foram apresentados os resultados do primeiro estudo de caso que buscou elucidar o mecanismo de formação de incrustações ricas em radionuclídeos. Ra-226 e Ra-228 foram quantificados na água de abastecimento das caldeiras, na resina de troca iônica utilizada no tratamento externo da água e nas incrustações propriamente ditas. Essas matrizes foram coletadas em indústria de pigmentação para construção civil e analisadas de modo a inferir a distribuição dos radionuclídeos. Além disso, relacionaram-se as concentrações de atividade com potenciais riscos radiológicos dos resíduos (incrustações e resinas) da caldeira industrial.

4.4.1 Circulação de Ra-226 e Ra-228 nas caldeiras

As amostras de água foram analisadas pela metodologia sequencial para determinação de Ra-226 e Ra-228. Após todo o processo empregado (Seção 3.1.4.2), suas respectivas concentrações foram determinadas em Contador Proporcional de Fluxo Gasoso (CPFG). As concentrações de atividade desses radionuclídeos nas incrustações e nas resinas (duplicata) foram determinadas a partir de Espectrometria Gama de Alta Resolução – EGAR.

A Tabela 24 apresenta os resultados das análises de água, das resinas e incrustações coletadas na indústria de pigmentação e identificadas pelo código GOI-8 para Ra-226 e Ra-228. A concentração de atividade de Ra-228 na água foi 30% maior que a concentração de Ra-226. Contudo, ao se considerar as incertezas analíticas, as concentrações de Ra-226 e Ra-228 na água de abastecimento da caldeira não foram estatisticamente diferentes em nível de 95% de confiança. Uma vez que as concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 foram equivalentes na água, é esperado que essa proporção fosse mantida durante o sistema. Contudo, as concentrações de Ra-228 nas resinas foram cerca de 6 a 8 vezes inferiores, indicando que as resinas sejam recuperadas e reutilizadas continuamente na indústria. Para as incrustações, os valores da concentração de atividade para Ra-226 foi $1.664 \pm 250 \text{ Bq kg}^{-1}$, cerca de 4 vezes maior que àquela obtida para

Ra-228. Vale ressaltar que a amostra GOI-8 apresentou a maior concentração de atividade de Ra-226 dentre as estudadas no presente trabalho.

Tabela 24 – Resultados da análise radiométrica de resinas, água de abastecimento e incrustações da indústria de pigmentação para construção civil (GOI-8)

| Compartimento | Ra-226 (Bq kg ⁻¹) | | Ra-228 (Bq kg ⁻¹) | |
|---------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|
| | Média | Incerteza | Média | Incerteza |
| Água | 0,187 | ± 0,032 | 0,243 | ± 0,044 |
| Resina 1 | 433 | ± 90 | 73 | ± 17 |
| Resina 2 | 372 | ± 78 | 43 | ± 7 |
| Incrustação | 1664 | ± 250 | 482 | ± 33 |

Fonte: A autora

Com relação à atividade inicial esperada para Ra-228, estima-se que a primeira incrustação formada teria, teoricamente, 2.160 Bq.kg⁻¹. Com a formação contínua das incrustações, Ra-226 vai sendo acumulado no resíduo, enquanto Ra-228 decai com meia-vida de 5,75 anos. Desse modo, considerando a concentração de atividade final de Ra-228 de 482 Bq.kg⁻¹, é possível inferir que o processo de formação de incrustações esteja ocorrendo a 12 anos atrás contados a partir da data de amostragem de Janeiro de 2016 (GAZINEU, 2005).

4.4.2 Aspectos radiológicos

A Tabela 25 apresenta o índice gama (I_γ), o índice alfa (I_α), a taxa de dose absorvida e a dose anual efetiva para as amostras de resinas e incrustações com as respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança.

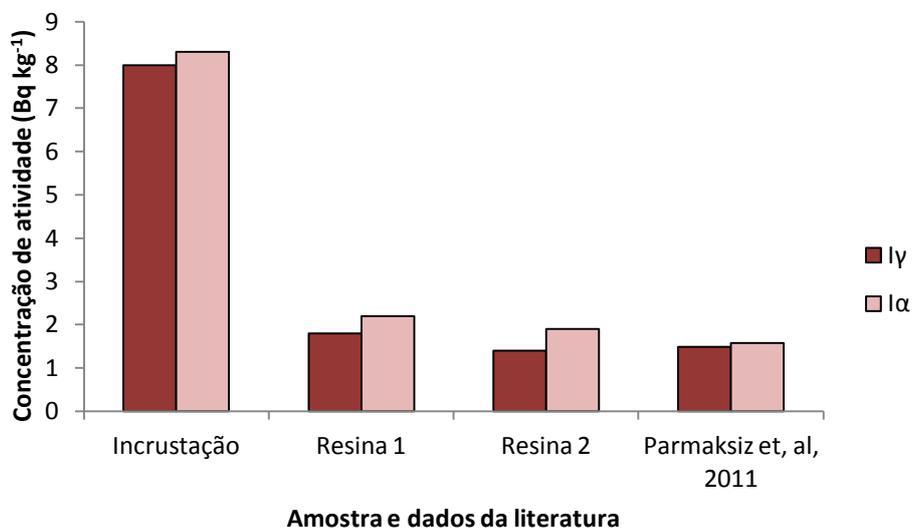
Tabela 25 - Índice gama (I_γ), índice alfa (I_α), taxa de dose absorvida e dose anual efetiva para as duas amostras de resina

| Indústria (GOI-8) | | I_γ (Bq kg ⁻¹) | I_α (Bq kg ⁻¹) | Taxa de dose absorvida (nGy h ⁻¹) | Dose anual efetiva (mSv ano ⁻¹) |
|-------------------|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| Resina 1 | Média | 1,8 | 2,2 | 244,7 | 1,5 |
| | Inc. % | 21 | 21 | 21 | 21 |
| Resina 2 | Média | 1,4 | 1,9 | 193,2 | 1,2 |
| | Inc. % | 24 | 21 | 24 | 24 |
| Incrustação | Média | 8,0 | 8,3 | 1067,4 | 6,5 |
| | Inc. % | 17 | 17 | 17 | 17 |

Fonte: A autora

O valor de referência para o índice gama é 1 Bq.kg⁻¹ e corresponde a 1 mSv ano⁻¹ de acordo com o limiar de exposição do indivíduo do público (ICRP, 1993). O índice gama calculado para a amostra de incrustação foi $I_\gamma = 8,0$ Bq kg⁻¹, ou seja, praticamente oito vezes maior que o valor de referência (Figura 24). Segundo Parmaksiz et al. (2011), o valor médio para as amostras de escória produzidas em usinas térmicas foi 1,8 Bq.kg⁻¹, ou seja, aproximadamente quatro vezes menor que os valores encontrados para a amostra de incrustação da indústria GOI-8.

Figura 24 - Índice alfa (I_α) e índice gama (I_γ) para o presente estudo e o reportado por Parmaksiz et al. (2011)

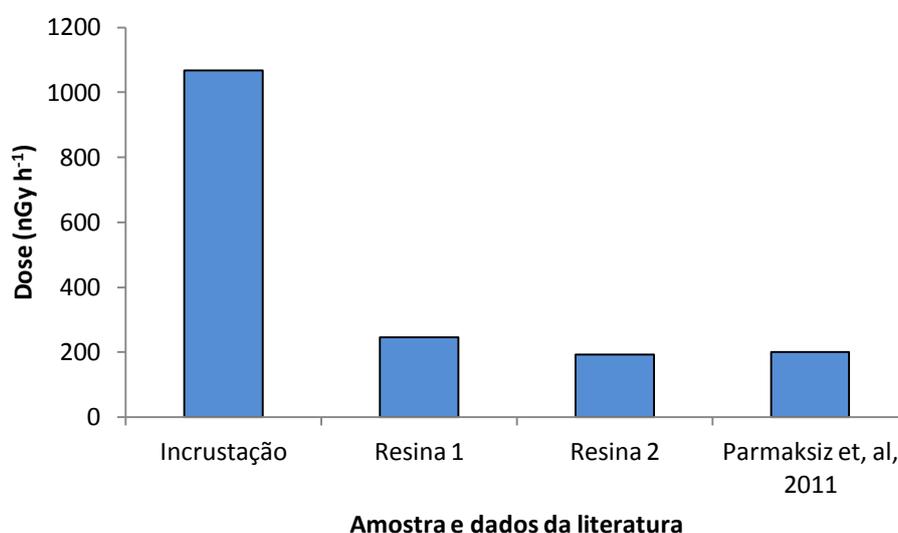


Fonte: A autora

O valor encontrado para o índice alfa nessa pesquisa foi $I_\alpha = 8,3 \text{ Bq.kg}^{-1}$ (Figura 23), sendo cerca de quatro vezes maior que os resultados médios extraídos de $1,88 \text{ Bq kg}^{-1}$ de usinas térmicas (PARMAKSIZ et al., 2011).

A taxa de dose absorvida no ar devido à radiação gama natural (D) a um metro de distância da superfície foi calculada empregando os fatores de conversão de dose estabelecidos pela UNSCEAR (2000). A taxa de dose média absorvida no ar da crosta terrestre é 55 nGy h^{-1} . A taxa de dose calculada para a incrustação da indústria GOI-8 foi 1.067 nGy h^{-1} (Figura 25). Comparando com os valores médios encontrados por Parmaksiz et al. (2011) em escórias, o valor encontrado nessa pesquisa foi aproximadamente cinco vezes maior (Figura 24).

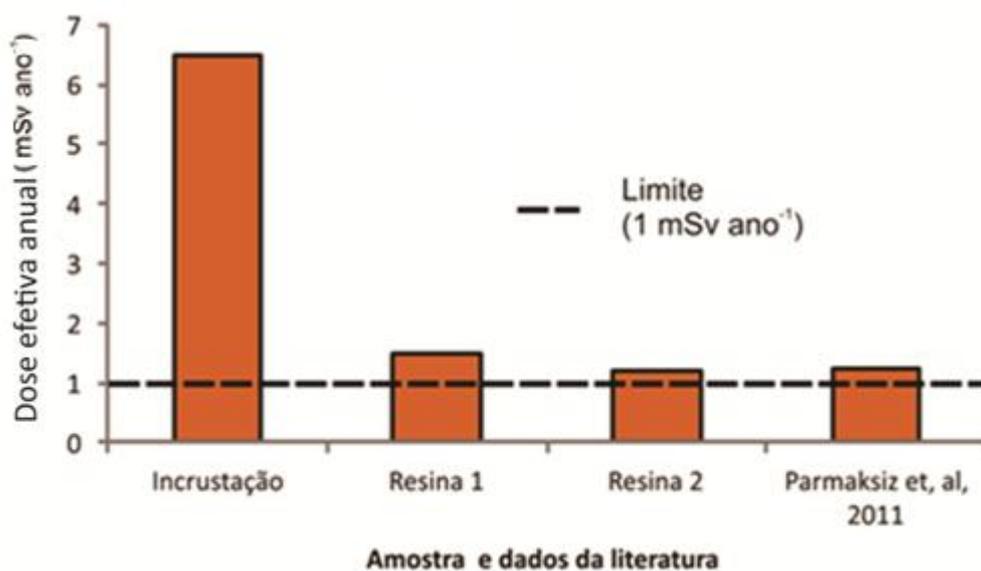
Figura 25 - Taxa de dose média absorvida para o presente estudo e o valor reportado por Parmaksiz et al. (2011).



Fonte: A autora

Quanto à dose anual efetiva, o relatório da Comissão Europeia de 1999 estabeleceu que para o indivíduo do público, deva ser menor que 1 mSv.ano^{-1} . No presente estudo, o valor calculado para a amostra GOI-8 foi $6,5 \text{ mSv.ano}^{-1}$ (Figura 26), quase seis vezes maior que os valores médios encontrados por Parmaksiz et al. (2011).

Figura 26 - Dose anual efetiva para o presente estudo e o reportado por Parmaksiz et al. (2011)



Fonte: A autora

Os resultados encontrados indicam a necessidade dos órgãos competentes em fiscalizar o armazenamento e o descarte dos resíduos de incrustações de caldeiras para as indústrias do Estado de Pernambuco quanto aos aspectos radiológicos.

5. CONCLUSÕES

Como são poucos os estudos relacionados com as análises radiométricas de incrustações de caldeiras industriais no Brasil, este trabalho foi considerado pioneiro por caracterizar esse tipo de resíduo química e radiometricamente, indicando problemas ambientais na disposição final quanto à radioproteção e química ambiental.

De modo geral, foi possível comprovar a aplicabilidade da espectrometria gama para a determinação de radionuclídeos presentes nas amostras de incrustações, sendo a geometria da placa de petri a mais adequada para a quantificação do Ra 226 e Ra-228 nas amostras de incrustação. A avaliação do equilíbrio secular com essa geometria apresentou resultados satisfatórios, demonstrando a eficiência do procedimento de selagem para conter o gás radioativo no interior da placa de petri.

As técnicas Espectrometria Gama de Alta Resolução (EGAR) e Contador Proporcional de Fluxo Gasoso (CPFG) aplicadas na determinação de Ra-226 e Ra-228 proporcionaram resultados bastante coerentes entre si. No entanto, como a análise por EGAR não necessitam de tratamento químico, gerou menores incertezas analíticas que a técnica utilizando o CPFG. Além disso, o limite de detecção para a EGAR foi maior do que CPFG, indicando que o primeiro deve ser utilizado para amostras com concentrações mais elevadas. Como as amostras de incrustações mostraram-se dentro da faixa de operação do EGAR esta técnica foi caracterizada como a mais adequada nas quantificações de Ra-226 e Ra-228 neste tipo de amostra.

As amostras de incrustações apresentaram equilíbrio secular entre Ra 228 e Th-228 para a Série Radioativa do Th-232. Contudo, desequilíbrio foi observado para algumas amostras. A maior concentração de atividade de Th 228 nas incrustações dessa indústria pode ser devido à presença de terra no sistema, que aumenta as concentrações de Th. Nesse caso, Th-228 foi possivelmente aumentado no sistema devido às concentrações características do elemento químico no solo da Região de Caruaru. Para a Região de Goiana, há ocorrência de depósitos sedimentares de fosforito uranífero que podem contribuir para a alta concentração de U nos solos.

A aplicação de EDXRF foi fundamental nesse estudo por ampliar a gama dos elementos químicos analisados, assim como a quantificação de Th e U nas amostras por ICP-MS. Os estudos realizados por EDXRF demonstraram a influência direta de Ca, Fe e Si para a formação das incrustações coletadas, corroborando os argumentos já discutidos nesse trabalho para a contribuição de possível contaminação do interior da caldeira com terra.

Os resultados confirmaram que todos os valores observados para as concentrações Ra-226 foram bem maiores que aquelas encontradas para U 238 na maioria das amostras, sendo sempre os valores de U-238 inferiores ao do seu descendente.

As concentrações de atividade de Ra-226 foram superiores para as amostras de incrustações de caldeiras coletadas nos municípios do Paulista e de Goiana, fato que pode estar associado à água de alimentação do sistema e a forma de tratamento e pré-tratamento que foi aplicada.

Quanto ao estudo de caso, foi avaliada a problemática da geração e disposição final do resíduo de incrustações. As possíveis fontes estudadas foram as águas de alimentação das caldeiras, as resinas de purificação das águas e as incrustações e o mecanismo sendo estudado pelas concentrações relativas de Ra-226 e Ra-228. A concentração de atividade de Ra-228 na água foi maior que a concentração de Ra-226. Contudo, ao se considerar as incertezas analíticas, as concentrações de Ra-226 e Ra-228 na água de abastecimento da caldeira não foram estatisticamente diferentes em nível de 95% de confiança. Uma vez que as concentrações de atividade de Ra-226 e Ra-228 foram equivalentes na água, é esperado que essa proporção fosse mantida durante o sistema. Contudo, as concentrações de Ra-228 nas resinas foram cerca de 6 a 8 vezes inferiores, indicando que as resinas sejam recuperadas e reutilizadas continuamente na indústria. Para as incrustações, os valores da concentração de atividade para Ra 226 foi cerca de 4 vezes maior que àquela obtida para Ra 228.

Sob o olhar da Radioproteção, tanto as incrustações quanto as resinas merecem a devida atenção devido aos resultados de índice alfa, índice gama, taxa de dose, dose anual efetiva que foram bastante elevados quando comparados aos valores estabelecidos pelas normas mundiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas. (2008). **Educação/Águas subterrâneas, o que são?** Disponível em: <www.abas.org/educacao.php>. Acesso em: 18 julho de 2014.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004:2004 – **Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://www.videverde.com.br/docs/NBR-n-10004-2004.pdf>>. Acesso em: 18 de Julho de 2014.

AIETA, E.; SINGLEY, F. E.; TRUSSELL, K. W.; MCGUIRE. M. Radionuclides in drinking water; an overview. **Research technology**, v. 189, p.144-152, 1987.

AMARAL, R. S. **Modificação da exploração à radiação natural devido a atividades agrícolas e industriais numa área de atividade natural elevada no Brasil**. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1992, 132 p.

AQUINO, R. R.; PECEQUILO B. R. S. ^{226}Ra , ^{232}Th and ^{40}K analysis in sand samples from some beaches of Geat. In: International Nuclear Atlantic Conference-INAC, Vitória: ABEN, p.1-10 , 2009, **Anais...** CD-ROW.

ARAÚJO, A.L.C.; FONSECA, A.L.; VALE, M.B.; FERNANDES, A.K.S.; GADELHA, C.P.F. Avaliação dos Sistemas de Dessalinização de Águas no Semi-Árido no Rio Grande do Norte. In: XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande: p 1-9, 2005, **Anais...** CD-ROM.

AZOUAZI, M.; OUAHIDI, Y.; FAKHI, S.; ANDRES, Y.; ABBE, J. C.; BENMANSOUR, M. Natural radioactivity in phosphates, phosphogypsum and natural waters in Morocco. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 54, n. 2, p. 231–242, 2001.

AZZOLINI, J. C.; FRINHANI, E. M. D.; ZARDO, F. Água para sistemas geradores de vapor. **Revista e Portal Meio Filtrante**, 24 ed., 2007. Disponível em: <<http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=272&link=ultima&fase=C>> Acesso em: 27 de outubro de 2011.

BAHMAN,P.; OBED,R.N; NEMETH,W.; SOUZZO,G.P. Determination of gross alpha, ^{224}Ra , and ^{228}Ra activities in drinking water using a single sample preparation procedure. **Health Physics**, v. 87, p. 660-666, 2005.

BAZZO, E. **Geração de Vapor**. 2. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1992.

BEGA. E. A. **Instrumentação Aplicada ao Controle de Caldeiras**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

BERETKA, J.; MATHEW, P. J. Natural Radioactivity of Australian Building Materials, Industrial Wastes and By-products. **Health Physics**, v.48, p.87-95,1985.

BLANEY, L. Magnetite (Fe_3O_4): Properties, Synthesis, and Applications. **Lehigh Preserve**, v. 15, p. 50, 2007.

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: <<http://www.agracadaquimica.com.br/quimica/arealegal/outros/173.pdf>> Acesso em: 18 de Julho de 2014.

BONOTTO, D. M. **Radioatividade nas águas, da Inglaterra ao Guarani**. São Paulo: Editora UNESP, 2004.

BONOTTO, D, M; SILVEIRA, E. G. **Geoquímica do Urânio Aplicada a Águas Minerais**. São Paulo: Editora UNESP, 2006.

BRASIL. Ministério do Trabalho. Norma Regulamentadora n.13. **Dispõe sobre Caldeiras e Vapor**. Disponível em: <www.mt.gov.br>. Acesso em: 10 de Junho de 2009.

BUCHARD, T. J. **Drew Princípios de tratamento de água industrial**. 1ª Ed. São Paulo: Drew produtos químicos, 1979.

CAMPOS, M. P., **Avaliação do Impacto radiológico provocado por materiais de construção em moradores de casa populares**. Dissertação (mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1994.

CANBERRA. **Genie 2000 2.3**. Customization tools manual. Meriden: Canberra, 2006. 587p.

CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS, FUPAI/Efficientia. **Eficiência Energética no Uso do Vapor**. Rio de Janeiro: Eletrobrás, 2005.

CEPA (2006). Public health goals of chemicals in drinking water: radium – 222 and – 228. California Environmental Protection Agency. **Office of Environmental Health Hazard Assessment**.

CLULOW, F. V.; PYLE, G. G. Radium-226 equilibrium between water and lake herring *Coregonus artedii*, tissues attained fish lifetime: confirmation in this species of one assumption in the simple linear concentration factor model. **Environmental Pollution**, v. 96, n.1, p.75-78, 1997.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. CNEN-NE- 6.5. Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radioativas. Publicação: D.O.U. 17/012/1985. Brasil, 1985.

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

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. CNEN- POSIÇÃO REGULATÓRIA – 6.02/002, 2005 – Instalações de Produção 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 - 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 167/14-8.01- Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médios níveis de radiação. Publicação: D.O.U. 15/05/2014. Brasil, 2014.

COSTA, L.J.P. Estudo da Exalação de Radônio em Placas e Tijolos de Fosfogesso de diferentes procedências. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011

CUDDIHY, J. A.; SIMONEAUX JR.; WALTER J.; ROBERT N. FALGOUT; JAMES S. RAUH. Boiler Water Treatment and Related Costs of Boiler Operation: An Evaluation of Boilers in the Louisiana Sugar Industry. **Journal American Society Sugar Cane Technologists**, v.25, 2005.

CURRIE, L. A. Limits for Quantitative Detection and Quantitative Determination. Application to radiochemistry. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 3, p. 586-593,1968.

ELISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. **Eurachem/CITAC guide: Quantify Uncertainty in Analytical Measurement**, 3 ed, 2012. Disponível em: <www.eurachem.org> , Acesso em: 23 de Janeiro de 2015.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Final Draft for the Drinking Water Criteria Document on Radon**. U.S.Environmental Protection Agency, Washington, DC. *TR-1242-86*, 1991.

EUROPEAN COMMISSION: laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionizing radiation. European Commission, Brussels (1999). Disponível em: <http://register.consilium.europa.eu/doc/srv?l=EN&f=ST%2013675%202013%20INIT>. Acesso em: 01 de Junho de 2015.

FERNANDES, E.A.N. Scandium as tracer in the sugar and alcohol agroindustry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry** (Print), Budapest, v. 168, p. 41-46, 1993.

GADD, G.M; GRIFFITHS, A. J. Microorganisms and heavy metal toxicity. **Microbial Ecology**, v. 4, n.4, p. 303-317, 1977.

GARCIA, M. S. A Influência da qualidade da água de alimentação na planta de vapor. In: **Congresso Pan-Americano de Engenharia Naval, Transporte Marítimo e Engenharia Portuária 21**, Montevidéo, 2009. Anais eletrônicos. Disponível em: <http://www.ipen.org.br/downloads/XXI/031_SANCHES_GARCIA_MAUURICIO.pdf> Acesso em: 28 de Agosto de 2011.

GAZINEU, M. H. P; ARAÚJO, A. A.; Brandão, Y. B; Hazin, C. A. Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 81, p. 47 – 54, 2005.

GENERAL ELETRIC COMPANY. Boiler deposits: occurrence and control, 2001. Disponível em: http://www.gewater.com/handbook/boiler_water_systems/ch_12_boilerdeposits.jsp. Acesso em: 28 de maio de 2016.

GIAMPÁ, C. E. Q.; GONÇALES, V. G. **Águas subterrâneas e poços tubulares profundos**. São Paulo: Signus Editora, 2006.

GILMORE, G. R. **Practical Gamma-ray Spectrometry**. 2.ed. Warrington, U.K.: John Wiley & Sons, Ltda., 2008. cap. 1, radioactive decay and the origin of gamma and x-radiation. p. 22- 24.

GODOY, J. M.; CRUZ, R. P. ^{226}Ra and ^{228}Ra in scale and sludge sample and their correlation with the chemical composition. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.70, p. 199-206, 1996.

GOUVÊIA, C. A. K; HURTADO; A. L. B; BORZIO, R. F; FOLLETTO, M. A. Uso de água tratada por osmose reversa para a geração de vapor em indústria de tabaco. **Revista Produção on line, Florianópolis**, v.12, n. 2, p. 522-536, 2012.

GUNTER, A. J. Long-term bioaccumulation monitoring with transplanted bivalves in the San Francisco estuary. *Marine Pollution Bulletin*, v.3, n.38,p. 170-18,1999.

HARB, K. S.; DIN, S.; ABBADY, A. Study of HPGe detectors for radioactivity measurements of environmental samples. *Proceedings of the 3rd Environmental Physics Conference*. Egito, 2008.

HEATON, B. Field survey instrumentation and radioanalytical procedures for NORM. **Applied Radiation Isotopes**, v. 49, n. 3, p. 197-204, 1998

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6a ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOU, X.; ROOS, P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste sample. **Analytica Chimica Acta**, v. 606: 105-139, 2008.

HOUK, R.S.; FASSEL, V.A.; FLESCHE, G.D.; SVEC, H.J.; GRAY, A.L. AND TAYLOR, C.E. Inductively Coupled Argon Plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements, **Analytical Chemistry**, v.52, p. 2283-2289, 1980.

HOUK, R, S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas. **Analytical Chemistry**, v.58, p. 97-105, 1986.

HOUK, R.S. ICP-MS and the European Discovery of America. **Journal of Chemical Education**. v. 77, p. 598-607, 2000.

IAEA - INTERNACIONAL AGENCY ATOMIC ENERGY. **Guideline for radioelement mapping using gamma ray spectrometry**, p.23-67, 2003.

ICRP (International Commission on Radiological Protection) 1990. Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Report **60**.

ICRP (International Commission on Radiological Protection) 1993 Age-Dependent Doses to Members of the Public from Intake of Radionuclides: Part 2. Ingestion Dose ICRP Publication 67.

ICRP (International Commission on Radiological Protection) 1994 Protection against Radon-222 at home and work. ICRP Publication 65.

ICRP (International Commission on Radiological Protection) 2000, Radiation Protection Recommendations as Applied to the Disposal of Long-lived Solid Radioactive Waste. ICRP Publication 81, Pergamon Press, Oxford.

ICRP (International Commission on Radiological Protection) 2008 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection. ICRP Report **103**.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION – ISO. ISO 13528 **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. Genebra: ISO, 2005. 66p.

IYENGAR, M. A. R. The natural distribution of radium. In: **The Environmental Behavior of Radium**, TECHNICAL REPORTS SERIES, 310, 1990, Viena. **Anais...** Viena: IAEA, 1990. p. 59-128.

IVANOVICH, M., & Harmon, R. S. **Uranium series disequilibrium: Applications to environmental problems**, (2 ed.). New York: Oxford, 1992.

KETCHAM, R.A. “ An improved method for determination of heat production with gamma-ray scintillation spectrometry”, **Chemical Geology**, v.130, p. 175-194,1996.

KLEINSCHMIDT, R.; AKBER, R. Naturally occurring radionuclides in materials derived from Urban water treatment plants in southeast Queensland, Australia. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.99, p. 1-14, 2007.

KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. 4.ed. New York: J. Wiley, 2010, 754p.

KVECH S.; WORLEY J. ICP-MS. **WEBAPPS**. Disponível em: <<http://www.webapps.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/smprimer/icpms/icpms.htm>>. Acesso em: 18 de Julho de 2014.

LANDA, E.R. Naturally Occurring Radionuclides from industrial sources: Characteristics and fate in the environment. **Radioactivity in the Environment**, v.10, p. 211 -237, 2007.

LAURIA, D. C. **Desenvolvimento de um método de análise sequencial para determinação de ²³⁸U, ²³⁴U, ²³²Th, ²³⁰Th, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e sua aplicação em águas minerais**. Dissertação (mestrado). Universidade Pontífice Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1986.

LAURIA. D. C.; MARTINS. N. S. F.; ZENARO, R. **Monitoração radiológica ambiental**. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2007.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. **Introdução á química da água: ciência, vida e sobrevivência**. Rio de Janeiro : LTC, 2009.

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

MAFRA, O. **Técnicas e medidas nucleares**. São Paulo: Edgard Blusher, 1973.

MALANCA, A.; PESSINA, V.; DALLARA, G. Assesment of the natural radioactivity in the Brazilian State of Rio Grande do Norte. **Health Physics**, v.65, n. 3, p. 298-302, 1993.

MALCZEWSKI, D.; TEPER, L.; DORDA, J. Assesment of natural end anthropogenic radioactivity levels in rocks and soil in the environs of Swieradowzdroj in Sudetes, Poland, by in situ gamma-ray spectrometry. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.73, p. 233-245, 2004.

MATTA, L. E. S. C.; GODOY, J. M. O.; REIS, M. C. D.; PINTO, R. S. M. Avaliação dos problemas radiológicos devido aos radionuclídeos naturais, em unidades de exploração e produção de petróleo. In: **Regional Congress on Radiation Protection and Safety**, Recife, 2001.1 CD-ROW.

MELO JÚNIOR, A. S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através das técnicas de microfluorescência de raios-X e reflexão total usando radiação síncrotron**. Tese (Doutorado). Unicamp, Campinas, São Paulo, 2007.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M.J.K. Vogel: **Análise Química Quantitativa**, 6.ed, LTC, Rio de Janeiro: 2002.

MICHALIK, B.; BROWN, J.; KRAJEWSKI. The fate and behavior of enhanced natural radioactivity with respect to environmental protection. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 38, p. 163-171, 2013.

MILLS, W. A. Estimates of human cancer risks associated with internally deposited radionuclides. In: RAABE, O. G. **Internal Radiation Dosimetry**. Madison, Wisconsin: Medical Physics Publishing, p.609-631, 1994.

MORA, J.C, ROBLES, J.A, CATALINA GASCÓ, GÁSQUEZ, M.J. Modelling the behaviour of ^{210}Po in high temperature processes. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.102, p. 520-526, 2010.

MUNTEAN, L.E, MANEA, D. L, COSMA, C. The radioactivity levels in various plastering mortars made in river aggregates from the Alba county. **Romanian Journal of Materials**, v. 42 (1), p.30-36, 2012.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)**, 1999. Disponível <em: <http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/CEN573/EDXRFTXRF.doc>> Acesso em: 18 de Abril de 2015.

NEA-OECD (1979). Exposure to Radiation from natural radioactivity in building materials, industrial wastes and by-products. Report by group of experts of the OECD. Nuclear Energy Agency (NEA).

OREŠČANIN, V.; MIKELIĆ, I. L.; MIKELIĆ, L.; LULIĆ, S. Applicability of MiniPal 4 compact EDXRF spectrometer for soil and sediment analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 37, p. 508-511, 2008.

PAIVA J. D. S. **Plantas nativas na Costa Pernambucana: Bioacumuladores de radionuclídeos naturais e artificiais**. Dissertação (Mestrado). Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 2014. 82p.

PAIVA, J.D.S, Sousa E.E, Farias E.E.G, Carmo A.M, Silva Filho C.A, França, E.J Applied tools for determining low-activity radionuclides in large environmental samples. **Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry**,v. 306: 631-636, 2015 (a).

PALOMO, M.; PEÑALVER, A.; AGUILAR, C.; BORRULL, F. Radioactivity evaluation of Ebro river water and sludge treated in a potable water treatment plant located in the South of Catalonia (Spain). **Applied Radiation and Isotopes**, v.68, p.474–480, 2010.

PAPACHRISTODOULOU, C. A.; ASSIMAKOPOULOS, P. A.; PATRONIS, N.E.; IOANNIDES, K. G. Use of HPGe γ -ray spectrometry to assess the isotopic composition of uranium in soil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 64, p. 195-203, 2003.

PARMAKSIZ,A.; ANKAN, P., VURAL,M.; TÜKENMEZ,I. ^{226}Ra , ^{232}Th and radionuclides enhancement rate and dose assessment for residues of lignite-fired thermal Power plants in Turkey. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 147: 548-554, 2011.

PASTOR, J. R.; CARVALHO, A. R. P.;ZIBORDI, G. **Incrustações em caldeiras**. KURITA: soluções em engenharia de tratamento de água. Disponível em: <<http://www.kurita.com.br/adm/download/caldeira.pdf>>. Acesso em: 15 de Junho de 2009.

POGGI, C.M.B, FARIAS, E.G, SILVEIRA, P.B, SILVA FILHO, C.A, DE FRANÇA, E.J, GAZINEU, M.H.P, HAZIN,C.A. ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K in scales from boilers of industrial installations. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 305, p. 667-672, 2015.

POGGI, C. M. B. ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K em incrustações formadas em caldeiras de instalações industriais do estado de Pernambuco. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

ROBLES, B.; Juan C. Mora.; David Cancio.; A.Baeza.; José A.Corbacho. Radiological investigation in the boiler's maintenance operations in a Coal-Fired Power Plant. **In:12th International congress of the International Radiation Protection Association (IRPA)**, Buenos Aires, 2016. 1 CD-ROW.

SAKODA, A.; HANAMOTO, K.; ISHIMORI, Y.; KATAOKA, T.; KAWABE, A.; YAMAOKA, K. First model of the effect of grain size on radon emanation. **Appl. Radiat. Isotopes**, v.68, p.1169–1172, 2010.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U.; MADER, P. Heavy metals: problems and solutions. **Springer-Verlag**, p.412,1995.

SANTOS FILHO, D. F. **Tecnologia de Tratamento de Água**. São Paulo: Nobel.1985.

SANTOS JÚNIOR, J. A. **Avaliação radiométrico ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em uma área anômala do agreste de Pernambuco**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SANTOS JÚNIOR, J. A.; AMARAL, R. S.; SILVA, C. M.; MENEZES, R. S. C.; BEZERRA, J. D. Estudos comparativos entre detectores HPGe e NaI(Tl) na determinação de ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K em amostras de solo. **Scientia plena**, v. 5, p.1-15, 2009.

SANTOS, F. P. C. **Radionuclídeos naturais em água minerais comercializadas na cidade de Recife – PE**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

SCHIMIDT, F.; POPPI, R. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-X de energia dispersiva. **Química Nova**, v.25, p.949-956, 2002.

SAREV, Allan Sven; MARTINELLI JUNIOR, Luiz Carlos. Características e tratamento da água para geradores de vapor. **Cadernos Unijuí**, Série Tecnologia Mecânica, n. 7, 1998.

SIDLE, W. C.; SHANKLIN, D.; LEE, P. Y.; ROOSE, D. L. ^{226}Ra and ^{228}Ra activities associated with agricultural drainage ponds in the Kankakee Watershed, Illinois – Indiana, USA. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 55, p. 29-46, 2001.

SILVA, C. M. **Ra – 226 e Ra – 228 na Dieta de Bovinos Leiteiros do Agreste Semi-Árido de Pernambucano e a Avaliação de Riscos Decorrente do Consumo de Leite por uma População Potencialmente Exposta.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SILVA, FILHO, C. A. **Avaliação do risco radioativo de águas minerais da região metropolitana do Recife, nordeste do Brasil.** Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

SILVA, T. A. A. **Simulação de Acidentes Radiológicos Através de Software Baseado em Agentes.** Dissertação (mestrado). Universidade Estadual do Rio Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução de Marco Grassi. Revisão técnica Celio Pasquini. 8. Ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SOUSA, E. E. Qualidade nas análises químicas de matrizes biológicas pela fluorescência de raios-x por dispersão de energia. In: **International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2013**, Recife, 2013. 1 DVD-ROW.

SOUZA, E. M. **Estratigrafia da Seqüência Clástica Inferior (Andares Coniaciano-Mastrichtiano Inferior) da Baía da Paraíba e suas Implicações Paleogeográficas.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2006.

THERMIDAIRE CORPORATION CANADÁ LTDA. Disponível em: <<http://www.thermidaire.on.ca/bls.html>>. Acesso em: 02 de Setembro de 2009.

TROVATI; J. **Tratamento de água para geração de vapor**. Disponível em: <http://snatural.com.br/PDF_arquivos/Torre-Caldeira-Tratamento-Agua-Caldeira.pdf> Acesso em 27/10/12.

TSOULFANIDIS, N. and LANDSBERGER, S. **Measurement and Detection of Radiation**. Third edition. Boca Raton: CRC Press, 2010.

UNSCEAR. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. **Sources and effects of ionizing radiation**. New York: United Nations Publication, 2000.

UNSCEAR. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Source and effects of ionizing radiation, Report to the General Assembly with scientific Annexes.v. 1, New York, 2010.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Draft diffuse NORM-waste characterization and preliminary risk assessment Office of Radiation and Indoor Air**. Washington, D.C., 1993.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Standards**. Washington, D. C., 2000.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **National Primary Drinking Water Standards**. Washington, D. C., 2010.

VEGUEIRIA, S. F. J.; 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, Brasil. **Journal of Environmental Radioactive**, v. 62, p. 29-38, 2002 a.

VIANA, F. C. **Tratamento de água no meio rural**. Viçosa: CPT, 2006.

VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in world rivers: New insights from a new database. **Science of the Total Environment**, v.407, p,853-868, 2009.

WALTON, H.F.; ROCKLIN, R.D., **Ion encharge in analytical chemistry**. Boca Raton: CRC, p. 229, 1990

WISSER, S.; WILKEN, R. D. Determination of uranium-isotopes in ground- and drinking waters from ontario, Canada. **Publications du Centre Universitaire Luxembourg**, 2003.

ZAMBONI, C. B. **Fundamentos da Física de Nêutrons**. Editora: Livraria da Física, 2007.

ZAMORA ML, ZIELINSKI J.M.; MOODIE G.B.; FALCOMER R.A.; HUNT W.C.; CAPELLO. K. Uranium in drinking water: renal effects of longterm ingestion by an aboriginal community. **Arch Environmental Occupational Health**, v.4, p. 228–241, 2009.

APÊNDICE

J Radioanal Nucl Chem (2015) 306:667–672
DOI 10.1007/s10967-015-4318-8



^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{40}K in scales from boilers of industrial installations

Claudia M. Braga Poggi¹ · Emerson Emiliano G. de Farias¹ · Patrícia B. Silveira¹ · Crescêncio A. Silva Filho¹ · Elvis J. De França¹ · Maria Helena P. Gazineu² · Clovis A. Hazin¹

Received: 6 March 2015 / Published online: 26 July 2015
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2015

Abstract The purpose of this work was to determine concentrations of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{40}K in scales generated inside industrial boilers. Radionuclide activities were determined by high resolution gamma-ray spectrometry. Activity concentrations of ^{226}Ra were in the range of 3.0 (22) to 1300 (6) Bq kg^{-1} and ^{228}Ra activity concentrations varied from $<2.0 \text{ Bq kg}^{-1}$ (Minimum detectable activity concentration) to 266 (3) Bq kg^{-1} . Activity concentrations of ^{40}K were in the range of $<15 \text{ Bq kg}^{-1}$ (Minimum detectable activity concentration) to 290 (5) Bq kg^{-1} . Activity concentrations were lower than the limits established by the Brazilian Commission of Nuclear Energy.

Keywords Scales · Natural radionuclides · Gamma-ray spectrometry

Introduction

Brazil has about nineteen thousand textile industries, being this sector of the economy one of the most important economic activities for the country [1, 2]. In Northeast, Pernambuco is evidenced by having the second largest garment manufacturer in Brazil [3]. The city of Caruaru is part of this cluster and stands out for its development in

textile industries. The textile processing involves the washing step in which a large amount of water and a diversity of raw materials are used, thus leading to the production of liquid and solid wastes that, in general, contain products that are toxic or difficult to be degraded [2]. Caruaru has about 120 industrial laundries, and most of them do not treat the wastes from their processes.

At the various stages of laundering it is necessary the use of steam, which is provided by boilers. The steam produced by this equipment is supplied to dryers, washers, and for the finishing industry to the irons for ironing clothes [4].

Due to the high temperature of the boiler water, certain compounds that are soluble in the water supply tend to a condition of super saturation, settling on the surface of the boiler heat exchanger. The scales formed, consisting of the aggregation and deposition of solids at the surface of the boiler and pipes, on the water side, are caused by the presence of impurities such as sulfates, carbonates (calcium and/or magnesium), silicates and iron-containing complexes, aluminum, calcium and sodium. The presence of precipitates resulting from inadequate treatment of boiler water originates scales, which are quite hard and difficult to remove [5].

Scales cause performance problems to boilers. The amount of scales accumulated on the walls of the ducts cause reduction in the effectiveness of the process, as the diameter of the pipes is significantly diminished over time and the flow of water is reduced.

In Caruaru, as in the other cities close by, the solid wastes generated in the laundries are directed to the city landfill, where they are segregated to avoid contamination of the aquifers in the region. However, the scale removed from pipes and boilers may contain naturally occurring radioactive elements that, over time, could contaminate the environment.

✉ Claudia M. Braga Poggi
claudiapoggi04@gmail.com

¹ Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste - CRCN-NE/CNEN-PE, Av. Prof. Luiz Freire, 200, Recife, PE 50740-540, Brazil

² Universidade Católica de Pernambuco – UNICAP - Centro de Ciências e Tecnologia, Rua do Príncipe, 526, Recife, PE 50050-500, Brazil

Naturally occurring radionuclides are defined in the literature by the acronym NORM (Naturally Occurring Radioactive Material), radionuclides naturally found in soil, water and rocks. When raw materials containing NORM go through industrial processes that concentrate radionuclides, these are then called TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials) [6]. Among the natural radionuclides, ^{226}Ra and ^{228}Ra , from the uranium and thorium series, respectively, are the radionuclides of major significance, as far as radiation protection is concerned [7]. In addition, the ^{40}K present in all soils and rocks with a concentration of about 0.012 % of natural potassium can cause risks from both internal and external exposures [8].

The formation of TENORM can occur in several types of processes, and has been observed in the mining industry, energy production (in scales and sludge formed in the oil industry) and in the wastes from water and effluent treatment [9–11]. No data was found in the literature about the radioactivity present in scales and sludge derived from the manufacturing industries of textiles or boilers. It is known, however, that the formation of scale occurs in places where groundwater has been used in the process, promoting the accumulation of radioactivity in these materials. Therefore, there is the need to investigate and assess the waste and/or tailings formed on textile and other industries in relation to their radioactive content.

The objectives of this study were to determine the levels of ^{226}Ra , ^{228}Ra , and ^{40}K , present in the solid wastes generated by the textile industry of the city of Caruaru, in the state of Pernambuco, with the aim of assessing the possible risks to which workers are subjected to in these industries, as well as negative impacts to the environment. In addition, samples were also collected from industries located in the city of Paulista and in Goiana, both in Pernambuco and located in an area containing uranium phosphorite of Pernambuco, which presents higher than normal uranium concentrations in the soil [12]. Determination of the radionuclides concentration was performed by high resolution gamma-ray spectrometry. Gamma spectrometry is today one of the most widely used methods to measure the activity of radionuclides in complex matrices, since it eliminates complex chemical methods. This methodology is also able to measure simultaneously several radioisotopes [13].

Experimental

Activity concentrations were measured in nine scale samples, five of which were collected from industrial laundries in the city of Caruaru and were identified by the numbers one to five. Three other samples were also collected from industrial laundries: sample number six was collected from an industrial laundry in Paulista and samples seven and

eight from a textile industry in the city of Goiana. Sample nine was collected from boilers from a sugar cane plant located in the city of Goiana.

Sampling and preparation of the samples

Scale samples, generated inside boilers (Fig. 1), were collected and then taken to the laboratories of the Regional Center for Nuclear Sciences of the Northeast (CRCN-NE) where the concentration of natural radionuclides in these materials was determined.

The scale samples were collected directly from the surface of the tubes inside the boiler. Each sample had approximately 400 g of scales. After collection, the samples were placed in plastic bags, identified and sent to the laboratory. Figure 2 illustrates the moment of opening of a boiler for maintenance and also sample collection.



Fig. 1 Scale removed from a water pipe sectioned from a boiler

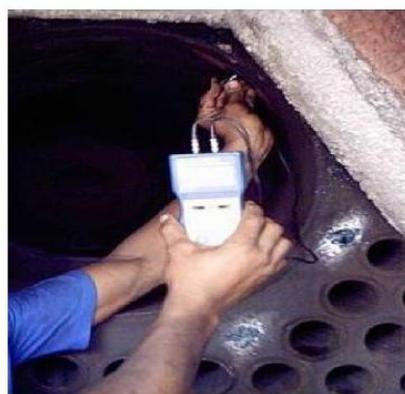


Fig. 2 Measurement of the thermal conductivity during boiler maintenance

Samples were oven-dried during 2 h at 105 °C and then cooled in a desiccator for 40 min. After drying, the samples were, at first, milled in a mortar and then homogenized in a mill jar (LICITTM) at 250 rpm. About 100 g of each sample were carefully weighed and placed in cylindrical plastic containers of 50 mm diameter and 60 mm height in order to be analyzed by high resolution gamma-ray spectrometry. Each container was sealed with silicone sealant and adhesive tape to prevent the escape of radon gas and ensure the equilibrium between the radionuclides present in the sample.

Activity concentration determination using gamma-ray spectrometry

Activity concentrations were determined in the scale accumulated in the inner surface of pipes. The radionuclides chosen in the study were from the natural radioactive series of uranium and thorium. Among these radionuclides, ^{226}Ra and ^{228}Ra were selected, as these radionuclides are more frequently found in scale. Activity concentrations of ^{40}K were also determined in the samples [14].

The concentrations of radionuclides were measured with a system based on a hyperpure germanium detector (HPGe). The detector used has a resolution of 2.6 keV (full width at half maximum) for the energy of 1332 keV for ^{60}Co and intrinsic efficiency of 40 %. This detector was coupled to a MCA (“multichannel analyzer”) with 8192 channels from CanberraTM and the acquisition was managed by the software Canberra Genie-2000 [15].

The samples were stored for 30 days, enough time for equilibrium between ^{226}Ra and its descendants with short half-lives from the ^{238}U series. The containers with the samples were placed directly on the detector cap, due to their low activity. For the quality of the analytical procedure, the reference material IAEA-375 Radionuclides and Trace Elements in Soil produced by International Atomic Energy Agency—IAEA was analyzed together with samples. The counting time was 80,000 s, with the aim of reducing the statistical counting error. An empty container identical to that used for measuring sample radioactivity was counted during 1,000,000 s to estimate background radiation. This time was necessary to minimize counting statistic uncertainty of background photopeaks. Also, background radiation has been continuously assessed at the CRCN-NE to facilitate the calculation of natural radionuclides.

The counting efficiency of the detector for gamma rays, as a function of energy, was determined by using an internal soil standard spiked with 5 ml of ^{152}Eu solution (activity: $28.23 \pm 1.13 \text{ kBq l}^{-1}$; reference date: April 10th, 2007). This standard solution was provided by IRD/CNEN (Institute of Radioprotection and Dosimetry,

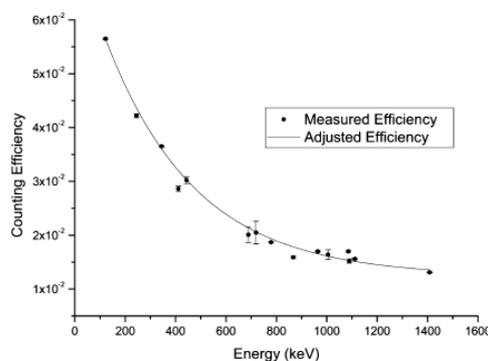


Fig. 3 Counting efficiency curve for gamma-ray spectrometry applied to radionuclide determination in scales

Brazilian Commission of Nuclear Energy, Rio de Janeiro). Figure 3 shows the efficiency curve produced experimentally. The equation of this fitted curve was applied to estimate the counting efficiencies of energies of 241, 295, 352, 609, 1120, 911, 968 and 1460 keV used for determining the activity concentrations of radionuclides.

For each radioisotope, the activity concentration was determined by integrating all counts after subtraction of background count under the peak corresponding to the gamma energy emitted by that particular radioisotope, considering that there is no interference of other gamma-ray lines from other radionuclides [13].

Activity concentrations, minimum detectable activity concentration (MDA) and expanded analytical uncertainties at the 95 % confidence level were calculated using Genie software [15]. The uncertainty budget involved the combination of individual uncertainties due to counting statistics, background correction, sampling weighting and efficiency curve estimation [15]. For the evaluation of the analytical quality procedure, E_n number was calculated taking into account the expanded analytical uncertainties at the 95 % confidence level for both obtained and recommended values of the reference material IAEA-375 [16].

Results and discussion

The results of the analysis of IAEA-375 are shown in Table 1. The obtained values agreed with the recommended values, as well as, E_n numbers were in the range of -1 and 1 , thereby indicating the quality of the analytical procedure at the 95 % confidence level. Thus, the analytical method used was considered suitable for the determination of radionuclides in scale samples. It should be noted that the reference material refers to ^{232}Th concentration

Table 1 Activity concentration of radionuclides determined by high resolution gamma-ray spectrometry for the reference material

| Radionuclide | Recommended values (Bq kg ⁻¹) | Obtained values (Bq kg ⁻¹) | E _n number |
|--|---|--|-----------------------|
| ⁴⁰ K | 424 (417–432) | 419 (398–440) | −0.2 |
| ²²⁶ Ra | 20 (18–22) | 18 (16–20) | −0.7 |
| ²³² Th (²²⁸ Ra) | 20.5 (19.2–21.9) | 20.9 (19.0–22.8) | 0.2 |

Table 2 Activity concentrations of ²²⁶Ra, ²²⁸Ra and ⁴⁰K determined by high resolution gamma-ray spectrometry

| Sample | Location | Coordinates | ²²⁶ Ra (Bq kg ⁻¹) | ²²⁸ Ra (Bq kg ⁻¹) | ⁴⁰ K (Bq kg ⁻¹) |
|--------|----------|-----------------------|--|--|--|
| 1 | Caruaru | 8°16'41"S; 36°58'20"W | 4 (21) | 8 (19) | 290 (5) |
| 2 | Caruaru | 8°16'27"S; 35°57'49"W | 3 (22) | <2 (MDA) | <15 (MDA) |
| 3 | Caruaru | 8°16'28"S; 35°57'23"W | 15 (10) | 3 (23) | 47 (13) |
| 4 | Caruaru | 8°16'00"S; 35°59'19"W | 53 (5) | 82 (3) | <15 (MDA) |
| 5 | Caruaru | 8°16'16"S; 35°57'33"W | 6 (11) | 39 (3) | <15 (MDA) |
| 6 | Paulista | 7°55'19"S; 34°54'19"W | 1300 (6) | 266 (3) | <15 (MDA) |
| 7 | Goiana | 7°35'42"S; 34°54'31"W | 420 (7) | 80 (5) | 65 (11) |
| 8 | Goiana | 7°35'43"S; 34°54'32"W | 451 (7) | 85 (5) | 39 (15) |
| 9 | Goiana | 7°34'02"S; 35°00'11"W | 410 (6) | 110 (4) | 71 (10) |

Values in parenthesis refer to the expanded analytical uncertainty at the 95 % confidence level

MDA Minimum detectable activity

and not to ²²⁸Ra. However, it was possible to assess the activity concentration of ²²⁸Ra, ²²⁸Th and ²³²Th, assuming secular equilibrium between the radionuclides.

Radionuclide activity concentrations were measured in nine scale samples. Table 2 presents the activity concentrations and the expanded analytical uncertainties at the 95 % confidence level for the radionuclides present in the samples. Concentrations ranged from 3.0 (22) to 1300 (6) Bq kg⁻¹ for ²²⁶Ra, from <2.0 (MDA) to 266 Bq kg⁻¹ for ²²⁸Ra and from <15 (MDA) to 290 Bq kg⁻¹ for ⁴⁰K.

The values found for the activity concentrations of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in the scale samples from the locations of Caruaru, Paulista and Goiana were inferior to the limits set out in the Norm CNEN NN 8.01 [17] for radioactive waste of low and medium radiation (10 kBq kg⁻¹ for ²²⁶Ra and ²²⁸Ra). It should be noted that in this work the values were compared with the Norm 8.01 due to the absence of specific norms for boiler scales. On the other hand, the European Commission indicates a limit of 1 kBq kg⁻¹ for radionuclides natural series ²³⁸U, ²³²Th and 10 kBq kg⁻¹ for ⁴⁰K [18]. Thus, the values determined for samples of scales were also below the limits established by this legislation (Table 3).

The values of activity concentrations of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra found in samples from Caruaru were inferior to those of the cities of Paulista and Goiana. According to Amaral [12], the region containing uranium phosphorite (where Paulista and Goiana are situated) is located in areas cut off by aquifers. Thus, the phosphorite deposits are potential sources of radionuclides to groundwater. It is observed that,

for scale samples of Paulista and Goiana, ²²⁶Ra activity concentration values were higher than the values for ²²⁸Ra, which can be justified by the fact that the area under study is located in the region containing uranium phosphorite of Pernambuco, Brazil. This region has high concentrations of U₃O₈ (30–500 mg kg⁻¹) [19], and then higher concentration of ²²⁶Ra, which is a descendant of ²³⁸U. In fact, mineral water from the municipalities in the area under influence of uranium phosphorite, including the Paulista Municipality, has presented higher total alpha and beta activity concentrations compared to other mineral water springs from the Metropolitan Region of Recife [19].

Otherwise, the difference between the activity concentrations of the radium isotopes can be related to the concentrations of ²³⁸U and ²³²Th present in the rocks of the aquifer. One should also consider that ²³⁸U has greater mobility and solubility than ²³²Th [20]. For scales from the oil industry, for example, the activity concentrations of ²²⁶Ra were always much larger than those for ²²⁸Ra for samples with high concentrations of activity [9]. In another study, Abo-Emagda et al. [21] also found ²²⁶Ra activity concentrations of 519 kBq kg⁻¹ higher than those of ²²⁸Ra (50 kBq kg⁻¹) in scale samples collected from oil pipes.

Activity concentrations values for ⁴⁰K (Table 2) ranged from 15 to 290 (5) Bq kg⁻¹, being in the range of concentrations of activity expected for this radionuclide in environmental samples, as for the earth crust (480 Bq kg⁻¹) and in plants (12.0–797.3 Bq kg⁻¹) [8, 22]. Also in relation to this radionuclide, there are very few data in the literature referring to the activity concentration of this radionuclide in

Table 3 Comparison of radionuclides determined in worldwide scales

| Sample | Locality | Radionuclides (kBq kg ⁻¹) | | | Reference |
|-----------------------------|----------|---------------------------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|
| | | ²²⁶ Ra | ²²⁸ Ra | ⁴⁰ K | |
| Boiler pipes | Brazil | 0.003–1.3 | <0.002–0.27 | <0.015–0.29 | This work |
| Petroleum pipes | Egypt | 493–519 | 36–50 | – | Abo-Emagda et al. [21] |
| Petroleum pipes | Brazil | – | – | 16–144 | Gazineu and Hazin [14] |
| Petroleum pipes | Brazil | 16.2–93.2 | 4–36.9 | – | Matta et al. [23] |
| Petroleum pipes | Tunisia | 2.89 | – | – | Testa et al. [24] |
| Petroleum pipes | Brazil | 120–3500 | 148–2190 | – | Gazineu et al. [9] |
| Solid residual for disposal | World | 1 | 1 | 10 | European Commission [18] |

scales in general. As for the oil industry, there are few data about the concentrations of this radionuclide, which can range from 16,000 to 144,600 Bq kg⁻¹ for scales accumulated in an oil production plant [14].

Table 3 shows the comparison of TENORM activity concentrations in worldwide scales, mainly from petroleum industry. Matta et al. [23] found maximum concentrations of 93.2 kBq kg⁻¹ for ²²⁶Ra and 36.9 kBq kg⁻¹ for ²²⁸Ra, respectively, for scale samples from oil extraction units in the Campos Basin, Brazil (Table 3). However, the results obtained by Abo-Emagda et al. [21] were quite higher for ²²⁶Ra. In another study, Testa et al. [24] found values up to 2.89 kBq kg⁻¹ for ²²⁶Ra in scales taken from pipes of the oil industry in Tunisia. Scale samples analyzed by Gazineu [9] showed activity concentrations ranging from 120.8 to 3500 kBq kg⁻¹ for ²²⁶Ra, and from 147.9 to 2195 kBq kg⁻¹ for ²²⁸Ra. Values so variable shows the complexity of the fate of radioisotopes in the waste from different sources in the oil industry. Even considering geological variation [25], results indicated the needs for quantifying the radionuclides in each industrial installation to minimize radioprotection issues due to disposal of scales.

Conclusions

The results of the analysis for the activity concentration of ²²⁶Ra and ²²⁸Ra in scale samples taken from boilers from industries located in the cities of Caruaru, Goiana and Paulista, in the state of Pernambuco, indicating that there is no significant increase in the concentration of these radionuclides as a consequence of the industrial process. The values found in this study were lower than those established by the European Commission and the Norm CNEN NN 8.01 for the type of material analyzed, not requiring special treatment for disposal.

It is noted, however, that concentrations of activity for ²²⁶Ra in samples collected in the municipalities of

Goiana and Paulista are two to three orders of magnitude higher than those observed in scales collected in Caruaru. The same trend was observed although to a lesser extent for ²²⁸Ra. The higher values of activity concentrations of the two radioisotopes (²²⁶Ra and ²²⁸Ra) for samples collected in the municipalities of Goiana and Paulista were due, probably, to the fact that the area is situated in the region under influence of uranium-phosphorite of Pernambuco.

Regarding ⁴⁰K, the values for activity concentration of this radionuclide were all in the range of concentrations of activity expected for this radionuclide in environmental samples, showing that the concentration of this radionuclide was not modified in the industrial process.

With the respect of radioprotection, scales taken from industrial boilers did not present indeed significant concentrations of ²²⁶Ra, ²²⁸Ra and ⁴⁰K, thereby not requesting any special treatment before their disposal, at least for those samples analyzed in this study.

Acknowledgments The authors are grateful to the staff from CRCN (Regional Center for Nuclear Sciences) and DEN/UFPE (Department of Nuclear Energy/Federal University of Pernambuco), as well as to the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), for the financial support to this research.

References

1. Amaral FM, Florencio L, Gavazza S (2014) Color, organic matter and sulfate removal from textile effluents by anaerobic and aerobic processes. *Biol Techn* 70:364–369
2. Souza AAU, Melo AR, Pessoa FLP, Souza SMAGU (2010) The modified water source diagram method applied to reuse of textile industry continuous washing water. *Resour Conserv Recycl* 54:1405–1411
3. Amorim SM, Kato MT, Florêncio L, Gavazza S (2013) Influence of redox mediators and electron donors on the anaerobic removal of color and chemical oxygen demand from textile effluent. *Clean Soil Air Water* 41:928–933

4. Poggi CMB (2011) ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{40}K em incrustações formadas em caldeiras de instalações industriais do estado de Pernambuco. Master Degree. UFPE, Recife. <http://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/9629>. Accessed 26 July 2010 (in Portuguese)
5. Jamialahmadi M, Müller-Steinhagen H (1993) Scale formation during nucleate boiling—A review. *Corros Rev* 11:25–54
6. Godoy JM, Cruz RP (2003) ^{226}Ra and ^{228}Ra in scale and sludge sample and their correlation with the chemical composition. *J Environ Radioact* 70:199–206
7. Papachristodoulou CA, Assimakopoulo PA, Patronis NE, Ioannides KG (2003) Use of HPGe γ -ray spectrometry to assess the isotopic composition of uranium in soils. *J Environ Radioact* 64:195–203
8. Santos Júnior JA, Cardoso JJRF, Silva CM, Silveira SV, Amaral RS (2005) Analysis of the ^{40}K levels in soil using gamma spectrometry. *Braz Arch Biol Techn* 48:221–228
9. Gazineu MHP, Araújo AA, Brandão YB, Hazin CA (2005) Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry. *J Environ Radioact* 81:47–54
10. Kleinsechmidt R, Akber R (2007) Naturally occurring radionuclides in materials derived from Urban water treatment plants in southeast Queensland. *Aust J Environ Radioact* 99:1–14
11. United States Environmental Protection Agency (USEPA) National primary drinking water standards. USEPA, Washington. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm>. Accessed 17 June 2010
12. Amaral RS, Vasconcelos WE, Borges E, Silveira SV, Mazzilli BP (2005) Intake of uranium and radium-226 due to food crops consumption in the phosphate region of Pernambuco—Brazil. *J Environ Radioact* 82:383–393
13. Paiva JDS, Sousa EE, Farias EEG, Carmo AM, Silva Filho CA, França EJ (2015) Applied tools for determining low-activity radionuclides in large environmental samples. *J Radioanal Nucl Chem*. doi:10.1007/s10967-015-4219-x
14. Gazineu MHP, Hazin CA (2008) Radium and potassium-40 in solid wastes from the oil industry. *Appl Radiat Isot* 66:90–94
15. Canberra (2009) Genie 2000 2.3. Customization tools manual. Canberra, Meriden
16. International Organization for Standardization—ISO ISO13528 (2005) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. ISO, Geneva
17. CNEN (2014) Comissão Nacional de Energia Nuclear. Resolução CNEN 167/14 - 8.01/- Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação, D.O.U. de 15/05/2014. Brazil (in Portuguese)
18. European Commission: laying down basic safety standards for protection against the dangers arising from exposure to ionizing radiation. European Commission, Brussels. <http://register.consilium.europa.eu/doc/srv?l=EN&f=ST%2013675%202013%20INIT>. Accessed 01 June 2015
19. Silva Filho CA, França EJ, Souza EM, Ribeiro FCA, Santos TO, Farias EEG, Arruda GN, Souza Neto JA, Honorato EV, Hazin CA (2012) Radioactive risk evaluation of mineral water in the Metropolitan Region of Recife, Northeastern Brazil. *J Radioanal Nucl Chem* 295:1215–1220
20. Bonotto DM, Bueno TO (2008) The natural radioactivity in Guarani aquifer groundwater, Brazil. *Appl Radiat Isot* 66:1507–1522
21. Abo-Elmagda M, Solimana HA, Salmanb Kha, El-Masrya NM (2010) Radiological hazards of TENORM in the wasted petroleum pipes. *J Environ Radioact* 101:51–54
22. Karunakara N, Somashekarappa HM, Narayana Y, Avadhani DN, Mahesh HM, Siddappa K (2003) ^{226}Ra , ^{40}K and ^{7}Be activity concentrations in plants in the environment of Kaiga, India. *J Environ Radioact* 65:255–266
23. Matta LE, Godoy JM, Reis MC (2002) ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{228}Th in scale and sludge samples from the Campos Basin Oilfield E&P. *Radiat Prot Dosim* 102:175–178
24. Testa C, Desideri D, Meli MA, Roselli C, Bassignani A, Colombo G, Fantoni RF (1994) Radiation protection and radioactive scale in oil and gas production. *Health Phys* 67:34–38
25. El Afifi EM, Awwad NS (2005) Characterization of the TENORM waste associated with oil and natural gas production in Abu Rudeis, Egypt. *J Environ Radioact* 82:7–19