

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

MARIA HELENA PARANHOS GAZINEU

**TEORES DE RADIONUCLÍDEOS EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E
DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NO NORDESTE DO BRASIL**

RECIFE

2005

MARIA HELENA PARANHOS GAZINEU

**TEORES DE RADIONUCLÍDEOS EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E
DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NO NORDESTE DO BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Tecnologias Energéticas e Nucleares da
Universidade Federal de Pernambuco como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear

Orientador: Clovis Abrahão Hazin

Co-orientador: José Marcus de Oliveira Godoy

RECIFE

2005

Gazineu, Maria Helena Paranhos

Teores de radionuclídeos em processos de extração e de produção de petróleo no Nordeste do Brasil / Maria Helena Paranhos Gazineu. – Recife: O Autor, 2005.

163 folhas: il., fig., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Engenharia Nuclear, 2005.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Dosimetria – Radioatividade ambiental. 2. Petróleo – Rejeitos (borras, incrustações e água produzida) – Teor de radionuclídeos. 3. Borras e crustações – Composição mineralógica e química. 4. Petróleo – Fases sólida e líquida – Concentração da atividade. I. Título.

**6621.039.8
621.4837**

**CDU (2.ed.)
CDD (22.ed.)**

**UFPE
BC2005-375**

TEORES DE RADIONUCLÍDEOS EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NO NORDESTE DO BRASIL

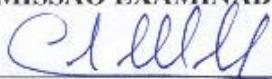
Maria Helena Paranhos Gazinçu

APROVADA EM: 03.06.2005

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. José Marcus de Oliveira Godoy

COMISSÃO EXAMINADORA:



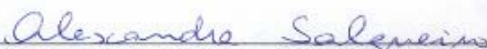
Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin - DEN/UFPE



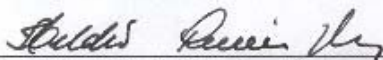
Prof. Dr. Ricardo de Andrade Lima - CRCN/CNEN



Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos - DQ/UNICAP

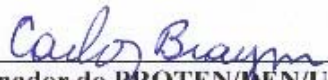


Profa. Dra. Alexandra Amorim Salgueiro - DQ/UNICAP



Prof. Dr. Hédio Pereira Villar - CRCN/CNEN

Visto e permitida a impressão



Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

À minha filha, Vanessa Ann Gazineu Dobbin e aos
meus pais, Antonio e Helena Gazineu pelo incentivo e
por seu amor e compreensão nas horas de ausência.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me permitiu cumprir mais esta tarefa.

Ao professor Clovis Abrahão Hazin, por sua sábia orientação, apoio e amizade, que permitiram a conclusão deste trabalho.

Ao professor José Marcus de Oliveira Godoy, que tanto contribuiu para a realização deste trabalho.

Aos professores Ricardo de Andrade Lima, Helen Jamil Khoury, Valdemir Alexandre dos Santos, Alexandra Amorim Salgueiro e Heldio Pereira Villar, membros da comissão de avaliação durante o desenvolvimento deste trabalho e da banca de tese, por sua inestimável colaboração.

À Universidade Católica de Pernambuco, através do Exmo. Reitor Pe. Theodoro Paulo Severino Peters, por ter me concedido a oportunidade de aprimorar meus conhecimentos.

À PETROBRAS – UN-SEAL por sua inestimável colaboração no levantamento de dados, coleta de amostras e informações.

À professora Valderéz Pinto Ferreira do Laboratório NEG-LABISE, Depto. de Geologia, ao professor Hugo Villaroel do Laboratório de Cristalografia, Depto. de Engenharia de Minas e ao professor José Albino Aguiar do Depto. de Física, todos da UFPE, por sua colaboração para as análises por Difração e por Fluorescência de raios X.

Ao Professor João Antonio Filho e aos alunos Andressa Arruda de Araújo, Yana Batista Brandão e Clebson Fabrício de Lima por sua colaboração no desenvolvimento desse trabalho de pesquisa.

A José Alves de Oliveira pelos inestimáveis trabalhos gráficos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu coordenador, o professor Carlos Alberto de Oliveira Brayner.

A todos do Departamento de Energia Nuclear da UFPE que colaboraram direta ou indiretamente com este trabalho, seja com palavras ou gestos de incentivo ou apenas com um sorriso amigo.

À toda minha família, em especial a meu irmão, Antonio Carlos Paranhos Gazineu, pelo orgulho que sei sentir de mim.

AOS PAIS

“... Se um dia, já homem feito e realizado,
sentires que a terra cede a teus pés,
que tuas obras se desmoronam,
que não há ninguém à tua volta
para te estender a mão, esquece a tua maturidade,
passa pela tua mocidade, volta à tua infância
e balbucia, entre lágrimas e esperanças,
as últimas palavras que sempre te restarão na alma:
Minha Mãe, Meu Pai ” !

(Rui Barbosa)

RESUMO

A presença de radionuclídeos de ocorrência natural na água e no petróleo extraído de poços foi detectada desde o início do século XX, tanto em plataformas como em terra firme. O petróleo extraído vem acompanhado de água e sedimentos contendo alguns dos radionuclídeos naturais que compõem a série do urânio e do tório. Dentre os radionuclídeos presentes, destacam-se os isótopos do rádio, especialmente o ^{226}Ra e o ^{228}Ra , devido à sua longa meia-vida e importância do ponto de vista radiológico. Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de identificar os radionuclídeos naturais presentes em instalações de extração e processamento de petróleo, determinar suas concentrações e, a partir dos resultados, avaliar os riscos a que estão sujeitos os trabalhadores da indústria do petróleo que estão expostos à radiação. Amostras de borras e incrustações, além de água produzida extraída junto com o petróleo foram coletadas em três estações coletoras de óleo no estado de Sergipe. Determinou-se a concentração de radionuclídeos nas amostras sólidas antes e depois da extração do óleo. A composição química e mineralógica das amostras sem óleo foi avaliada. As amostras de água foram analisadas quanto ao seu teor de radionuclídeos e quanto à concentração de bário. Observou-se que as concentrações em atividade dos radionuclídeos analisados (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb) em borras e incrustações foram bastante altas quando comparadas com a literatura, principalmente muito mais elevadas que os valores para ^{226}Ra e ^{228}Ra obtidos para borras e incrustações de plataformas de petróleo próximas à cidade de Campos, estado do Rio de Janeiro. Os valores máximos de concentração para ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb (3.500, 2.195, 2.248,6 e 201 kBq kg⁻¹, respectivamente) foram obtidos para as incrustações após a extração do óleo. As análises das amostras mostraram que sulfato de bário (barita) e sulfato de estrôncio (celestita) são os constituintes principais das incrustações,

enquanto que carbonatos e silicatos, juntamente com outros compostos são os constituintes das borras. Para a água produzida, observou-se correlação entre bário, ^{226}Ra e ^{228}Ra , confirmando que estes radionuclídeos são trazidos para a superfície juntamente com a barita. Os níveis de radioatividade encontrados nas estações coletoras pesquisadas indicam que cuidados especiais devem ser tomados tanto para proteção dos trabalhadores quanto para o gerenciamento de rejeitos.

ABSTRACT

Since the beginning of the twentieth century the presence of naturally occurring radioactive material (NORM) was detected in the water and oil extracted from wells both onshore and offshore. The oil is extracted together with water and sediments which contain radionuclides of the uranium and thorium series. Among the radionuclides present, especial attention should be given to ^{226}Ra and ^{228}Ra , due to its long half-life and importance, from the radiological point of view. The objective of this work was to identify the natural radionuclides in the oil industry, to determine their activity concentration, and from these results, to evaluate the risks the employees of the oil industry are exposed to. Samples of sludge, scale and produced water extracted with the oil were collected from three oil processing stations in the state of Sergipe, Brazil. The activity concentrations of the radionuclides were determined in the solid samples before and after the extraction of the oil. The chemical and mineralogical composition of the samples without oil was evaluated. Water samples, on the other hand, were analyzed for their contents of radionuclides and barium concentration. It was observed that the activity concentrations of the analyzed radionuclides (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th and ^{210}Pb) in sludge and scales were very high when compared with the literature, particularly much higher than the values for ^{226}Ra and ^{228}Ra obtained for sludge and scales from the oil platforms near the city of Campos, state of Rio de Janeiro. The maximum concentration values for ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th and ^{210}Pb (3,500, 2,195, 2,248.6 and 201 kBq kg^{-1} , respectively) were obtained for the scales after the extraction of the oil. The analysis of the samples showed that barium sulphate (barite) and strontium sulphate (celestite) are the main constituents of the scales, while carbonates and silicates, together with other compounds are the components of sludge. A correlation between barium, ^{226}Ra and ^{228}Ra was observed for the produced water, confirming

that these radionuclides are brought to the surface together with the barite. The levels of radioactivity found in the oil collecting stations investigated indicate that special care must be taken in order to protect the employees and for the correct management of the radioactive residues.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Série radioativa do ^{238}U	26
Figura 2	Série radioativa do ^{232}Th	26
Figura 3	Série radioativa do ^{235}U	27
Figura 4	Parte do sistema de emanção de radônio	55
Figura 5	Sistema de emanção e célula de cintilação de Lucas	56
Figura 6	Variação da razão entre as atividades ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$) relativa à razão inicial ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$) ₀ como função do tempo para um sistema fechado	72
Figura 7	Equilíbrio transitório entre o ^{228}Ra e o ^{228}Th	73
Figura 8	Satélite 918 na região de Jordão	77
Figura 9	“Manifold” da Estação Coletora Jordão	78
Figura 10	Torres de separação água/óleo na Estação Coletora Jordão	79
Figura 11	Dutos armazenados no pátio da instalação em Saquinho	79
Figura 12	Armazenamento de rejeitos em tambores na região de Siririzinho	80
Figura 13	Amostra 5 antes e depois da extração do óleo	82
Figura 14	Amostra 11 de tubulação de água produzida da Estação Coletora Sítio Novo	83
Figura 15	Tubulação de água produzida retirada da Estação Coletora Sítio Novo (amostras 45, 46 e 47)	83
Figura 16	Sistema de extração de Soxhlet	85
Figura 17	Eficiência para amostras sólidas medidas a 11 cm de distância do detetor	88
Figura 18	Valores médios de concentração em atividade para os radionuclídeos analisados	102

Figura 19	Concentração em atividade de ^{226}Ra para amostras com e sem óleo	104
Figura 20	Concentração em atividade de ^{228}Ra para amostras com e sem óleo	105
Figura 21	Concentração em atividade de ^{228}Th para amostras com e sem óleo	107
Figura 22	Concentração em atividade de ^{210}Pb para amostras com e sem óleo	108
Figura 23	Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para amostras com óleo	109
Figura 24	Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para amostras sem óleo	109
Figura 25	Análise química de amostras de incrustações	119
Figura 26	Análise química de amostras de borra	119
Figura 27	Valores médios para concentração em atividade para as amostras de incrustações	121
Figura 28	Valores médios para concentração em atividade para as amostras de borra	122
Figura 29	Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para as amostras de incrustação com óleo	123
Figura 30	Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para as amostras de incrustação sem óleo	124
Figura 31	Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para as amostras de borra com óleo	124
Figura 32	Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para as amostras de borra sem óleo	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentrações em atividade de diversos radionuclídeos naturais em rejeitos da indústria de petróleo	38
Tabela 2	Concentrações em atividade de diversos radionuclídeos naturais na água produzida em indústrias de petróleo	40
Tabela 3	Taxas de dose equivalente medidas em diferentes locais nos Satélites 918 e 582 situados na área de Jordão	95
Tabela 4	Taxas de dose equivalente medidas em diferentes locais da Estação Coletora Jordão	97
Tabela 5	Taxas de dose equivalente medidas em diferentes locais da Estação Coletora SZ-II no Campo de Produção de Siririzinho	98
Tabela 6a	Faixa de variação da concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb para as amostras sólidas com óleo	103
Tabela 6b	Faixa de variação da concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb para as amostras sólidas sem óleo	104
Tabela 7	Razões $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ e $^{228}\text{Th} / ^{228}\text{Ra}$ e idade das amostras de borras e incrustações	112
Tabela 8	Composição mineralógica de borras e incrustações	115
Tabela 9	Composição química de borras e incrustações	116
Tabela 10	Classificação das amostras analisadas como borras ou incrustações	118
Tabela 11	Valores de concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{210}Pb e concentração de bário para as amostras de água produzida	127
Tabela 12	Resultado de análise físico-química de amostras de água produzida	

	coletadas na entrada do tanque de flotação – Estação Coletora SZ-II	129
Tabela 13	Resultado de análise físico-química de amostras de água produzida	
	coletadas na saída do tanque pulmão – Estação Coletora SZ-II	130
Tabela 14	Valores de concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb	
	para as amostras de filtrado das águas	131

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1	Radioatividade Ambiental	24
2.2	Radionuclídeos em Estudo: ^{210}Pb, ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{228}Th	28
2.3	Considerações Sobre a Extração e o Processamento de Petróleo e Gás Natural	31
2.4	Presença de Radionuclídeos Naturais na Indústria de Petróleo	34
2.5	Riscos à Saúde dos Trabalhadores na Indústria do Petróleo	41
2.6	Deposição de Resíduos Radioativos Oriundos da Indústria de Petróleo	44
2.7	Determinação de Radionuclídeos Naturais em Resíduos da Indústria de Petróleo	47
2.7.1	Princípios da Determinação de ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th	48
2.7.2	Determinação Radioanalítica (Via Úmida)	50
2.7.2.1	<i>Determinação Simultânea de ^{210}Pb, ^{226}Ra e ^{228}Ra</i>	52
2.7.2.2	<i>Determinação de ^{210}Pb</i>	53
2.7.2.3	<i>Determinação de ^{226}Ra</i>	54
2.7.2.4	<i>Determinação de ^{228}Ra</i>	58
2.7.3	Determinação por Espectrometria Gama	59
2.8	Determinação da Composição Mineralógica de Borrás e Incrustações	62
2.8.1	Difração de Raios X	63

2.9	Caracterização Química de Amostras de Borrás e Incrustações	65
2.9.1	Espectrometria por Fluorescência de Raios X	67
2.10	Determinação da Idade de Amostras	70
3	MATERIAL E MÉTODOS	75
3.1	Metodologia de Trabalho	75
3.2	Local de Estudo	76
3.3	Levantamento Radiométrico	80
3.4	Coleta e Tratamento das Amostras	81
3.5	Extração do Óleo	84
3.6	Determinação do Teor de Radionuclídeos por Espectrometria Gama	85
3.7	Caracterização das Amostras de Borrás e Incrustações	89
3.7.1	Caracterização das Amostras por Difração de Raios X	90
3.7.2	Caracterização Química	91
3.8	Caracterização das Amostras de Água	93
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
4.1	Levantamento Radiométrico	94
4.2	Determinação da Concentração de Radionuclídeos por Espectrometria Gama	100
4.3	Determinação da Idade de Amostras de Borrás e Incrustações	111
4.4	Análises Mineralógicas e Químicas das Amostras de Borrás e Incrustações	113
4.5	Resultados para as Amostras de Água	126
4.6	Normas mínero-industriais	132
5	CONCLUSÕES	134

REFERÊNCIAS	138
APÊNDICE	150

1 INTRODUÇÃO

O homem sempre conviveu com a radioatividade. Ela existe desde a formação do universo e pode ser detectada na atmosfera, na superfície da terra, nas rochas e na água, nas plantas e vegetais, assim como em todos os organismos vivos. Nas rochas e solos são encontrados vários elementos radioativos como ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{226}Ra e ^{228}Ra , dentre outros. Além disso, os raios cósmicos, ao interagir com os elementos que compõem a atmosfera, produzem continuamente radioisótopos, tais como ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^{39}Cl , ^3H , ^{22}Na , ^{32}P e ^{33}P (MANAHAM, 1994).

Os radionuclídeos de ocorrência natural são designados na literatura pela sigla “NORM” (Naturally Occurring Radioactive Material). Quando processos industriais, tais como mineração e produção de petróleo contribuem para aumentar a concentração de radionuclídeos, tem-se a formação do que se denomina “TENORM” (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material), ou radionuclídeos naturais tecnologicamente aumentados.

Admite-se que a exposição à radiação ionizante, por menor que seja, cause danos ao ser humano; entretanto, a exposição a algum tipo de radiação é inevitável, devido às fontes naturais presentes no meio ambiente. Para a maioria da população, a dose recebida devido à radiação natural excede aquela vinda das fontes artificiais. Enquanto a dose efetiva média individual em termos mundiais é de 2,4 mSv devido à radiação natural, cerca de 0,4 mSv provêm de procedimentos médicos de diagnóstico e apenas 0,2 μSv são derivados da produção de energia em centrais nucleares (UNSCEAR, 2000).

Apesar de ser a distribuição de radionuclídeos naturais aproximadamente uniforme na crosta terrestre, existem regiões onde os teores desses nuclídeos são mais elevados que o

normal. A concentração preferencial de certos radionuclídeos em um determinado meio ocorre devido à especificidade de suas propriedades químicas, pois alguns elementos são mais solúveis ou têm maior mobilidade que outros. Deve-se observar, entretanto, que o comportamento químico muda à medida que os átomos radioativos de um determinado elemento decaem produzindo átomos de outra espécie química. Essa transformação de uma espécie em outra afeta por demais o comportamento dos radionuclídeos no meio ambiente (HALON, 1994).

A presença de radionuclídeos naturais tais como ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb e outros é uma característica comum a todas as rochas situadas nas camadas mais profundas do planeta. Nessas profundidades pode-se também encontrar petróleo, gerado a partir da decomposição de matéria orgânica, com formação de compostos orgânicos com longas cadeias, os hidrocarbonetos característicos do petróleo (HUTCHESON et al., 1996; PASCHOA, 1997). As formações que armazenam o petróleo também guardam grandes quantidades de água a qual é denominada “água de formação”. Assim, o petróleo que é extraído de poços que alcançam as jazidas vem sempre acompanhado da água de formação. Em alguns casos, no entanto, é necessário injetar água a fim de aumentar o rendimento do processo de extração (VEGUERIA et al., 2002a).

A água de formação, que é extraída junto com o petróleo, contém radionuclídeos naturais, entre eles os isótopos do rádio, que são lixiviados das rochas. Essa água é praticamente livre de sulfatos e contém cloretos de metais alcalinos e cloretos de cálcio, estrôncio e bário. Uma das prováveis formas de rádio presente no reservatório é o cloreto de rádio, que está dissolvido na água que acompanha o petróleo (SAVONENKOV et al., 1997). A água de injeção, por outro lado, é procedente de locais diversos, sendo que na produção em plataformas a água do mar é a escolhida. Quando a água de injeção se mistura com a água de formação e é extraída junto com o petróleo, o equilíbrio químico é rompido e ocorre a

formação de sulfatos (BaSO_4 e SrSO_4) e carbonatos (principalmente CaCO_3). A passagem dessa água, chamada água produzida, pelos dutos e equipamentos resulta na precipitação dos sulfatos e carbonatos em forma de incrustações nas paredes e de borra, que fica acumulada no fundo de tanques e do separador água/óleo. Na produção em terra, normalmente a própria água produzida é novamente injetada nos poços.

A existência de radionuclídeos naturais associada às atividades de exploração e produção de petróleo já é conhecida há bastante tempo, tendo esta presença sido detectada em várias ocasiões (PASCHOA, 1997). Na extração do petróleo do subsolo, que é normalmente acompanhada da extração de água, os radionuclídeos naturais podem se concentrar em dutos e equipamentos usados no processo (VEGUERIA et al., 2002a). Esses radionuclídeos, entre eles os isótopos do rádio, são lixiviados da rocha matriz e carreados para a superfície pela água de formação, aparecendo em concentrações variáveis no material arenoso, em borras e em incrustações.

Os radionuclídeos mais comuns presentes no material arenoso, nas borras e nas incrustações são o ^{226}Ra , que pertence à série do ^{238}U e o ^{228}Ra e o ^{228}Th , que pertencem à série do ^{232}Th (SAVONENKOV et al., 1997; BJORNSTAD; RAMSOY, 1999; SCHMIDT, 1998). A composição dos materiais e a atividade específica desses radionuclídeos são bastante variáveis, sendo que o ^{226}Ra e ^{228}Ra podem estar presentes em concentrações de até 10^3 kBq kg^{-1} (GODOY, 1996).

O acúmulo de incrustações nas paredes internas de dutos que transportam o petróleo faz com que o processo de extração perca sua eficiência, pois o diâmetro útil para o fluxo de material diminui, devido à obstrução parcial dos dutos, os quais devem ser então substituídos. Os dutos antigos eram geralmente vendidos como sucata para as indústrias de reprocessamento. A constatação de que as incrustações contêm elementos radioativos naturais (^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , entre outros), no entanto, interrompeu a prática de comercialização desse

material. As siderúrgicas se recusaram a receber sucata contaminada com material radioativo e assim, os dutos usados foram se acumulando nos pátios das instalações de extração de petróleo. Uma opção para resolver o problema do acúmulo de dutos seria remover as incrustações para então vender os dutos para as siderúrgicas. Entretanto, surgem vários problemas de manuseio de material radioativo e de contaminação do homem e do meio ambiente quando na realização do processo de descontaminação (BLUNT; SMITH, 1995; WILSON; SCOTT, 1992). Danos ao meio ambiente podem também ocorrer quando do descarte dos rejeitos radioativos oriundos do processo (WILSON e SCOTT, 1992; GRAY, 1993).

Os resíduos radioativos que contaminam os equipamentos podem acarretar dose para os trabalhadores (GRAY, 1993), tanto pela exposição externa de operários que permanecem longo tempo próximo a certas áreas da instalação, como por contaminação interna do pessoal responsável pela remoção mecânica e deposição dos rejeitos (TESTA et al., 1993). De particular interesse é o cálculo da dose absorvida pelos trabalhadores da indústria de petróleo expostos aos radionuclídeos naturais em decorrência de suas atividades rotineiras (MATTA et al., 2001; TESTA et al., 1994). Para isso, torna-se necessário avaliar a concentração de radionuclídeos que se formam na superfície interna das tubulações, nas tubulações das bombas, nos separadores água-óleo, válvulas e demais equipamentos. A borra que se acumula na base dos diferentes equipamentos deve ser também analisada.

É necessário também efetuar a caracterização das amostras de borras e incrustações. Uma melhor compreensão da composição química e mineralógica permite relacionar a composição à concentração de radionuclídeos da amostra (GODOY e CRUZ, 2003).

Embora a exploração de petróleo seja feita em várias regiões do Brasil, são poucos os dados da literatura relativos à presença de radionuclídeos nas incrustações encontradas nas tubulações da perfuração e produção de petróleo ou nos efluentes líquidos gerados nessas

etapas (GODOY, 1996). No Nordeste, em particular, estes dados são inexistentes, apesar da intensa atividade de exploração de petróleo desenvolvida nessa região. Esse fato ressalta a importância de se realizar estudos visando determinar a concentração de radionuclídeos gerados pela indústria do petróleo na região Nordeste, contribuindo assim para estimar o risco a que estão sujeitos os trabalhadores como resultado da exposição à radiação.

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar os teores de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb em rejeitos (borras, incrustações e água produzida) gerados pela indústria de petróleo no Nordeste do Brasil, bem como a composição química e mineralógica das incrustações e da borra que aparecem nas diferentes etapas do processo de extração do petróleo.

Outro objetivo foi determinar a fração onde se concentra a radioatividade. Para isto o óleo presente nas amostras de borras e incrustações foi removido e o teor de óleo em cada amostra determinado. A presença de radionuclídeos foi investigada nas amostras com e sem óleo, a fim de verificar em que fração se concentra a radioatividade.

Os dados obtidos para o teor de radionuclídeos acumulados nas diversas etapas do processo, foram utilizados para definir procedimentos a serem adotados para o trabalho nas áreas monitoradas, bem como para estimar a dose recebida pelos trabalhadores.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Radioatividade Ambiental

A elevada radioatividade em determinadas regiões é causada por anomalias na distribuição dos elementos primordiais urânio e tório. Estes elementos têm longas meias-vidas, e fazem parte dos minerais e rochas formados no interior da crosta terrestre e que servem como fontes de radioatividade quando situados próximos à superfície. Algumas rochas tendem a acumular elementos primordiais, de modo que terrenos compostos dessas rochas são locais de elevada radioatividade. Como exemplos tem-se o granito e a fosforita (COWART e BURNETT, 1994). Devido à precipitação, tanto o urânio como o tório e seus produtos de decaimento são encontrados em fosforitas, apatitas ou mesmo como óxidos nesses mesmos depósitos (BURNETT e VEEH, 1990).

No Brasil, as áreas que apresentam elevados níveis de radioatividade ambiental são, entre outras, a região das minas de urânio e tório no Planalto de Poços de Caldas em Minas Gerais (VASCONCELOS et al., 1986) e as praias de areias monazíticas de Guarapari, no Espírito Santo, onde os níveis de radiação podem ser até dez vezes mais elevados que aqueles normalmente encontrados na natureza (PFEIFFER et al., 1981; EISENBUD e GESELL, 1997).

Rochas fosfáticas foram encontradas na faixa sedimentar costeira do Nordeste do Brasil (DUARTE, 1949). O levantamento dessa região foi mais tarde feito pela Divisão de Mineralogia do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Atualmente, sabe-se que os depósitos de fosforita se estendem desde a costa pernambucana (ao sul da cidade de

Olinda) até o extremo norte do estado da Paraíba, com extensão aproximada de 150 km e largura média de 4 km (CNEN/DNPM, 1985). Determinações em fosforitas da região costeira do Nordeste do Brasil (SAAD, 1974) acusaram concentrações de urânio (como U_3O_8) de 150 a 300 $\mu g\ g^{-1}$ (0,015 a 0,030%) e de tório de 1 a 5 $\mu g\ g^{-1}$ (0,0001 a 0,0005%). Estudos comparativos mostraram que a fosforita do Nordeste apresenta uma das mais altas concentrações de U_3O_8 quando comparada com regiões fosfáticas de outras partes do mundo. Por consequência, concluiu-se que os solos que contêm fósforo deverão ser caracterizados pela ocorrência de urânio (SAAD, 1974; ALMEIDA, 1974).

Os minérios de urânio e tório acumulados na crosta terrestre após diferentes processos físicos e químicos, contêm todos os radionuclídeos da série do urânio e do tório. Na realidade, existem na natureza três séries radioativas naturais, cada uma sendo encabeçada por isótopos de urânio ou de tório (Figuras 1, 2 e 3). Os primeiros elementos de cada série (^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th) têm meias-vidas bastante longas e geram, cada um, uma seqüência de radionuclídeos de meias-vidas bem mais curtas, cujo último elemento é um isótopo estável do chumbo. Em muitos casos, pode ser assumido que as atividades dos membros da série estão em equilíbrio secular com o elemento inicial, mas nem sempre isso é verdadeiro. Devido às diferenças físicas e químicas entre os nuclídeos, raramente é estabelecido o equilíbrio entre todos os elementos das séries do urânio e o tório em ambientes naturais. A maior parcela da dose recebida pela população é proveniente dos radionuclídeos destas séries. Enquanto isso, a relativamente pequena abundância dos elementos da série do actínio, encabeçada pelo ^{235}U , faz com que estes elementos causem pequena exposição ao homem (LINSALATA, 1994).

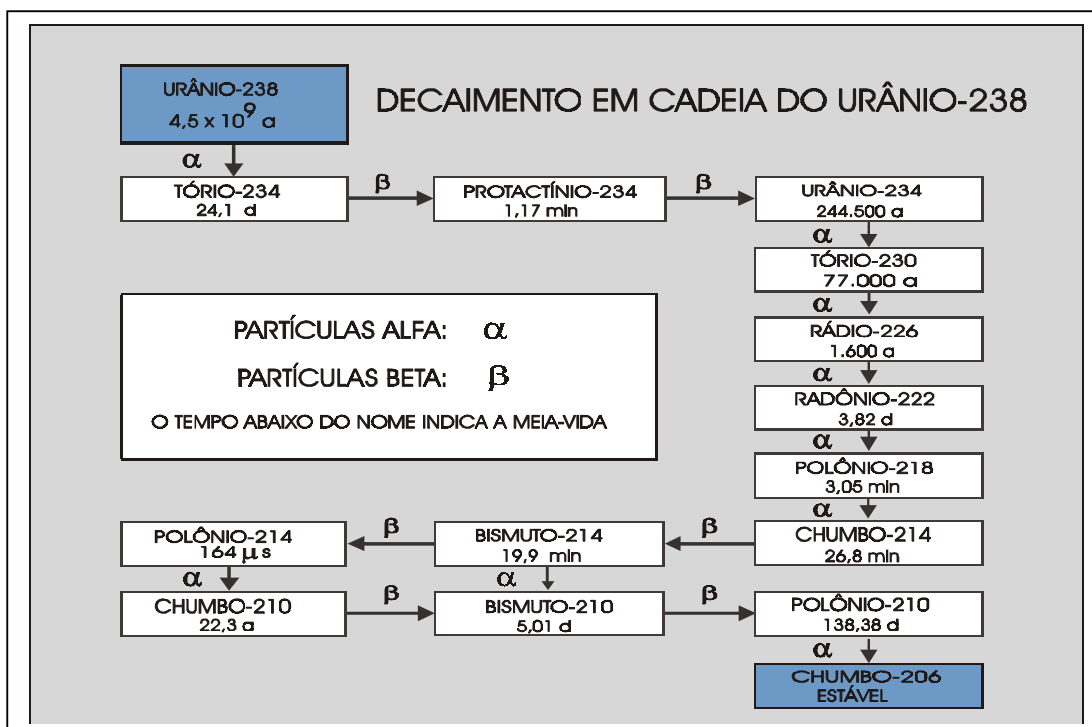


Figura 1 Série radioativa do ^{238}U

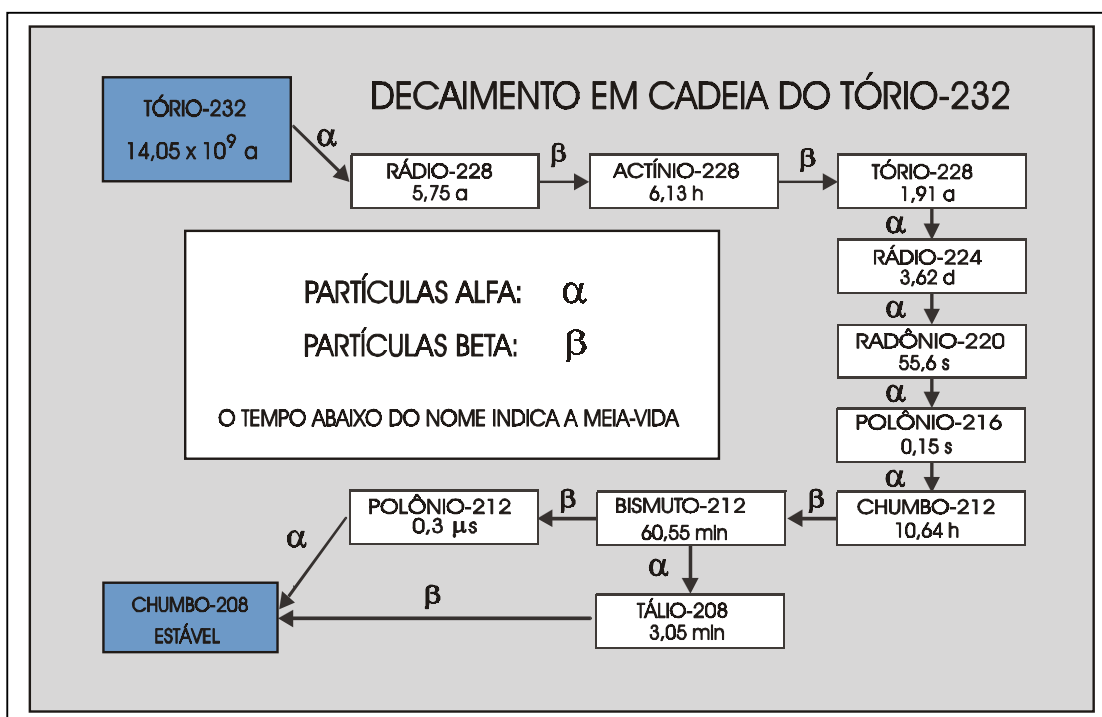


Figura 2 Série radioativa do ^{232}Th

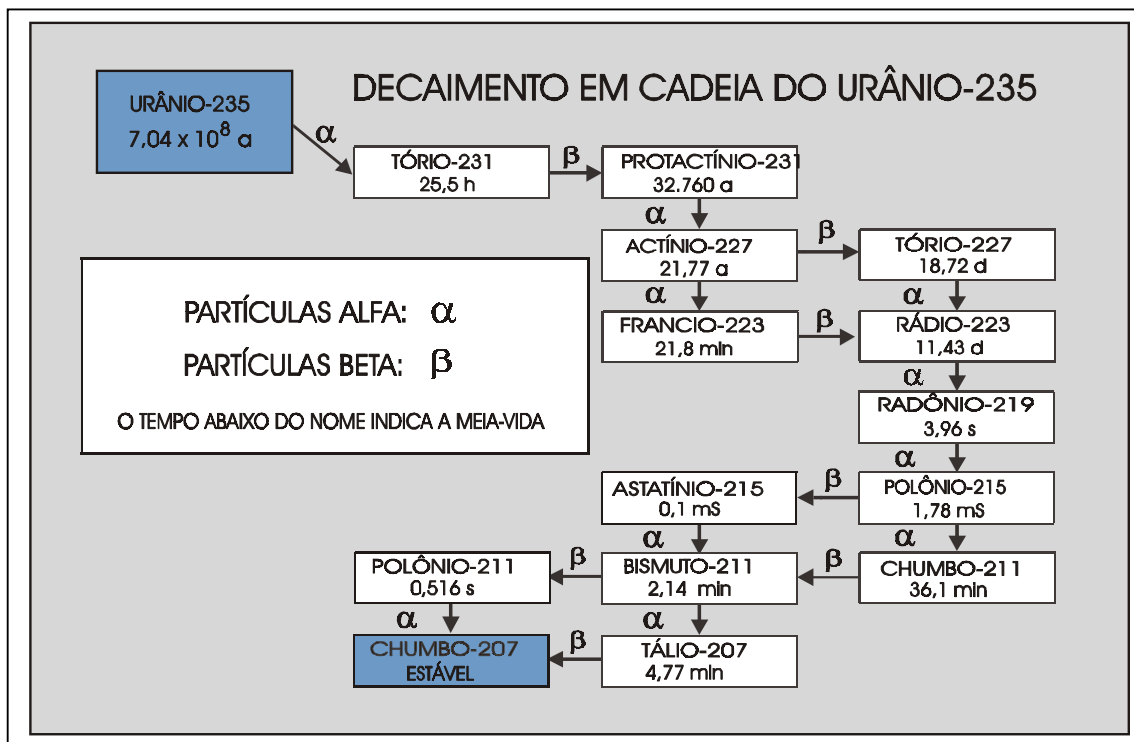


Figura 3 Série radioativa do ^{235}U

A exposição do ser humano aos radionuclídeos naturais é inevitável, pois eles se encontram distribuídos em vários compartimentos tais como: crosta terrestre, solo superficial, ar, alimentos e água. A exposição externa se deve à absorção de raios gama emitidos por radionuclídeos presentes em solos e rochas, enquanto a exposição interna se deve à ingestão ou inalação de radionuclídeos, que se incorporam aos órgãos ou tecidos. A irradiação de órgãos e tecidos específicos depende da distribuição interna dos radionuclídeos, do tempo de residência em um determinado compartimento e de propriedades específicas da radiação emitida (LINSALATA, 1994). Na maioria dos casos, a cadeia alimentar, incluindo a água, é a principal fonte de radionuclídeos para o homem e também para os animais.

A concentração de radionuclídeos na água é bastante variável, sendo mais elevada para águas subterrâneas (HESS et al., 1985). Como geralmente a água de abastecimento público vem de reservatórios superficiais, é de se esperar que o consumo dessas águas contribua com uma pequena percentagem para a ingestão desses radionuclídeos pelo homem. Existem locais,

entretanto, em que a água potável vem de poços subterrâneos muitas vezes próximos a depósitos de minerais contendo urânio e seus descendentes, tais como na região fosfática de Pernambuco. Quando isso acontece, faz-se necessário quantificar a presença dos diferentes radionuclídeos presentes na água (SILVA, 1995; LIMA, 1996; VALENTIM et al., 1997), para assim se avaliar o aumento na dose recebida pelo homem e animais que a ingerem.

Uma série de fatores altera o movimento e a concentração dos radionuclídeos nos vários compartimentos do ecossistema, principalmente as características físico-químicas dos próprios elementos. Os radioisótopos de uma mesma espécie química apresentam meias-vidas e esquemas de decaimento diferentes. Essas diferenças implicam em um comportamento ambiental diferente para cada radioisótopo ao longo do tempo. Entretanto, alguns grupos de radionuclídeos podem apresentar um comportamento ecológico similar devido às suas propriedades químicas. Cada elemento da mesma coluna na tabela periódica apresenta propriedades químicas semelhantes.

2.2 Radionuclídeos em Estudo: ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th

O chumbo faz parte do grupo dos metais pesados junto com Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Zr, Tc, Ru e Po, dentre outros. O grupo dos metais pesados apresenta uma química complexa e variada e um comportamento específico para cada elemento. O mais importante dos radioisótopos do chumbo é o ^{210}Pb , que resulta da série de decaimento do ^{238}U e tem uma meia-vida de 22,3 anos. O ^{210}Pb está entre os radionuclídeos naturais mais radiotóxicos que ocorrem na água potável. A Agência Americana para Proteção ao Meio Ambiente (United States Environmental Protection Agency – USEPA) estabelece que a concentração de ^{210}Pb

em efluentes líquidos deve ser menor que $3,7 \text{ Bq L}^{-1}$ ($1 \times 10^{-7} \text{ } \mu\text{Ci mL}^{-1}$) para liberação em ambientes não controlados. Enquanto isto, o valor tanto para o ^{226}Ra como para o ^{228}Ra é $22,2 \text{ Bq L}^{-1}$ ($6 \times 10^{-7} \text{ } \mu\text{Ci mL}^{-1}$) (CFR, 1995). O ^{210}Pb é usado intensamente na datação de sedimentos, camadas de gelo e de depósitos de turfa (AL-MASRI et al., 1997). É também usado como traçador para alguns estudos ambientais. O ^{210}Pb é um descendente de meia-vida longa do gás natural ^{222}Rn . A principal fonte de ^{210}Pb no ambiente é a liberação do gás ^{222}Rn do solo para a atmosfera. Este radionuclídeo se deposita no solo junto com partículas atmosféricas pelo arraste da chuva. É também introduzido no ambiente pela queima de combustíveis fósseis, uso de fertilizantes fosfatados e de chumbo tetraetílico nos motores de carros (PIETRZAK-FLIS et al., 1997). O ^{210}Pb entra no corpo humano principalmente pela alimentação e em menores proporções pela inalação. Pode também ser inalado com a fumaça do cigarro em quantidades significativas (KARALI et al., 1996; PAPASTEFANOU, 2001). Devido à sua radiotoxidez, seu elevado tempo de meia-vida e por estar amplamente difundido na natureza, faz-se necessário a determinação do ^{210}Pb em análises ambientais.

O rádio faz parte do grupo dos metais alcalinos terrosos (Ca, Sr, Ba, Ra). Os elementos deste grupo apresentam estado de oxidação $2+$, são altamente reativos e raramente se encontram no estado livre. Formam sais de carbonato, sulfato e cloreto.

O ^{226}Ra , produto de decaimento do ^{238}U , é emissor alfa com uma meia-vida de 1600 anos. É um dos radionuclídeos biologicamente mais importantes da série do ^{238}U , devido à sua longa meia-vida, ao seu decaimento alfa de $4,78 \text{ MeV}$ e à sua similaridade com o cálcio, pois é um metal alcalino terroso (KUO et al., 1997). Nas regiões próximas a minas de urânio, o ^{226}Ra pode ser encontrado nos resíduos da mineração, como pode também ser liberado para o meio ambiente por ação dos ventos ou da água (CLULOW e PYLE, 1997). No corpo humano, o ^{226}Ra se comporta quimicamente e fisiologicamente como o cálcio e tende a se depositar nos ossos e dentes. Nos ossos, o decaimento do ^{226}Ra causa dano biológico devido à

ionização do tecido pela absorção de energia associada ao decaimento alfa (WHICKER e SCHULTZ, 1982). Devido à sua importância biológica, é de interesse geral o estudo de seu movimento através dos diferentes compartimentos do meio ambiente.

O ^{228}Ra , produto do decaimento do ^{232}Th , é um emissor beta e gama com uma meia-vida de 5,75 anos. Do mesmo modo que o ^{226}Ra , é bastante lábil no meio ambiente e devido à sua similaridade química com o cálcio tende a se concentrar nos ossos, contribuindo assim para a dose de radiação no homem. Do ponto de vista radiológico, o radionuclídeo de meia-vida longa ^{226}Ra é o principal elemento da série do ^{238}U . O ^{228}Ra , por outro lado, pode também ser bastante tóxico do ponto de vista radiológico (STEBBINGS, 1998).

O rádio é um elemento traço em muitos fertilizantes fosfatados. Os fertilizantes à base de fosfato de amônio são comuns e podem conter em média 185 mBq g⁻¹ de rádio (USEPA, 1975). Ao ser aplicado nas terras usadas para agricultura, o rádio, devido à sua solubilidade, pode contaminar as águas superficiais e subterrâneas (por infiltração). Esta é uma grande preocupação para os sistemas de abastecimento público. Durante os últimos anos, a avaliação dos riscos decorrentes da ingestão de radionuclídeos presentes na água potável tornou-se um dos tópicos mais importantes para os cientistas que estudam a radioatividade ambiental. O rádio, com propriedades químicas similares ao cálcio é uma das principais fontes de radioatividade na água e nos alimentos (KUO et al., 1997). O rádio forma compostos solúveis e pode, desta maneira, contaminar os aquíferos subterrâneos.

O nível máximo de contaminação por rádio em água de abastecimento nos Estados Unidos foi definido pela USEPA como 185 mBq L⁻¹. Para o ^{226}Ra apenas, este valor corresponde a 110 mBq L⁻¹ (USEPA, 2000). A longa meia-vida do ^{226}Ra assegura sua presença no aquífero. Já o ^{228}Ra , que faz parte da série do ^{232}Th , é controlado pela baixa solubilidade do tório. A curta meia-vida do ^{228}Ra impede o seu transporte até longas distâncias (SIDLE et al., 2001).

O tório aparece com seis isótopos nas três séries de decaimento: ^{234}Th , ^{232}Th , ^{231}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{227}Th . Este elemento tem número atômico 90 e, como seu único estado de oxidação é +4, é bastante insolúvel. Ele não se dissolve facilmente nos ácidos mais comuns, exceto em ácido clorídrico. Sua mobilidade é restrita, podendo seu transporte em correntes de água ocorrer pelo movimento de partículas de matéria às quais o tório é adsorvido (COWART e BURNET, 1994).

O ^{228}Th pode se concentrar em borras e incrustações geradas na extração e produção de petróleo (MATTA et al., 2002; SAVONENKOV et al., 1997), apresentando concentrações de até 360 kBq kg^{-1} (STEINHAUSLER et al., 2000). Ele tem uma meia-vida de 1,9 anos e é o quarto elemento da série do ^{232}Th , sendo descendente direto do ^{228}Ra . O risco de contaminação interna aparece devido ao ^{228}Th e seus descendentes: ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{216}Po , ^{212}Bi , e ^{212}Po (TESTA et al., 1994).

A idade de amostras de incrustações contendo barita pode ser obtida pela medida da abundância de ^{228}Th em relação ao ^{228}Ra (ZIELINSKI et al., 2001). A razão $^{228}\text{Th} / ^{228}\text{Ra}$ pode ser utilizada também para datação de plantas, porque suas meias-vidas são comparáveis ao tempo de crescimento das plantas em geral (KOBASHI e TOMINAGA, 1985).

2.3 Considerações Sobre a Extração e o Processamento de Petróleo e Gás Natural

Petróleo é um óleo mineral natural, constituído por vários hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos. É uma substância combustível negra e viscosa, líquida a temperaturas e pressões normais. Acredita-se que sua origem deve-se à decomposição de substâncias orgânicas pela ação de microorganismos anaeróbicos. Outra teoria sugere que a água também

tem um papel na formação do petróleo. Observou-se uma interação natural da água com a matéria orgânica na fase de maturação e a partir daí foi suposto que a interação da água com a matéria orgânica na sub-superfície pode ser utilizada para dar uma melhor explicação sobre a formação do petróleo (LEWAN, 1997).

O petróleo contém hidrocarbonetos em seus diferentes estados, que variam da simples molécula de metano, a moléculas com alto peso molecular. A maioria dessas moléculas é composta de carbono e hidrogênio, mas existe uma pequena porcentagem de enxofre orgânico e traços de nitrogênio orgânico. Os diferentes componentes do petróleo são usualmente agrupados em frações, dependendo de suas propriedades físico-químicas. As principais frações são as parafinas, os cicloalcanos, os aromáticos e uma fração asfáltica ou polar.

Petróleo, ou óleo cru é uma mistura complexa de compostos orgânicos e com um alto conteúdo de energia. Ele se origina do betume (forma pastosa de petróleo que ocorre na superfície do solo) das rochas-mãe, que determina as diferenças na sua composição básica. O petróleo é muito susceptível a alterações causadas por diferentes fatores e sofre mudanças consideráveis na composição durante a migração primária (RITTER, 2003). Somente uma pequena quantidade do betume total disperso é mobilizado e transferido para rochas-matriz e ainda uma menor quantidade é acumulada nos reservatórios.

A comparação entre o betume presente nas rochas-mãe e o óleo no reservatório mostra que a drenagem é seletiva: as moléculas mais pesadas e polares, como o asfaleno, são fortemente adsorvidas na rocha-mãe e dificilmente são expelidas para o reservatório. Conseqüentemente, a composição do petróleo está na dependência da capacidade de adsorção destes compostos, ou seja, os hidrocarbonetos saturados menos polares são mais freqüentes, seguidos pelos compostos aromáticos e benzotiofenos, e os menos abundantes são as resinas mais polares e facilmente absorvidas e os asfalenos menos solúveis. Mesmo considerando-se

os n-alcanos, as moléculas mais leves parecem ser mais favorecidas do que as pesadas (ROSATO, 1997).

Alguns compostos do petróleo são facilmente evaporados ou biodegradados, mas outros persistem sem mudanças na natureza. A biodegradação completa resulta em dióxido de carbono e água. Como o petróleo é composto de hidrocarbonetos desde o metano até moléculas de alto peso molecular, cada fração tem seu grau de biodegradação, variando com seu peso molecular (ROSATO, 1997).

A maior parte do petróleo extraído é utilizada para geração de energia em centrais energéticas ou como combustível para meios de transporte ou fornos industriais. Outra parte é usada como matéria prima da indústria petroquímica. Entre os principais produtos do petróleo estão: solventes, óleos combustíveis, gasolina, óleo diesel, querosene, gasolina de aviação, lubrificantes, asfalto, plásticos, entre outros (CARVALHO, 1997).

A extração de petróleo pode ser feita tanto em terra firme, como em plataformas de petróleo que operam na plataforma continental. Os últimos são chamados de campos de produção “offshore”, enquanto que em terra firme eles são denominados de campos de produção “onshore”. Pode-se extrair o petróleo pela simples introdução de tubos na crosta terrestre até alcançar a camada que contém o óleo cru. A técnica mais utilizada para extrair petróleo de poços é pela perfuração rotatória com o uso de tubos cilíndricos acoplados a um dispositivo que faz o tubo entrar em rápida rotação.

Dependendo da pressão no interior do reservatório, pode ser necessário forçar a saída do óleo. Isto pode ser feito pela injeção de água, ou como tem sido feito nos últimos anos, pela injeção de CO₂. Os campos de petróleo mais antigos e que vêm sendo explorados há muitos anos, são chamados de “campos maduros”. Nestes campos, o petróleo já não jorra de forma espontânea. Os campos maduros podem ainda ser úteis para extração de petróleo, precisando apenas de uma força externa para que o petróleo seja extraído (SILVA, 1998).

Após a extração, o petróleo é enviado para os separadores, onde o óleo cru é separado do gás e da água. O gás segue através de dutos para diferentes locais onde é empregado como combustível ou para posterior tratamento. Já o petróleo é conduzido em oleodutos até tanques de armazenamento de onde é retirado e bombeado para seu destino (MATTA, 2001).

Segue-se então o tratamento do petróleo. Ele é refinado levando-se em conta as diferenças de volatilidade dos diversos compostos. Por ebulição, os produtos mais voláteis são separados em primeiro lugar, nessa ordem: gases, gasolinas, querosenes, petróleo diesel e óleos combustíveis e finalmente os asfaltos (CARVALHO, 1997).

Outro processo a que se submete o petróleo é o “cracking”. Neste processo as ligações das moléculas maiores são rompidas e formam-se então moléculas bem menores aumentando assim o rendimento (CARVALHO, 1997).

O gás natural é um produto importante da extração do petróleo. Ele é uma mistura gasosa com predominância do metano. Existem na natureza muitas fontes de gás natural, sendo que a maior parte está localizada nas regiões petrolíferas. Por compressão, a fração gasosa do petróleo se desdobra em duas: o gás natural constituído de metano e etano (CH_4 e C_2H_6), e o gás liquefeito de petróleo (GLP), constituído de propano e butano (C_3H_8 e C_4H_{10}). O gás natural e o GLP têm ampla aplicação como gás combustível (CARVALHO, 1997).

2.4 Presença de Radionuclídeos Naturais na Indústria de Petróleo

Os radionuclídeos naturais, incluindo ^{238}U e ^{232}Th e seus descendentes, encontrados em depósitos geológicos podem ser trazidos para a superfície quando da exploração do óleo cru. No espaço intersticial das rochas, além de óleo ou gás, água também

está presente em concentrações diversas. Quando o petróleo é extraído, a água o acompanha na forma de uma emulsão água-óleo (HEATON e LAMBLEY, 1995).

Quando a emulsão água-óleo escoar através de dutos, bombas e tubulações os radionuclídeos dissolvidos na água podem precipitar formando depósitos radioativos nas superfícies internas dos condutos. Estes depósitos se acumulam também no fundo de tanques de armazenamento ou de tanques de filtração. De modo geral, materiais radioativos naturais encontrados na crosta terrestre tendem a se concentrar nas incrustações. Esses materiais são classificados como TENORM (WILSON e SCOTT, 1992). Nas incrustações, pode-se encontrar urânio, tório, rádio e outros produtos do decaimento das séries do ^{238}U e do ^{232}Th (GRAY, 1993). Na indústria de petróleo, os TENORM podem ocorrer na forma de lamas ou na forma de incrustações facilmente removíveis ou até incrustações muito duras e insolúveis em ácido e de difícil remoção (MATTA et al., 2001).

A água extraída junto com o petróleo é chamada de água de produção e consiste de água da formação, que é a água presente no reservatório, e da água injetada na extração do petróleo. Níveis elevados de ^{226}Ra e ^{228}Ra podem estar presentes na água de formação em todas as bacias de petróleo. Quando da extração de óleo, o rádio é liberado junto com a água de produção ou precipitado junto com incrustações radioativas em dutos e tanques de separação (GODOY e VEGUERIA, 1998). O rádio trazido à superfície junto com o óleo e a água produzida, co-precipita com bário na forma de compostos complexos de sulfatos, carbonatos e silicatos, encontrados em incrustações nos dutos que transportam o petróleo e na borra que surge no processamento do petróleo. Estes depósitos de radionuclídeos naturais são muito estáveis e insolúveis, mas não são termodinamicamente estáveis em condições redutoras, permitindo que parte do rádio seja liberado para o meio ambiente (RAJARETNAM e SPITZ, 2000).

Concentrações de ^{226}Ra de até 1.000 kBq kg⁻¹ e valores um pouco menores para o ^{228}Ra foram encontradas em incrustações de tubos que transportavam petróleo (PASCHOA, 1997). O elemento radioativo dominante é o ^{226}Ra , enquanto que o ^{228}Ra é menos abundante e tem curta meia-vida (WILSON e SCOTT, 1992). O rádio tem papel fundamental na formação de atividade nas incrustações radioativas, onde ele é incorporado ao precipitar com sais de bário, estrôncio e cálcio (TESTA et al., 1994). Nos depósitos radioativos pode-se também encontrar o ^{210}Pb (BJORNSTAD e RAMSOY, 1999; SCHMIDT, 1998). Segundo Savonenkov e colaboradores (1997), as incrustações que surgem nas paredes internas dos dutos são rejeitos emissores alfa de baixos níveis. ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th são os que mais contribuem para a atividade total. A quantidade de ^{226}Ra em amostras de incrustações analisadas por aqueles pesquisadores variou de 43 a 54 kBq kg⁻¹).

As concentrações de rádio em borras e incrustações podem ser bastante variáveis. De modo geral, pode-se encontrar concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra em incrustações, variando entre 10 e 1.000 kBq kg⁻¹ (GODOY, 1996). Nos Estados Unidos, as concentrações de rádio total em borras e incrustações podem chegar a alguns milhares de kBq kg⁻¹. No entanto, apenas uma percentagem pequena (menos que 1 % do total) das borras e incrustações apresenta valores de rádio total superiores a 15.000 kBq kg⁻¹, ou cerca de 400.000 pCi g⁻¹ (USEPA, 1993). Por comparação, verifica-se que estes são valores bastante altos: a maioria de solos e rochas contém aproximadamente 18,5 a 185 kBq kg⁻¹ (0,5 – 5 pCi g⁻¹) de rádio total. Enquanto isso, um mineral de urânio contendo 1% em peso de urânio tem aproximadamente 122 kBq kg⁻¹ (3.300 pCi g⁻¹) de ^{226}Ra (ZIELINSKY e OTTON, 1999).

Radônio é outro radionuclídeo que aparece na indústria do petróleo. O ^{222}Rn é produzido pelo decaimento do ^{226}Ra e, sendo um gás inerte, é livre para migrar sem que seja removido por uma reação química. Ele escapa por difusão do solo para a água subterrânea e pode chegar à superfície e ser inalado. Na indústria de petróleo, o radônio está associado à

produção de gás, pois seu ponto de ebulição se encontra entre os do etano e do propano. Desde que esteja confinado e controlado dentro de vasos, equipamentos e tubulações, o radônio não será um risco à saúde para trabalhadores e membros do público (GRAY, 1993; PASCHOA, 2003).

Embora o radônio não seja particularmente perigoso, seus produtos de decaimento podem ser nocivos à saúde. O decaimento do ^{222}Rn produz uma série de radionuclídeos de meia-vida curta, e acarreta, na sequência, a produção de ^{210}Pb , ^{210}Bi e ^{210}Po , antes de decair para o ^{206}Pb que é estável. Como a meia-vida do ^{210}Pb é de 22,3 anos, as concentrações de bismuto e polônio radioativos irão aumentar por um período de mais de cem anos. Os produtos de decaimento do ^{222}Rn de meia-vida longa, tais como o ^{210}Pb e o ^{210}Po , podem causar contaminação no meio ambiente onde se encontram (PIETRZAK-FLIS et al., 1997). Esses isótopos radioativos de longa meia-vida podem causar problemas para a indústria, principalmente para os trabalhadores que podem estar expostos a esses radionuclídeos (GRAY, 1993).

Precipitados de ^{210}Pb ocorrem principalmente nas instalações de produção de gás natural. A precipitação de chumbo nas instalações de gás natural pode causar sérios problemas; entretanto, pouca atenção tem sido dada à ocorrência de chumbo nessas instalações (SCHMIDT, 1998). Schmidt (1998) determinou a concentração de ^{226}Ra e ^{210}Pb em precipitados formados nas linhas de gás natural de seis diferentes instalações de produção de gás natural do petróleo. Os precipitados de chumbo apresentaram concentração em atividade do ^{210}Pb , de até $1.590 \pm 20 \text{ kBq kg}^{-1}$. Enquanto isso, os precipitados que continham barita concentração em atividade para o ^{226}Ra e ^{210}Pb , sendo que a concentração em atividade para o ^{226}Ra chegou até $2.850 \text{ kBq kg}^{-1}$.

A Tabela 1 mostra valores para a concentração de atividade de radionuclídeos em borras e incrustações geradas nas atividades de extração e produção de petróleo (E&P) em

diferentes partes no mundo. As concentrações são apresentadas em termos de valores individuais, para os isótopos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb .

Tabela 1 Concentrações em atividade de diversos radionuclídeos naturais em rejeitos da indústria de petróleo

Referência	Material (País)	^{226}Ra	^{228}Ra (kBq kg ⁻¹)	^{228}Th	^{210}Pb
Matta et al., 2001	Incrustações (Brasil)	< 48	< 42	-	-
Matta et al., 2001	Borras (Brasil)	< 340	< 286	-	-
Testa et al., 1993	Incrustações (Itália)	< 0,0027 ¹ - 2,890	-	-	-
Testa et al., 1993	Borras (Tunísia)	0,066 - 0,453	-	-	-
Steinhäusler et al., 2000	Incrustações (Diversos)	< 1.000	< 360	< 360	< 72
Al-Masri e Suman, 2003	Incrustações (Síria)	147 - 1.050	43 - 181	-	< 12 - 174 ¹
Al-Masri e Suman, 2003	Borras (Síria)	0,47 - 1	0,36 - 0,66	-	-
Godoy e Cruz, 2003	Incrustações (Brasil)	19,1 – 323	4,21 – 235	-	-
Godoy e Cruz, 2003	Borras (Brasil)	0,36 – 367	0,25 – 343	-	-
Hamlat et al., 2001	Incrustações (Argélia)	1,0 – 950,0	-	-	-
Heaton e Lambley, 1995	Incrustações (Tunísia)	4,3 - 658	-	-	< 3,9 – 12
Heaton e Lambley, 1995	Borras (Argélia)	0,069 – 0,39	-	-	-
Lysebo et al., 1996	Incrustações (Noruega)	0,3 - 32,3	0,3 – 33,5	-	-
Lysebo et al., 1996	Borras (Noruega)	0,1 – 4,7	0,1 – 4,6	-	-
Schmidt, 1998	Incrustações (Nova Zelândia)	0,09 - 2.200	-	-	50 – 1.590 ¹
Zielinski et al, 2001	Incrustações (E.U.A)	18,8 - 4.887	1,8 - 189,8	-	-

¹ Incrustações encontradas em linhas de produção de gás.

Parâmetros físicos relacionados à água, tais como pressão, temperatura, pH e salinidade têm forte influência na formação de incrustações. A produção de óleo em suas

diversas etapas modifica as condições do processo pela alteração de pH, redução de pressão e pelo borbulhamento de gases. Mudanças na temperatura, pressão e regime de fluxo favorecem a deposição de radionuclídeos em borras, material arenoso e incrustações. Os radionuclídeos que normalmente se depositam nestes materiais são ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb (MATTA et al., 2001; GODOY, 1996; VEGUERIA et al., 2002a).

Pode-se dizer que o aparecimento de incrustações depende da salinidade da água de formação. A água de formação tem níveis altos de sais de cloro ou de sulfato, gás carbônico e elementos alcalino terrosos como cálcio, bário e rádio (HAMLAT et al., 2001).

Em campos “offshore” é prática comum a injeção de água do mar tratada a fim de manter a pressão para extração do petróleo. A água do mar é normalmente menos salina que a água de formação e é rica em íons sulfato, os quais, quando em contato com íons de bário, rádio e estrôncio da água de formação formam precipitados de baixa solubilidade. Quando a água é injetada nos poços (principalmente a água do mar) formam-se precipitados de CaCO_3 e BaSO_4 , e estes co-precipitam o rádio. Parte do rádio fica nas incrustações e parte é liberada nos efluentes líquidos das unidades de separação água-óleo. Valores típicos para a concentração de ^{226}Ra na água de formação são de 0,3 até 14,8 Bq L^{-1} (HAMLAT et al., 2001).

De acordo com Testa e colaboradores (1994), a deposição de incrustações está relacionada ao tipo de tubos, à rugosidade da superfície dos dutos e é controlada por fenômenos de dinâmica dos fluidos e pela cinética de cristalização. A consistência dessas incrustações é variável: elas podem ser finas e duras, espessas e macias ou lamacentas. A água reinjetada nos reservatórios para manter a pressão de produção de petróleo durante a exploração, parece ser a causa principal para a formação de incrustações (TESTA et al., 1994). A Tabela 2 apresenta as concentrações de radionuclídeos na água produzida de algumas instalações de petróleo de vários países.

Tabela 2 Concentrações em atividade de diversos radionuclídeos naturais na água produzida em indústrias de petróleo

Referência	País	Radionuclídeos analisados	Concentração
Al-Masri e Suman, 2003	Síria	^{226}Ra	50,8 - 60,3 Bq L ⁻¹
USEPA, 2003	Estados Unidos	Diversos radionuclídeos	0,0037 – 333 Bq L ⁻¹
Hamlat et al., 2001	Argélia	^{226}Ra	5,1 - 14,8 Bq L ⁻¹
Lysebo et al., 1996	Noruega	^{226}Ra	0,7 – 10,4 Bq L ⁻¹
		^{228}Ra	0,3 – 10,0 Bq L ⁻¹
Steinhäusler et al., 2000	Diversos	^{226}Ra	7,6 – 286 Bq L ⁻¹
Testa et al., 1993	Itália e Congo	^{226}Ra	0,06 – 5,1 Bq kg ⁻¹
Vegueria et al., 2002a	Brasil	^{226}Ra	0,012 – 6,0 Bq L ⁻¹
		^{228}Ra	< 0,05 – 12,0 Bq L ⁻¹

Segundo Savonenkov e colaboradores (1997), os níveis de radiação na indústria de extração de óleo dependem dos principais fatores mencionados abaixo:

- atividade, ou seja, quantidade de radionuclídeos no óleo cru e na água de formação;
- composição química da água de formação e conteúdo em água do óleo cru, o que determina a atividade de depósitos nos equipamentos;
- formação de depósitos pouco solúveis na superfície de dutos, vasos, válvulas, bombas e outros equipamentos;
- procedimentos usados na extração do óleo cru e também no trabalho de desmonte e reparo, que levam à contaminação do meio ambiente;
- medidas insuficientes para utilização da água de formação, remoção de depósitos radioativos de equipamentos, manuseio de rejeitos radioativos, equipamentos contaminados, solo e água.

2.5 Riscos à Saúde dos Trabalhadores na Indústria do Petróleo

Geralmente os riscos à saúde da população decorrentes da exposição à radiação natural não são significativos. Entretanto, em processos industriais em que se trabalha com grande quantidade de material, quantidades significativas de material radioativo de ocorrência natural podem se concentrar em diferentes pontos do processo, no produto final e nos rejeitos, aumentando então os riscos radiológicos.

Na indústria de petróleo, o problema gerado por essa exposição ainda não foi devidamente equacionado. Medidas realizadas “in loco”, utilizando-se detetores portáteis, indicam que em grande parte dos casos, a dose devido à radiação gama não representa riscos adicionais significativos aos trabalhadores (TESTA et al., 1993), a não ser quando os radionuclídeos se apresentam em altas concentrações (TESTA et al., 1994; MATTA et al., 2001). Os radionuclídeos mais comuns são ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{210}Pb , e a atividade desses radionuclídeos pode atingir valores bastante altos, fazendo-se necessário um controle adequado desses materiais, identificando-se as áreas e tarefas onde pode ocorrer a exposição (MATTA et al., 2001).

As incrustações radioativas podem apresentar riscos radiológicos para o trabalhador devido tanto à radiação gama como à contaminação interna. A radiação gama pode ser particularmente perigosa para os trabalhadores que permanecem por muito tempo em certas áreas da planta onde os níveis de atividade são altos. Existem também situações em que a concentração é baixa e não compromete a saúde de trabalhadores, se eles passam apenas poucas horas por dia nessas plantas (TESTA et al., 1994).

O risco devido à contaminação interna aparece especialmente durante as operações de manutenção da planta tais como substituição de válvulas e dutos e durante a remoção

mecânica e deposição das incrustações. Nestas operações é produzido um pó fino que pode ser inalado ou ingerido pelos trabalhadores (TESTA et al., 1994). O ^{226}Ra , por ser um emissor alfa, pode causar danos à saúde dos trabalhadores devido à inalação e ingestão de poeira radioativa gerada durante as operações de limpeza de dutos e equipamentos. As partículas alfa emitidas por estes materiais depositam toda sua energia em um pequeno volume, resultando em uma dose significativa no tecido irradiado. Precauções especiais, tais como uso de máscaras e sistemas de ventilação, devem ser tomadas quando da remoção de incrustações com alta concentração de ^{226}Ra (WILSON e SCOTT, 1992).

No caso de manutenção de rotina de plantas que apresentam incrustações, cuidados devem ser tomados a fim de reduzir o máximo possível os riscos de contaminação para os trabalhadores e o meio ambiente. Se as incrustações forem ricas em carbonatos, deve-se apenas lavar os dutos com ácido clorídrico. No caso de sulfatos, a remoção deve ser mecânica e em presença de água. Os trabalhadores devem usar respiradores e uniforme anticontaminação (TESTA et al., 1994).

As normas e regras que lidam especificamente com TENORM são bastante limitadas. No Brasil, não existem normas direcionadas a este problema. Nos Estados Unidos, alguns Estados têm sua legislação específica, enquanto outros nem mesmo a têm (SMITH e BLUNT, 1995). Na Europa, a Comissão Européia (EC – European Commission) adotou o limite de 1 mSv ano^{-1} como referência para intervenção para atividades com TENORM. Além do mais, estabeleceu que a concentração em atividade de NORM em resíduos da indústria não nuclear não deveria exceder 500 kBq kg^{-1} (IAEA, 1996; PASCHOA, 2003).

Para equipamentos usados da indústria de petróleo, a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) recomenda o limite de 296 Bq kg^{-1} (8 pCi g^{-1}) para metais contaminados com ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb . Acima desse limite, os metais não podem ser enviados para reprocessamento ou descartados no meio ambiente (SMITH et al., 1996).

Cuidados devem ser tomados para minimizar a dose recebida por trabalhadores e pela população que vive em áreas cujo solo apresenta contaminação por TENORM, e que consome água e alimentos produzidos no local (SMITH et al., 1996). Neste sentido, foi realizada nos Estados Unidos uma simulação para estimar a dose recebida por indivíduos que vivem em tais áreas. Para o cálculo, supôs-se que o solo teria sido contaminado por concentrações de até 1.110 Bq kg^{-1} (30 pCi g^{-1}) de rádio, que é o limite máximo estabelecido por alguns estados americanos. A dose adicional anual por radiação, admitindo-se os três caminhos de incorporação (exposição externa, ingestão e inalação) foi equivalente à dose média anual devido à radiação de fundo para a população americana de modo geral (ZIELINSKI e OTTON, 1999).

Não existem limites, a nível federal, para concentrações de rádio nos regulamentos propostos para regeneração de solos contaminados por resíduos de petróleo nos Estados Unidos. Em geral, os regulamentos propostos por estados americanos sugerem uma concentração inferior a 185 Bq kg^{-1} (5 pCi g^{-1}) nos primeiros 15 cm de solo e uma média de menos de 555 Bq kg^{-1} (15 pCi g^{-1}) para os próximos 15 cm de profundidade. Alguns estados, entretanto, consideram aceitável até 1.110 Bq kg^{-1} (30 pCi/g) de rádio para os primeiros 15 cm de solo (ZIELINSKY e OTTON, 1999). Para solos contaminados por resíduos de mineração de urânio, a legislação federal americana (Code of Federal Regulations, 40CFR192) propõe uma concentração máxima para rádio de 185 Bq kg^{-1} (5 pCi g^{-1}). Enquanto isso, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) sugeriu que solos contaminados por TENORM vindos da indústria de petróleo devem ser descontaminados até que a concentração de rádio atinja 185 Bq kg^{-1} (5 pCi g^{-1}) ou menos, concordando com a legislação federal para resíduos da mineração de urânio (USEPA, 1993).

2.6 Deposição de Resíduos Radioativos Oriundos da Indústria de Petróleo

O acúmulo de rejeitos contendo TENORM é um problema operacional crescente para as companhias produtoras de petróleo, uma vez que grandes quantidades de rejeitos contendo TENORM são geradas na extração e produção de óleo e gás. Estima-se que a comunidade européia produza cerca de $1,4 \times 10^8$ toneladas de óleo e $2,3 \times 10^{11} \text{ m}^3$ de gás natural, gerando uma produção anual de 10.000 m^3 de rejeitos (VANDENHOVE, 2002).

Somente nos Estados Unidos, dez milhões de tambores estavam estocados em pátios de indústrias petrolíferas em 1997. A cada ano são produzidos 142.000 tambores e o custo anual da deposição está em mais de 200 milhões de dólares por ano, para os próximos 25 anos. Naquele país, os rejeitos são transferidos para depósitos centrais e no transporte ocorre aumento no risco de exposição para membros do público (CAPONE et al., 1997).

No Brasil, não existem ainda dados sobre o volume de rejeitos contendo TENORM gerados pela indústria de óleo e gás, mas estima-se que muitos milhares de metros cúbicos desses rejeitos, além de grande quantidade de dutos contaminados com incrustações radioativas tenham sido produzidos até o presente. Esses rejeitos foram descartados ou estão acumulados em pátios ou depósitos pertencentes a empresas que trabalham na E & P de petróleo (STEINHÄUSLER et al, 2000).

Entre as opções para resolver o problema de rejeitos gerados estão a remoção de incrustações, com posterior envio dos dutos para siderúrgicas para reciclagem e a deposição das incrustações contendo TENORM em locais designados pela autoridade reguladora. O problema é que não existe ainda um processo definido para a remoção de incrustações de dutos e equipamentos. A barita presente nas incrustações é um mineral bastante duro e insolúvel e a remoção de incrustações só pode ser feita por abrasão mecânica ou pelo uso de

produtos químicos especiais (TESTA et al., 1994; ROOD et al., 1998). O processo de remoção de incrustações é complicado pela necessidade de se minimizar a dose de radiação para os trabalhadores encarregados da limpeza e para o público em geral.

O descarte de rejeitos sólidos ou de água produzida contendo TENORM, quando feito de forma não controlada, pode causar a contaminação do solo ou de águas subterrâneas. Daí a necessidade de se encontrar alternativas de se descartar esses rejeitos sem riscos de contaminação para o homem e o meio ambiente.

A deposição de materiais contendo TENORM implica em cuidados especiais, uma vez que é necessário segregar o material a ser descartado para assim minimizar o volume de rejeitos a serem depositados. Por outro lado, o local de deposição de rejeitos deve ficar situado em região de baixa densidade demográfica o que aumenta o seu potencial para receber rejeitos com concentrações crescentes de rádio. Estes locais devem ser escolhidos de modo a reduzir as chances de contaminação do meio ambiente por material radioativo.

Existem várias alternativas para a deposição de rejeitos contendo TENORM. Atualmente, é prática comum em países desenvolvidos injetar os rejeitos no subsolo. Os rejeitos são triturados, moídos e a eles é adicionada certa quantidade de líquido (é comum o uso da própria água produzida) e a mistura formada é então injetada. Pequenas quantidades de rejeitos podem também ser colocadas em repositórios construídos especificamente para este fim, ou encapsuladas em suas próprias tubulações, ou em tambores e colocadas em poços abandonados que serão, ao término da operação, vedados com concreto. Rejeitos podem também ser espalhados em campos onde é permitida a sua deposição. Neste caso, antes da deposição o material radioativo é misturado com solo não radioativo para que a mistura resultante tenha baixos níveis de radioatividade (SMITH et al., 1996).

Algumas indústrias costumam armazenar provisoriamente esse material em seus próprios pátios (OMAR et al., 2004; STEINHÄUSLER et al., 2000), enquanto outras usam

locais comercialmente disponíveis para deposição de rejeitos. Entre as opções de deposição em locais permitidos estão os repositórios de rejeitos, poços de petróleo desativados, poços construídos especialmente para injeção de rejeitos, ou minas abandonadas (VEIL, 1998).

Na definição da opção para a deposição de rejeitos, a escolha deve recair sobre a técnica que apresente menor custo de operação e de manutenção e que, ao mesmo tempo, proporcione proteção adequada à saúde humana e ao meio ambiente. Em um estudo de Smith e colaboradores (1999), concluiu-se que a deposição de rejeitos contendo TENORM em campos destinados a rejeitos não radioativos seria a opção mais econômica disponível para a indústria de petróleo. Entretanto, o cálculo para os custos envolvidos na deposição de rejeitos depende de um grande número de fatores, tais como volume, concentração de rádio, exigência de análise dos rejeitos, entre outros, e esses custos são bastante variáveis, necessitando que a definição do custo da deposição seja realizada quase que caso a caso (SMITH et al., 1999).

A água produzida é o rejeito de maior volume da indústria de petróleo e gás. Em média, cerca de $1,25 \times 10^{15}$ L h⁻¹ de água são trazidos à superfície como resultado da produção de óleo (WILSON e SCOTT, 1992). Entretanto, exceto para as plataformas de petróleo que lançam a água produzida no mar, quase toda a água produzida é reinjetada nos poços, levando de volta para o subsolo todo o rádio presente na mesma. A quantidade de rádio na água produzida e que vai ser reinjetada não está especificada na regulamentação existente. Logo, o rádio que permanece em solução na água produzida não aparenta ser um grande problema, tanto no que toca ao gerenciamento de rejeitos, como à regulamentação de material radioativo (VEIL, 1998).

O Departamento de Energia dos Estados Unidos em convênio com uma empresa privada está estudando uma maneira de melhor lidar com os resíduos radioativos. Um sistema móvel de tratamento que dilui os radionuclídeos acumulados durante a produção de óleo e gás está sendo testado. Uma vez em solução, os radionuclídeos podem ser reinjetados em poços

com a ajuda da água salgada disponível na planta. Deste modo, evita-se o transporte de material radioativo (CAPONE et al., 1997). O principal radionuclídeo, o ^{226}Ra , é dissolvido em solução aquosa e reinjetado no poço original. O tratamento reduz a concentração de ^{226}Ra nos resíduos sólidos a níveis próximos da radiação de fundo.

2.7 Determinação de Radionuclídeos Naturais em Resíduos da Indústria de Petróleo

Na indústria de petróleo é necessário muitas vezes se determinar os pontos onde existe concentração elevada de radionuclídeos. A medida “in loco” desses radionuclídeos naturais é feita usando-se detetores portáteis tipo Geiger Müller ou câmara de ionização ou ainda sondas de cintilação para medir as taxas de exposição devido à presença de radionuclídeos emissores de radiação gama.

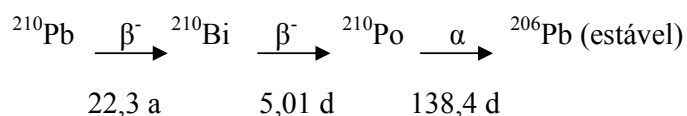
A taxa de exposição é devida a radionuclídeos emissores gama. O rádio e seus descendentes emitem radiação gama suficientemente energética para que possam ser detectados com facilidade se em altas concentrações. As altas energias emitidas por estes radionuclídeos permitem que inspeções sejam feitas com detetores Geiger Mueller ou detetores de cintilação, colocados externamente aos equipamentos. Outros radionuclídeos, tais como os formados pelo decaimento do radônio são mais difíceis de serem medidos. Assim, a identificação destes radionuclídeos deve ser efetuada por análise de laboratório.

Após inspeção no pátio da indústria petrolífera, as amostras de borras e de incrustações, além de amostras de água, são coletadas e levadas ao laboratório para quantificação do teor de radionuclídeos. A concentração de radionuclídeos naturais tanto em água de produção como em borras e incrustações pode ser feita por espectrometria gama ou

por determinações radioanalíticas. Deve-se avaliar qual o melhor método para cada radionuclídeo e situação.

2.7.1 Princípios da Determinação de ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th

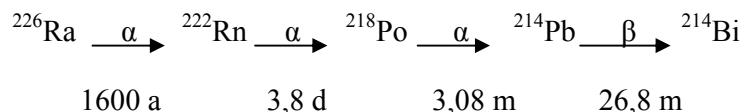
O ^{210}Pb é um dos elementos da série radioativa do ^{238}U (Figura 1). Parte desta série, a partir do ^{210}Pb se encontra representada abaixo:



A medida direta do ^{210}Pb é difícil de ser realizada, pois este nuclídeo emite raios gama e partículas beta com energias bastante baixas, 46,5 keV e 17 keV, respectivamente. Apesar disso, se detectores gama bastante sensíveis forem usados é possível fazer a medida gama direta para esse radionuclídeo (HEATON e LAMBLEY, 1995).

É comum se determinar o ^{210}Pb pela medida de seu descendente, o ^{210}Bi , que tem energia beta bem mais alta (1,15 MeV). Neste caso, deve-se esperar certo tempo para que haja equilíbrio radioativo entre o ^{210}Pb e o ^{210}Bi (cerca de um mês); se isto não ocorrer, deve-se aplicar um fator de correção para os cálculos de atividade. Pode-se também determinar o ^{210}Pb por espectrometria alfa, por meio do ^{210}Po depositado sobre um disco metálico. Existe, entretanto, uma desvantagem: o longo tempo de espera para a formação do ^{210}Po . Além do mais, este método envolve análises químicas demoradas e é economicamente menos viável (HEATON e LAMBLEY, 1995; HAM et al., 1997).

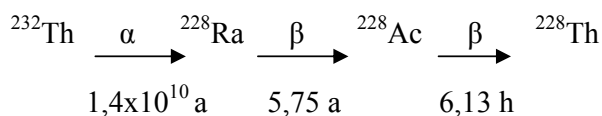
O ^{226}Ra é o sexto elemento da série do ^{238}U (Figura 1) e seu descendente direto é o ^{222}Rn :



A determinação do ${}^{226}\text{Ra}$ pode ser feita pela precipitação do rádio e posterior determinação alfa em contador proporcional. Neste caso, os diferentes isótopos (${}^{226}\text{Ra}$, ${}^{223}\text{Ra}$ e ${}^{224}\text{Ra}$) são distinguidos por meio de medidas em diferentes intervalos de tempo. Outra hipótese é a determinação do ${}^{226}\text{Ra}$ pelo seu produto de decaimento, que é o ${}^{222}\text{Rn}$. Como o ${}^{222}\text{Rn}$ é um gás ele pode ser separado da solução resultante da extração radioquímica do Ra pelo arraste com gás hélio ou ar comprimido envelhecido (sem radônio). O gás é transferido para uma célula com paredes internas revestidas com material fluorescente, chamada de célula de Lucas (LENZEN e NEUGEBAUER, 1996), a qual é colocada sobre um tubo fotomultiplicador para contagem.

A determinação do ${}^{226}\text{Ra}$ pode ser feita também e com boa precisão por espectrometria gama. Para isso mede-se o ${}^{226}\text{Ra}$ mediante seus descendentes diretos, ${}^{214}\text{Pb}$ ou ${}^{214}\text{Bi}$ (HEATON e LAMBLEY, 1995; SHAWKY et al., 2001) que emitem raios gama de 352 e 609 keV, respectivamente.

O ${}^{228}\text{Ra}$, por outro lado, é emissor beta e faz parte da série do ${}^{232}\text{Th}$ (Figura 2):



A emissão de partículas beta com energia máxima de apenas 50 keV dificulta que o ${}^{228}\text{Ra}$ seja medido diretamente. Sendo assim, o ${}^{228}\text{Ra}$ é determinado pelo seu descendente direto, o ${}^{228}\text{Ac}$, que tem energia beta máxima de 2,3 MeV. A medida pode ser feita também por espectrometria gama se a concentração for razoável, pois o ${}^{228}\text{Ac}$ emite gamas de energia considerável (339 e 911 keV).

O ${}^{228}\text{Th}$ também faz parte da série do ${}^{232}\text{Th}$ (Figura 2), sendo o quarto elemento da série e descendente do ${}^{228}\text{Ac}$. É um emissor alfa de energias 5,42 e 5,34 MeV, podendo ser

medido diretamente. Ele pode também ser medido por espectroscopia gama através de um de seus descendentes (^{208}Tl). Godoy e colaboradores (1994) desenvolveram um método sequencial de determinação de vários radionuclídeos naturais em que separaram o tório de outros radionuclídeos, primeiro usando uma coluna de TOPO e sílica gel, seguindo-se a adição de ácido e deposição do polônio em disco de cobre. O tório foi obtido na forma de precipitado e daí medido por espectrometria alfa. Existem também variações para esse método desenvolvidas por outros autores (TESTA et al., 1993).

2.7.2 Determinação Radioanalítica (Via úmida)

A determinação dos radionuclídeos naturais ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th pode ser realizada por via úmida, associada a medidas de radiação alfa e beta, a fim de quantificar os teores de radionuclídeos emissores destes tipos de radiação. Para isto, deve-se inicialmente proceder à abertura das amostras, seguindo-se as etapas normalmente utilizadas para contagem alfa e beta em amostras ambientais. As amostras de água não precisam de tratamento prévio.

A dificuldade em se trabalhar com incrustações por métodos químicos por via úmida vai desde a abertura da amostra (SAVONENKOV et al., 1997) até o grande número de etapas e reações químicas além do longo tempo para as análises. A abertura de amostras pode ser feita com a adição de carbonato de sódio e fusão em cadinhos de platina (GODOY e CRUZ, 2003). Outra alternativa é diferenciar as amostras de acordo com a quantidade de carbonato e sulfato presentes. Incrustações à base de sulfatos podem ser digeridas com NaOH seguido de tratamento com HCl e, após secagem da amostra, dissolução com HNO_3 2 M. Para as

incrustações à base de carbonatos pode-se apenas dissolver a amostra com HNO_3 (TESTA et al., 1993).

O manual de procedimentos analíticos do Instituto de Radioproteção e Dosimetria da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN/IRD) trás em detalhes a preparação de amostras ambientais antes das determinações radioanalíticas (CNEN, 1983). Em caso de águas límpidas, não poluídas, não é feito nenhum tratamento preliminar especial da amostra. A amostra de água é apenas acidificada na proporção de 2 mL de HCl para cada litro de água, como descrito na etapa de coleta de amostras. Separa-se então 1 L da água já acidificada, adiciona-se 1 mL do carreador de bário ($20 \text{ mg Ba}^{2+}/\text{mL}$) e 1 mL do carreador de chumbo ($20 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{mL}$). Procede-se então à determinação de radionuclídeos. Para o caso da água de produção é necessário filtrar as amostras de água antes de se proceder às determinações.

Para amostras ambientais, após dissolução com HNO_3 concentrado, deve-se recalcinar as amostras. Inicialmente deve-se separar 5 gramas de cinzas e levar-se à estufa a 100°C até peso constante. Adiciona-se carreador de bário, carreador de chumbo e HNO_3 concentrado e evapora-se até a secura. Recalcina-se o material a 450°C por 30 minutos, deixa-se esfriar e adiciona-se HNO_3 concentrado e leva-se à ebulição. Finalmente, adiciona-se água deionizada e filtra-se em papel Whatman-41 ($0,45 \mu\text{m}$) para bquer de 2 litros. A solução é então usada para determinação de radionuclídeos. Este tratamento visa obter os carreadores na mesma forma química dos radionuclídeos a serem analisados, além de uma cinza livre de carbono.

2.7.2.1 Determinação Simultânea de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra

A determinação simultânea de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra para amostras ambientais pode ser realizada de acordo com o manual de procedimentos do Departamento de Proteção Radiológica Ambiental do IRD (CNEN/IRD, 1983) modificado por Silva (1995).

De acordo com a metodologia usada no IRD o ^{210}Pb é determinado através do ^{210}Bi por medida do precipitado de $^{210}\text{PbCrO}_4$ em um sistema de detecção com cintilador plástico. Enquanto isso, o ^{226}Ra é determinado através do ^{222}Rn pela técnica de emanção. Já o ^{228}Ra é determinado através do ^{228}Ac por medida do precipitado de $\text{Ba}(^{228}\text{Ra})\text{SO}_4$ em um contador proporcional.

As determinações de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra são feitas para as amostras já tratadas. O rádio e o chumbo são precipitados na forma de sulfato e em seguida dissolvidos com tritriplex I (ácido nitrilo triacético). O pH é ajustado entre 4,5 e 5,0, ocorrendo então a reprecipitação. Reserva-se o sobrenadante para posterior determinação do chumbo. Dissolve-se o precipitado com EDTA e determina-se o ^{226}Ra pela técnica de emanção de ^{222}Rn usando-se a célula de Lucas. Após a determinação do ^{226}Ra , o rádio é reprecipitado em pH 4,5-5,0 e o ^{228}Ra é determinado no precipitado. A determinação do ^{228}Ra é feita indiretamente, pela medida da atividade do ^{228}Ac em detetor cintilador plástico (orgânico), sendo este o tipo de detetor usado por Silva (1995) para determinação do ^{210}Pb .

O chumbo do sobrenadante é tratado com sulfeto de sódio e o precipitado resultante é dissolvido com ácido nítrico concentrado. Adiciona-se acetato de amônio até pH entre 4,5 e 5,0. Em seguida, adiciona-se Na_2CrO_4 (cromato de sódio) e o precipitado resultante é filtrado e o ^{210}Pb determinado dez dias após a última precipitação. Esse método de determinação simultânea de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra é quadrimestralmente avaliado pelo IRD, que envia

amostras certificadas para intercomparação de resultados. O método de determinação simultânea de ^{210}Pb , ^{226}Ra e ^{228}Ra desenvolvido pelo IRD e modificado por SILVA (1995) é descrito em detalhe nas próximas seções.

2.7.2.2 Determinação do ^{210}Pb

Para a análise de cada amostra já tratada, toma-se inicialmente uma alíquota de 1 L e adiciona-se à mesma 5 mL de ácido cítrico para evitar a precipitação de Fe ou de Al que podem estar presentes na amostra. O pH é ajustado entre 4,5 e 5,0 com NH_4OH e a solução é levada à ebulição. Adiciona-se 50 mL de H_2SO_4 3M e deixa-se em repouso por 24 horas para que haja sedimentação do precipitado de PbSO_4 e BaSO_4 . O precipitado é transferido para tubos de centrifuga e após centrifugação é dissolvido com a adição de 15 mL de titriplex I, havendo a formação de complexos solúveis de Pb e Ba. Adiciona-se então 1 mL de H_2SO_4 1,8 N e corrige-se o pH entre 4,5 e 5,0; nesse ponto forma-se novamente o precipitado de BaSO_4 , mas o PbSO_4 não precipita, ficando na forma de complexo solúvel na solução. Após centrifugação, o precipitado de BaSO_4 é separado para determinação do ^{226}Ra e ao sobrenadante é adicionado 2 mL de Na_2S 1M, havendo a precipitação de PbS . O precipitado formado é dissolvido pela adição de 5 mL de HNO_3 1:2 e filtrado em papel qualitativo para que o enxofre fique retido no papel. Ao filtrado adiciona-se 10mL de acetato de amônio a 40% para que haja conversão do nitrato de chumbo em acetato de chumbo. A amostra é levada à ebulição e a ela é adicionado 2 mL de Na_2CrO_4 30% para que haja precipitação do PbCrO_4 . Inicia-se então a filtração à vácuo, utilizando-se papel quantitativo. O precipitado no papel de filtro é levado à estufa a 100 °C por 10 minutos. O rendimento químico é

determinado por gravimetria: 100 % = 31,4 mg PbCrO₄. Segue-se então a detecção da radiação beta do ²¹⁰Bi em um sistema de detecção com cintilador plástico, pelo menos oito dias após a precipitação. A atividade (A) do ²¹⁰Pb é calculada então pela equação:

$$A = \frac{C_T - C_{BG}}{R_q E_f (1 - e^{-\lambda t})} \quad (1)$$

em que:

C_T = taxa de contagem da amostra;

C_{BG} = taxa de contagem da radiação de fundo;

R_q = rendimento químico;

E_f = eficiência do sistema de contagem;

λ = constante de desintegração do ²¹⁰Bi;

t = intervalo de tempo entre a precipitação do PbCrO₄ e a leitura.

2.7.2.3 Determinação do ²²⁶Ra

Para determinação do ²²⁶Ra, o precipitado de BaSO₄ formado na etapa anterior é dissolvido pela adição de 20mL da solução de EDTA e 2mL de NH₄OH concentrado, seguindo-se o aquecimento da amostra em banho-maria até completa dissolução. Nessa etapa o pH da amostra deverá estar entre 13,5 e 14. Continua-se a aquecer a amostra até que seu volume seja reduzido a 15 mL. Transfere-se então a amostra para um borbulhador (Figura 4) e procede-se a retirada de radônio da mesma pela passagem de ar comprimido envelhecido por cerca de 10 minutos. Todo o ²²²Rn residual presente na amostra terá sido eliminado. O

borbulhador é então selado e a amostra fica aí armazenada por um período mínimo de 8 dias para que ocorra o crescimento do ^{222}Rn .

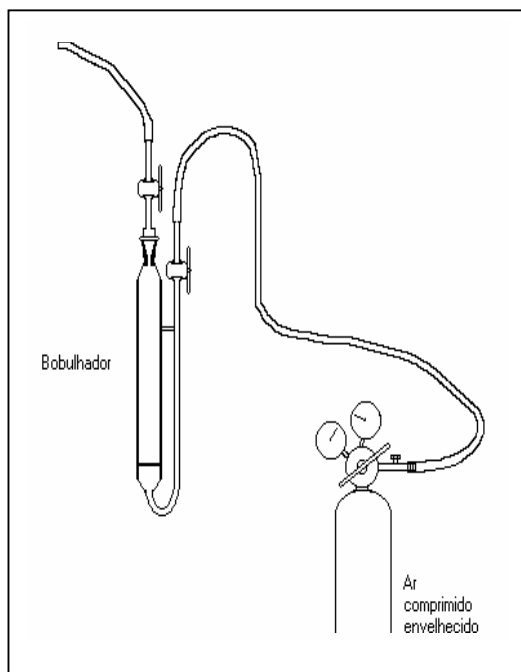


Figura 4 Parte do sistema de emanção de radônio

No final do período de armazenagem, monta-se o borbulhador contendo a solução de radônio e a célula de cintilação (célula de Lucas) previamente calibrada (e cuja radiação de fundo foi anteriormente determinada) no sistema de emanção (Figura 5). Novamente procede-se à passagem de ar comprimido envelhecido através do borbulhador de modo que todo o ^{222}Rn produzido pelo decaimento do ^{226}Ra passe para a célula de Lucas. A célula contendo o ^{222}Rn permanece armazenada por um período de pelo menos 3 horas para garantir que seja atingido o equilíbrio entre o ^{222}Rn e seus descendentes. A atividade alfa total é determinada acoplando-se a célula de Lucas ao sistema de contagem composto de fotomultiplicadora, pré-amplificador, amplificador, discriminador e contador.

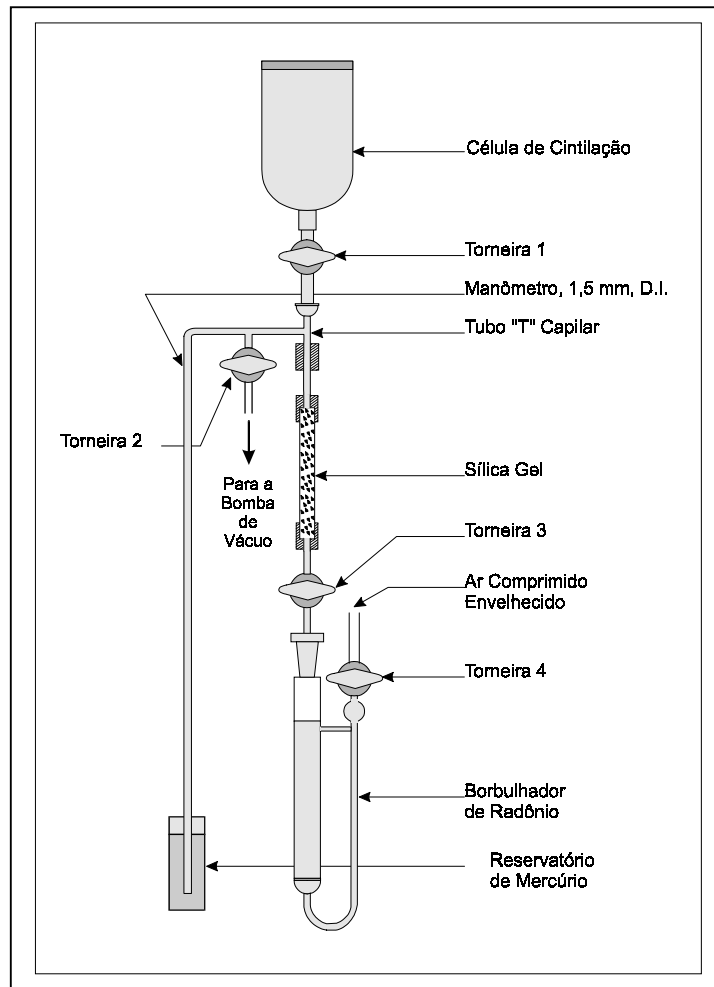


Figura 5 Sistema de emanção e célula de cintilação de Lucas

A atividade do ^{226}Ra é determinada pela seguinte relação:

$$A = \frac{C_T - C_{BG}}{E_f V R_q} \times \frac{1}{(1 - e^{-\lambda t_1})} \times \frac{1}{(e^{-\lambda t_2})} \times \frac{\lambda t_3}{(1 - e^{-\lambda t_3})} \quad (2)$$

em que:

A = atividade do ^{226}Ra ;

C_T = taxa de contagem da amostra;

C_{BG} = taxa da radiação de fundo observada na célula de cintilação;

E_f = constante de calibração em eficiência da célula de cintilação do Rn com seus descendentes;

V = volume da amostra;

R_q = rendimento químico

λ = constante de decaimento do ^{222}Rn ;

t_1 = tempo transcorrido entre a primeira e a segunda emissão (tempo de crescimento do Rn-222);

t_2 = tempo transcorrido entre a segunda emissão e o tempo de contagem;

t_3 = tempo de contagem;

$\frac{1}{(1 - e^{-\lambda t_1})}$ = fator de correção para o crescimento do Rn no tempo t_1 .

$\frac{1}{(e^{-\lambda t_2})}$ = fator de correção para o decaimento do Rn no tempo t_2

$\frac{\lambda t_3}{(1 - e^{-\lambda t_3})}$ = fator de correção da atividade do Rn pelo decaimento durante a contagem no tempo t_3 .

O cálculo da constante de calibração (E_f) é feito com amostras padrões de Ra que são colocadas em um borbulhador, seguindo-se o procedimento de emissão utilizado na determinação de ^{226}Ra das amostras, por meio da equação:

$$E_f = \frac{C_T - C_{BG}}{A (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}} \quad (3)$$

em que:

C_T = taxa de contagem total;

C_{BG} = taxa de contagem da radiação de fundo;

A = atividade do ^{226}Ra no borbulhador;

t_1 = tempo do crescimento do ^{222}Rn ;

t_2 = tempo de decaimento do ^{222}Rn transcorrido entre a emanção e a contagem

λ = constante de decaimento do ^{222}Rn

2.7.2.4 Determinação do ^{228}Ra

O ^{228}Ra é determinado a partir da solução que ficou no borbulhador após a determinação do ^{226}Ra . Filtra-se a solução para retirada de impurezas. Adiciona-se 5mL de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 25 mg/L e 1mL de H_2SO_4 1,8 N. Ajusta-se o pH com ácido acético glacial até pH 4,5 – 5,0. Neste ponto ocorre a formação do precipitado de $(\text{Ba} + \text{Ra}(\text{SO}_4))$. Mantém-se a solução em banho-maria a 60 °C até o dia seguinte. Filtra-se a solução em papel quantitativo e seca-se a 100 °C por 10 minutos. Determina-se a massa do precipitado e daí calcula-se o rendimento químico (100% = 34,0 mg BaSO_4). A contagem é então feita em contador proporcional após 48 horas, para que haja tempo suficiente para o equilíbrio entre o ^{228}Ra e o ^{228}Ac . A atividade do ^{228}Ra é calculada então pela equação:

$$A = \frac{C_T - C_{BG}}{F R_q E_f} - (2 (1 - e^{-\lambda t}) A_{Ra-226}) \quad (4)$$

em que:

C_T = taxa de contagem da amostra;

C_{BG} = taxa da radiação de fundo;

E_f = eficiência do sistema de contagem das partículas;

R_q = rendimento químico;

λ = constante de decaimento do ^{222}Rn ;

t = intervalo de tempo entre o dia da precipitação do BaSO_4 e a metade do tempo de contagem;

$A_{\text{Ra}-226}$ = atividade do ^{226}Ra .

2.7.3 Determinação por Espectrometria Gama

A concentração em atividade de radionuclídeos em resíduos formados no processo de extração e produção de petróleo pode ser medida por espectrometria gama. Esse método tem sido o mais utilizado para determinação da concentração de radionuclídeos de resíduos do petróleo (HEBERT et al., 1995; HEATON, 1998; ZIELINSKI et al., 2001; SHAWKY et al., 2001; HAMLAT et al., 2001) em substituição aos métodos radioanalíticos tradicionais, pois dispensa preparação da amostra e métodos químicos elaborados, podendo ainda medir vários elementos simultaneamente.

Entretanto, existe necessidade de equipamento bastante sensível para detectar atividades bastante baixas e energias gama numa faixa desde 30 keV até pelo menos 1.000 keV. A determinação pode ser feita com detetor de germânio hiperpuro (HpGe), pois este apresenta boa resolução em energia e possibilita a medida para concentrações de radionuclídeos que emitem gama de energia bastante baixa. Existe, entretanto, a necessidade de se esperar pelo menos três semanas para que seja estabelecido o equilíbrio secular entre alguns dos radionuclídeos a serem medidos (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb), e os seus descendentes. Quando o equilíbrio secular é estabelecido, as taxas de desintegração do

nuclídeo pai e de seus descendentes são iguais. Assim, os descendentes que tiverem energias gama mais fáceis de medir podem ser usados para a determinação da atividade do nuclídeo pai (ZIELINSKY e BUDAHN, 1998).

A medida direta do ^{210}Pb é difícil de ser realizada, pois este nuclídeo emite radiação gama com energia bastante baixa, apenas 46,5 keV (KNAEPEN et al., 1995). Devido à baixa energia da radiação gama, ocorrem dificuldades para se diferenciar o sinal de interesse da radiação de fundo que ocorre naturalmente (JAMES et al., 1998). A medida gama do ^{210}Pb só é possível com equipamentos sensíveis como os detetores gama de germânio, para os quais se consegue ter uma boa precisão. Usando-se um espectrômetro com detetor de germânio e um tempo de contagem de 20 horas, pode-se achar um valor mínimo de detecção de $0,2 \text{ pCi g}^{-1}$ ($0,0074 \text{ kBq kg}^{-1}$) para o ^{210}Pb em uma matriz de sedimento (JAMES et al., 1998).

A medida de atividade gama do ^{226}Ra também apresenta certa dificuldade: a linha de 186,2 keV (probabilidade de emissão de 3,2 %), correspondente à radiação gama emitida por este radionuclídeo pode se confundir com a radiação gama do ^{235}U (185,7 keV e probabilidade de emissão de 54 %). A incerteza na medida pode ser de 10 % se a linha de 186,2 keV for usada para medida do ^{226}Ra . No entanto, se o equilíbrio secular for estabelecido, pode-se medir o ^{226}Ra através de seus descendentes, bastando para isso conhecer as constantes de decaimento e a probabilidade de emissão gama do radionuclídeo filho (HEATON, 1998; AZOUAZI et al., 2001). Por outro lado, pode-se verificar a presença de ^{235}U na amostra pois este é detectável pela linha a 163,35 keV, mas com baixa intensidade (4,7 %). Enquanto isso o ^{226}Ra não tem outra linha, só pode ser medido diretamente pela linha de 186,2 keV. A precisão nas medidas aumenta usando-se certos artifícios tais como a supressão Compton (JAMES et al., 1998).

Na prática, tanto o ^{226}Ra como o ^{228}Ra são medidos pela espectrometria gama de seus descendentes. Tanto a linha de 352 keV do ^{214}Pb (37,1 %) como a linha de 609 keV do ^{214}Bi

(46,1 %) podem ser usadas para medida do ^{226}Ra . Enquanto isso, as linhas de 338 keV e 911 keV do ^{228}Ac podem ser usadas para medida do ^{228}Ra (SHAWKY et al., 2001), embora também se use a linha de 583 keV (86%) do ^{208}Tl , pertencente à série do ^{232}Th (AKSOY et al., 2002). Se for usado um sistema de supressão Compton a fim de reduzir os níveis de radiação de fundo medidos e se for usado um detector de germânio para as medidas, o nível mínimo determinado em sedimento pode ser de 0,2 pCi g⁻¹ (0,0074 kBq kg⁻¹) para o ^{226}Ra e 0,4 pCi g⁻¹ (0,0148 kBq kg⁻¹) para o ^{228}Ra (JAMES et al., 1998).

A concentração em atividade do ^{228}Th pode também ser medida por espectroscopia gama. Entretanto, a medida deve ser indireta, pois o ^{228}Th não emite fótons com energia e probabilidade de emissão suficientes para a medida direta. Se, entretanto, o sistema estiver em equilíbrio secular, é possível medir o ^{228}Th pelos seus descendentes. A princípio, o pico de 238,6 keV (44,6 %) do ^{212}Pb pode ser usado (ZIELINSKI et al., 2001), mas existe também o pico de 583 keV (86 %) do ^{208}Tl que é uma boa opção, pois a energia mais alta de 583 keV diminui os efeitos de auto-absorção da amostra.

Efeitos de auto-absorção ocorrem particularmente para energias gama abaixo de 100 keV e para minerais tão densos como a barita. Correções para a auto-absorção muitas vezes são necessárias e estas devem ser feitas para cada radiação gama de interesse, pois estas correções dependem da energia (KNAEPEN et al., 1995; ZIELINSKI et al., 2001).

Borras e incrustações têm massas específicas bastante altas, 1,6 g/cm³ e 2,6 g/cm³, respectivamente (SMITH et al., 1998). Para medida da atividade gama de radionuclídeos dessas amostras deve-se dar preferência a medidas de picos com energia mais altas, além de amostras com pouca espessura, pois a auto-absorção obviamente diminui quando a distância percorrida pelos raios gama na amostra diminui (SAN MIGUEL et al., 2002).

As amostras de maior atividade devem ser medidas a certa distância do detetor, para evitar perdas de contagem devido ao tempo morto e ao efeito de coincidência dos picos

(GODOY E CRUZ, 2003). Para obtenção de dados quantitativos deve-se determinar a eficiência do detetor usando-se para isso padrões certificados com a mesma faixa de energia dos radionuclídeos a serem medidos (AKSOY et al., 2002).

2.8 Determinação da Composição Mineralógica de Borrás e Incrustações

A composição mineralógica de borras e incrustações formadas na indústria de petróleo pode ser determinada pelo método de difração de raios X. Godoy e Cruz (2003) utilizaram os resultados iniciais de difração de raios X para definir um esquema para a análise química de borras e incrustações. Concluíram que as incrustações eram formadas por 75 % de sulfatos de bário e de estrôncio. Enquanto isso, as borras apresentaram uma composição química muito mais complexa que das incrustações, com 37 % de carbonatos.

A presença de barita em solos contaminados por resíduos da indústria de petróleo como incrustações e borras também pode ser determinada via difração por raios X ou por microscopia eletrônica (ZIELINSKY et al., 2001).

A difração por raios X foi usada por Schmidt (1998) para estudar a composição de incrustações formadas nas instalações de produção de gás natural. Foram identificados barita, galena e chumbo metálico, aderidos a uma superfície recoberta por camada rica em ferro. Além disso, pequenas quantidades de óxidos de chumbo, sais de cloro e calcita contendo chumbo estavam presentes.

São poucas as informações existentes na literatura sobre a composição mineralógica de borras e incrustações. Além do mais, dentre os poucos trabalhos identificados, alguns não

mencionam qual a técnica utilizada para sua determinação (SAVONENKOV et al., 1997; ROOD et al., 1998).

2.8.1 Difração de Raios X

A possibilidade de utilizar métodos de difração de raios X para estudar materiais foi reconhecida pouco depois do descobrimento desta técnica por von Laüe e Knipping em 1910. A construção de um difratômetro para análise de amostras em forma de pó foi descrita por Hull em 1917 e o instrumento foi usado para obter padrões de difração de um certo número de materiais simples como diamante, grafite e ferro. Poucos anos depois, outros pesquisadores como Bragg e Pauling passaram também a explorar o método de difração de pó para estudar vários materiais, incluindo metais, minerais e alguns sólidos orgânicos. O método de difração de raios X ganhou grande importância nos últimos anos na pesquisa sobre o desenvolvimento de novos materiais tais como: eletrólitos sólidos, supercondutores de altas temperaturas e materiais de alta resistência magnética (ABOUT, 2003).

O método de difração de pó foi um grande avanço para estudo dos cristais, principalmente depois que a reflexão dos raios X deixou de ser medida pela intensidade em um filme de raios X e passou a ser medida por detector. O uso de detectores aumentou em muito a exatidão da medida da intensidade dos raios X, além de permitir a medida de um grande número de reflexões dos raios X com grande exatidão. Para este método, a amostra é reduzida a um pó tão fino quanto possível, e colada com adesivo a uma placa de vidro. A amostra é então fixada em uma posição de modo que gira no percurso de um feixe de raios X

para frente e para trás enquanto o detetor, montado sobre um braço, gira em torno dele para assim recepear os feixes de raios X refletidos pela amostra.

O difratômetro de raios X consiste de um tubo de raios X capaz de produzir um feixe monocromático de raios X que pode ser girado em ângulos de 0° até 90° . A amostra de mineral pulverizada é colocada em posição de modo que pode se irradiada pelo feixe de raios X. Para detectar os raios X difratados, coloca-se um detetor eletrônico no lado da amostra oposto ao de incidência de raios X. O detetor também pode girar produzindo ângulos de 0° até 90° .

O instrumento usado para girar tanto o tubo de raios X como o detetor é o goniômetro. O goniômetro controla o ângulo de rotação θ e manda esta informação para o computador. Ao mesmo tempo, o detetor grava o número de raios X que deixa a amostra (em unidades de contagens por segundo) e também envia a informação para o computador.

Depois que a amostra é varrida pelo feixe de raios-X, a intensidade relativa dos raios X difratados pode ser colocada em um gráfico em função do ângulo de refração (θ), para produzir um espectro da intensidade de raios X em função do ângulo de refração. O ângulo correspondente a cada pico de difração produzido é convertido em espaçamento entre os planos do cristal usando a equação de Bragg (KLEIN e HURLBUT, 1999; NELSON, 2002):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

onde:

d é o espaçamento entre os planos do cristal;

θ é o ângulo de reflexão dos raios X que deixam o material;

n é um número inteiro, $n = 1, 2, 3, \dots$;

λ é o comprimento de onda dos raios X.

Cada composto com a mesma estrutura cristalina apresenta um padrão característico de difração; daí, comparando-se um mineral desconhecido com um arquivo de padrões de difração pode-se identificar aquele composto (KLEIN e HURLBUT, 1999; NELSON, 2002).

2.9 Caracterização Química de Amostras de Borrás e Incrustações

A análise química de minerais e rochas, inclusive as borrás e incrustações da indústria de petróleo, pode ser feita por várias técnicas analíticas. Na primeira metade do século XX a análise quantitativa de minerais era feita apenas por técnicas analíticas por via úmida, pelas quais o mineral é dissolvido de maneira apropriada e a determinação dos elementos em solução é feita por colorimetria e análises gravimétricas ou volumétricas.

Atualmente, tanto em laboratórios comerciais como de indústrias, é raro se encontrar técnicas químicas clássicas de medidas por via úmida sendo usadas para análises elementares. Estas estão sendo cada vez mais substituídas por técnicas instrumentais modernas, tais como espectrometria de absorção atômica (que agora é suplementada por ICP – inductively coupled plasma e por ICP/MS - inductively coupled plasma mass spectrometry), fluorescência de raios X (FRX), cromatografia de íons e outros. Os resultados de qualquer dessas análises são apresentados como percentuais em peso dos elementos ou dos óxidos componentes do mineral analisado. As técnicas instrumentais são geralmente mais eficientes, principalmente se um grande número de amostras são analisadas rotineiramente para um número específico de elementos (NADKAMI, 1991; KLEIN e HURLBUT, 1999).

A determinação da composição química de borras e incrustações pode ser realizada por fluorescência de raios X (SCHMIDT, 1998; ZIELINSKI et al., 2001; AKSOY et al., 2002; HAMLAT et al., 2003). Para isto, as amostras são trituradas, prensadas e levadas para medida no equipamento de fluorescência de raios X. O objetivo da análise é identificar os elementos químicos presentes nas borras e incrustações e investigar sua natureza e origem.

Alternativamente pode-se usar outros métodos como a análise por ativação de nêutrons (ZIELINSKI et al., 2001) ou métodos químicos associados às medidas com ICP-MS ou ICP-AES (inductively coupled plasma – atomic emission), o chamado método de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplada (SCHMIDT, 1998; GODOY e CRUZ, 2003).

Godoy e Cruz (2003) usaram um esquema de dissolução e análises químicas para caracterizar borras e incrustações. Em primeiro lugar, determinaram o conteúdo de matéria orgânica residual por calcinação a 500 °C até peso constante. Uma amostra de 1 g foi separada e calcinada a 1.000 °C até peso constante, a fim de determinar a quantidade de carbonatos. Outra alíquota da amostra foi retirada (após calcinação a 500 °C), misturada com carbonato de sódio e calcinada em cadinho de platina a 1.000 °C. O produto da fusão foi tratado com água deionizada e a fase aquosa reservada para determinação de sulfato e silício por ICP-AES. O resíduo da fusão aquosa foi tratado com ácido nítrico diluído e a solução obtida foi usada para determinação de Ca, Sr, Ba, Fe, Al, Mn, Zn e Pb por ICP-AES.

O uso de métodos químicos associados a técnicas com ICP-MS ou ICP-AES, como se pode perceber, consome muito tempo, requer análises químicas tediosas além de gastos com produtos químicos. Enquanto isso, o método de fluorescência por raios X requer pouca preparação da amostra e tempo bastante curto de análise.

As principais vantagens da fluorescência de raios X sobre o ICP-AES e AAS (atomic absorption spectrometry) incluem a facilidade de análise de amostras sólidas sem necessidade

de procedimentos longos e tediosos e potencialmente perigosos. O método de fluorescência por raios X tem também a capacidade de analisar componentes principais tal como a sílica, além de evitar procedimentos químicos que podem resultar em baixo rendimento na recuperação de alguns metais durante a digestão necessária para medida por ICP-AES e AAS (YU et al., 2002).

2.9.1 Espectrometria por Fluorescência de Raios X

A espectrometria por fluorescência de raios X (FRX) é um método não destrutivo para análise elementar de sólidos e líquidos. Neste método de análise, a amostra é irradiada por um feixe intenso de raios X para produzir a emissão de raios X característicos. O espectro dos raios X emitidos é detectado usando-se dois tipos de detecção: os detectores que dispersam energias e que medem a intensidade dos raios X como função da energia e os que dispersam comprimentos de onda e medem a intensidade como função do comprimento de onda. Os elementos presentes na amostra são identificados pelo comprimento de onda dos raios X emitidos, enquanto que a concentração desses elementos é determinada pela intensidade desses raios X e comparação com dados de calibração.

A FRX é uma técnica de análise em que a espessura da amostra analisada pode variar entre 1 mm e 1 cm, dependendo da energia dos raios X emitidos e da composição da amostra. Os elementos comumente analisados variam desde o sódio até o urânio, mas elementos leves como boro e flúor podem também ser detectados. A maioria das amostras pode ser analisada qualitativa ou quantitativamente sem nenhuma preparação. Algumas amostras, no entanto, podem precisar de algum tipo de preparação como prensagem da amostra em disco. As

amostras não precisam ser condutoras nem isolantes. Para análise quantitativa as amostras devem ser homogêneas e ter uma superfície plana e lisa (X-RAY, 2002a).

A amostra a ser analisada é triturada até que se torne um pó bem fino, sendo então prensada na forma de uma cápsula circular, ou então na forma de um disco após a mistura com um ligante. Após a prensagem a amostra é colocada na câmara do espectrômetro de FRX e é irradiada por curto período de tempo por raios X gerados em um tubo de raios X de alta intensidade. A energia absorvida na amostra resulta na geração de um espectro de emissão de raios X que é característico para cada elemento na amostra. No processo de absorção da energia dos raios X na amostra, elétrons são ejetados das camadas mais internas (camadas K, L, M). Um elétron expelido deve ser substituído, e é altamente provável que o vazio deixado pelo elétron ejetado seja preenchido por um outro elétron da camada externa mais próxima, do que de uma camada mais distante. Isso cria então um novo espaço vazio, que é preenchido por um dos elétrons da próxima camada e assim por diante. Ao passar de uma camada de mais alta energia (camada mais externa) para uma de energia menor o elétron emite energia na forma de raios X característicos. Esses raios X característicos gerados são conhecidos como raios X secundários, e o fenômeno de emissão é chamado de fluorescência por raios X. Os agrupamentos de linhas espectrais são chamados de K, L ou M, dependendo de qual foi a camada que gerou o raio X característico.

O espectro de raios X gerado a partir de uma amostra com mais de um elemento consiste de um certo número de linhas espectrais. Esse espectro deve ser resolvido em termos de suas linhas espectrais de modo que cada linha seja identificada por seu comprimento de onda, que é característico do elemento que a gerou. Desse modo pode-se identificar cada um dos elementos da amostra (KLEIN e HURLBUT, 1999; X-RAY, 2003a; X-RAY, 2003b).

A intensidade e a posição de cada linha espectral difratada pelo cristal no espectrômetro são registradas por um dispositivo eletrônico de contagem de raios X, tal como

um detetor de cintilação ou um contador proporcional. Os resultados são apresentados como um espectro na tela de um computador ou impressos em papel milimetrado.

A análise qualitativa por FRX é feita pela associação das várias linhas espectrais aos elementos responsáveis por essas linhas. Na análise quantitativa, cada intensidade de raio X é comparada quantitativamente com a de um padrão de composição conhecida, sendo tudo isso feito por programas de computador em curto espaço de tempo. (LA TOUR, 1989; KLEIN e HURLBUT, 1999).

A FRX pode ser usada tanto na determinação de elementos principais (com concentrações de até dezenas de % na amostra), como para elementos traços (tais como Y, Zr, Sr, Rb em concentrações na ordem de ppm) com boa sensibilidade (KLEIN e HURLBUT, 1999), desde que as linhas espectrais referentes aos diferentes elementos sejam discriminadas por dispersão de seus comprimentos de onda e que se faça a comparação com padrões de concentração conhecida.

A técnica de FRX é usada para análise de uma ampla variedade de materiais de uma maneira altamente precisa e geralmente não destrutiva. Entre as vantagens desse método pode-se citar a facilidade na preparação das amostras, o fato de este método poder ser usado para análise de materiais não condutores tais como óxidos, vidros, cerâmicas e plásticos, além de sua excepcional precisão, especialmente para altos níveis de concentração. O método pode ser utilizado para análise elementar de aços, metais não ferrosos, cimentos, cerâmicas, produtos químicos, petróleo, carvão, materiais eletrônicos e magnéticos e em todo campo da ciência, tecnologia, agricultura, geologia e meio ambiente. A espectroscopia de fluorescência é uma das principais ferramentas na análise, principalmente na determinação de elementos traços no meio ambiente e em indústrias. Isto porque, para os compostos em que é aplicável, ela apresenta alta sensibilidade e alta especificidade (X-RAY, 2002b; ENERGY, 2003).

2.10 Determinação da Idade de Amostras

Os dados de concentração em atividade em borras e incrustações em campos de produção de petróleo podem ter outras aplicações, tal como a estimativa da idade de depósitos de barita contaminados por rádio, a radiobarita (ZIELINSKI et al., 2001).

Não apenas os isótopos de rádio como também seus descendentes podem ser usados na determinação das idades. Além do mais, as razões isotópicas do rádio e os dados de concentração desse elemento podem ser utilizados para distinguir as diferentes fontes de radiobarita e sua respectiva contribuição para a contaminação de solos (ZIELINSKI et al., 2001).

O mesmo tipo de estudo pode ser feito para determinar a idade de depósitos de barita no fundo do mar (MOORE e STAKES, 1990; REYES et al., 1995), ou qualquer outro local onde haja depósitos de barita radioativa. Para a determinação da idade a quantidade inicial de cada isótopo deve ser determinada, desde que o sistema tenha permanecido isolado com respeito a trocas de isótopos entre o sistema e o ambiente (MOORE e STAKES, 1990).

Nesses cálculos, é importante notar que quando o equilíbrio radioativo entre o ^{226}Ra e seus descendentes ou entre o ^{228}Ra e seus descendentes é estabelecido, a taxa de desintegração do nuclídeo pai é igual à do nuclídeo filho.

A idade das amostras é calculada pela comparação das razões entre as atividades de ^{226}Ra e ^{228}Ra para a amostra atual com a razão entre as atividades $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ da água produzida no tempo da precipitação da barita. Observe que, como a meia-vida do ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,75$ anos) é muito menor que a meia-vida do ^{226}Ra , o ^{228}Ra vai decair mais rápido que o ^{226}Ra . Daí, a razão entre as atividades do rádio para as amostras atuais será sempre menor que a razão inicial.

Além do mais, deve-se considerar que a maioria dos campos de petróleo e as incrustações formadas nos dutos têm idade inferior a 100 anos. O decaimento do ^{226}Ra durante esse período é pequeno, o que nos leva a considerar nos cálculos que a atividade do ^{226}Ra pode ser considerada constante. Então, a razão $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ relativa ao seu valor de origem $(^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra})_0$ diminui com o tempo (ZIELINSKI et al., 2001).

A equação que representa o decaimento da taxa $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ é dada por:

$$(^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}) = (^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra})_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (6)$$

em que:

λ = constante de decaimento para o ^{228}Ra ;

t = tempo em anos desde a precipitação do rádio.

Nesse ponto deve-se supor que, devido à sua baixa solubilidade, a radiobarita permaneceu como um sistema fechado quimicamente para isótopos do rádio desde o tempo de sua formação. Isso é possível, pois a solubilidade da barita é muito baixa em soluções aquosas a baixa temperatura (CAPONE et al., 1997; CECCARELLO, et al., 2004).

A razão inicial $(^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra})_0$ pode ser estimada pela medida da razão da atividade do rádio da água produzida recentemente ou então de depósitos de barita produzidos imediatamente antes da determinação da idade. Foi sugerido também usar uma faixa de valores para a razão inicial $(^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra})_0$. Valores variando entre 0,5 e 2,0 foram calculados baseados em uma série de dados de concentração em atividade do rádio da água de produção de campos de petróleo recentes (ZIELINSKI et al., 2001).

Um gráfico da variação de $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ em função da razão inicial $(^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra})_0$ como função do tempo para sistemas fechados indica que a faixa de datação, utilizando este método vai até 40 anos (Figura 6).

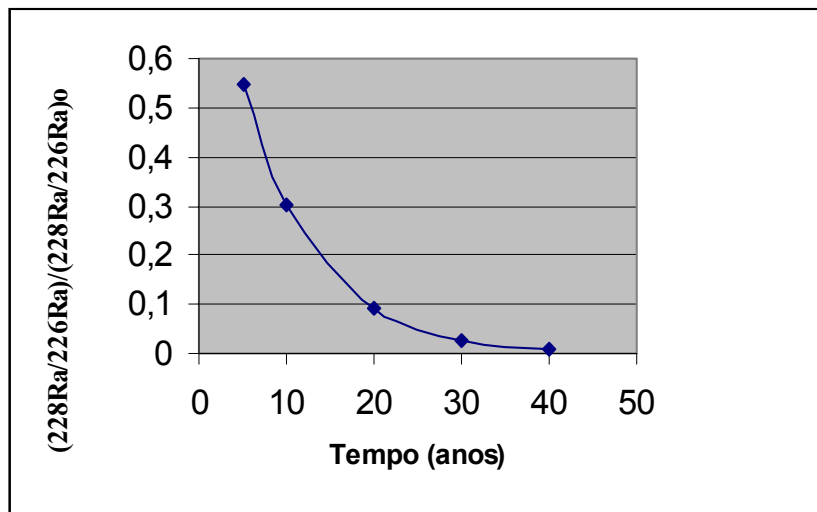


Figura 6 Variação da razão entre as atividades ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$) relativa à razão inicial ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$)₀ como função do tempo para um sistema fechado

Na ausência de estimativas independentes para ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$)₀, a idade aparente de formação da barita nas incrustações ou em solos contaminados pode ser calculada usando-se um valor presumido de 1,0. Erros de $\pm 5,75$ anos aparecem quando da estimativa da idade, tomando para a razão ($^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$)₀ os valores entre 0, 5 e 2,0. Sendo assim, a estimativa da idade de radiobaritas com idade inferior a 10 anos não tem a precisão necessária. Nesse caso, obtém-se melhor precisão medindo-se a composição isotópica da água de produção recente e usando esse valor para a taxa inicial (ZIELINSKI et al., 2001).

Para radiobaritas com menos de 5 anos de idade, uma estimativa adicional para medida da idade é obtida pela medida da abundância do ^{228}Th ($t_{1/2} = 1,90$ anos), descendente do ^{228}Ra . Para as amostras jovens, onde o ^{228}Ra é abundante, a atividade original devido ao ^{228}Th pode ser tomada como insignificante em relação à atividade de ^{228}Th gerada pelo decaimento do ^{228}Ra . Enquanto isso, para radiobaritas com idade superior a 5 anos, a razão entre as atividades $^{228}\text{Th} / ^{228}\text{Ra}$ é uma função menos sensível da idade, devido ao estabelecimento do equilíbrio radioativo transiente (ZIELINSKI et al., 2001).

A Figura 7 mostra o equilíbrio transiente entre o ^{228}Ra e seu descendente, o ^{228}Th . Observa-se que enquanto a atividade do ^{228}Ra decresce a atividade do ^{228}Th aumenta, pois ele se forma a partir do decaimento do ^{228}Ra . As atividades dos dois radionuclídeos serão iguais para um tempo de aproximadamente cinco anos. Após este tempo, o equilíbrio será atingido e quando isto ocorre, as atividades dos dois nuclídeos guardam uma relação constante e igual a 1,49.

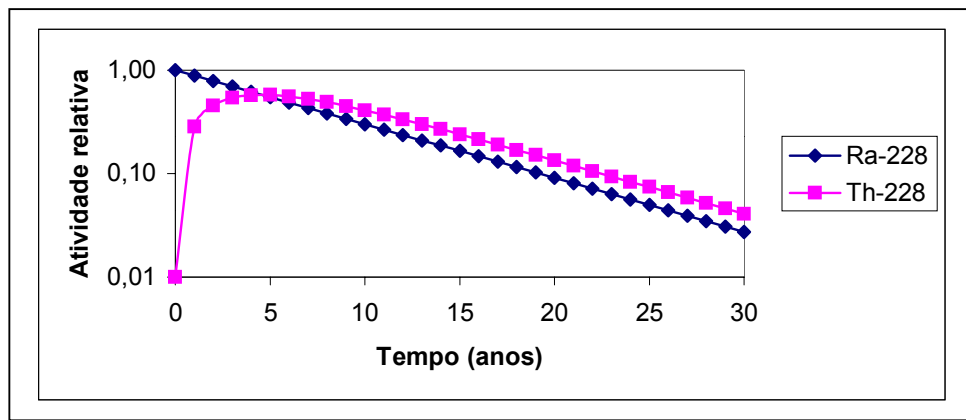


Figura 7 Equilíbrio transitório entre o ^{228}Ra e o ^{228}Th

A relação entre as atividades de ^{228}Th e ^{228}Ra na amostra pode ser descrita pela equação:

$$A_{Th} = \frac{\lambda_{Th}}{\lambda_{Th} - \lambda_{Ra}} A_{Ra}^o (e^{-\lambda_{Ra}t} - e^{-\lambda_{Th}t}) + A_{Th}^o (e^{-\lambda_{Th}t}) \quad (7)$$

onde Ra refere-se ao nuclídeo pai, ^{228}Ra e Th refere-se ao ^{228}Th , o nuclídeo filho; A^o é a atividade inicial do isótopo; λ é a constante de decaimento e t é a idade da amostra. Como a meia-vida do ^{228}Ra é de 5,75 anos e a meia-vida do ^{228}Th é de 1,9 anos, eles irão praticamente alcançar o equilíbrio após 15 anos, que é o limite de tempo dessa técnica (REYES et al., 1995).

Outra maneira de se estimar a idade da radiobarita é baseada no crescimento do ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,6$ anos), produto do decaimento do ^{226}Ra . Para o cálculo da idade, assume-se que no início, a abundância do ^{210}Pb foi tomada como zero. Isso provavelmente não é verdade, pois o chumbo pode ser bastante solúvel em soluções à base de cloro e também o chumbo dissolvido pode se incorporar à barita. Se esse chumbo inicial for desprezado, a idade aparente das incrustações será maior que a verdadeira. Ao mesmo tempo, se os depósitos antigos de barita em solos ou sedimentos apresentarem um sistema aberto com perda de ^{222}Rn , a idade calculada para a radiobarita será bem menor que a idade verdadeira (ZIELINSKY et al., 2001).

É interessante determinar-se a idade de amostras minerais utilizando os três métodos de datação. Assim, pode-se medir as mudanças nas razões $^{228}\text{Ra} / ^{226}\text{Ra}$ e $^{228}\text{Th} / ^{228}\text{Ra}$ e comparar com as mudanças na razão $^{210}\text{Pb} / \text{Pb}$ (MOORE e STAKES, 1990).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Metodologia de Trabalho

Inicialmente foi feita a identificação do local de estudo. Foram realizadas visitas técnicas às unidades de extração e produção de petróleo com a finalidade de se conhecer as etapas envolvidas no processo e identificar quais as operações potencialmente responsáveis pela geração de rejeitos radioativos.

Durante as mencionadas visitas foi feito um levantamento radiométrico nas instalações, abrangendo as áreas de extração e produção de petróleo. Foram feitas medidas dos níveis de exposição à radiação, utilizando-se equipamento portátil para medidas “in loco”. Estas medidas possibilitaram a localização dos pontos críticos de acúmulo de materiais radioativos.

Seguiu-se então à coleta de amostras. Foram coletadas amostras de borras e incrustações como também de água produzida e encaminhadas para os laboratórios do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN/UFPE).

Procedeu-se então à extração do óleo das amostras de borras e incrustações. Tanto as amostras com óleo como as amostras após a extração do óleo, e o próprio óleo retirado das amostras foram encaminhados para análise.

A próxima etapa foi a determinação do teor de radionuclídeos por espectrometria gama. Procedeu-se a medidas por espectrometria gama nas amostras sólidas antes e após a extração do óleo. As amostras de água e do óleo extraído também foram submetidas à

espectrometria gama para determinação da concentração em atividade dos radionuclídeos analisados.

As amostras sem óleo foram então encaminhadas para determinação da composição mineralógica por difração de raios X e determinação das características químicas, por fluorescência de raios X. As amostras de água de produção também foram caracterizadas para determinação do teor de bário nas amostras.

As etapas acima mencionadas serão descritas com mais detalhes nos próximos itens deste trabalho.

3.2 Local de Estudo

A área escolhida para o estudo pertence à UN-SEAL (Unidade de Negócios de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas da PETROBRAS). Esta unidade, com sede no município de Carmópolis, estado de Sergipe gerencia a extração e produção de petróleo nos estados de Sergipe e Alagoas.

As unidades de negócios da PETROBRAS são compostas por regiões de negócios denominadas ativos, podendo estes ser de produção ou de exploração. A PETROBRAS/UN-SEAL possui um Ativo de Exploração e três Ativos de Produção, o Ativo de Produção de Alagoas (ATP-AL), o Ativo de Produção Sergipe Mar (ATP-SM) e o Ativo de Produção Sergipe Terra (ATP-ST). De acordo com Alves (2003), a UN-SEAL é a quarta reserva de óleo do País com uma produção média diária de cerca de 42.000 barris por dia de petróleo e vinte milhões de metros cúbicos por dia de gás natural (PETROBRAS, 2003).

O estudo foi concentrado em estações coletoras de óleo pertencentes ao ATP – ST, o qual abrange os Campos de Produção de Carmópolis, Siririzinho e Riachuelo. Atualmente são produzidos cerca de 500 metros cúbicos por mês de borras oleosas no ATP – ST e que são acumuladas em sua maior parte num dique de borras oleosas, situado na área de tratamento e destinação final de resíduos da UN-SEAL, no alto do morro de Jericó, município de Japarutuba, a 54 km de Aracaju, capital do estado de Sergipe (ALVES, 2003).

O petróleo é extraído juntamente com água e gás, além de resíduos sólidos que vêm do processo de extração. O óleo de vários poços é coletado em satélites (Figura 8), locais onde o óleo recolhido de vários poços da região é encaminhado para as estações coletoras de óleo. Cada estação coletora recebe o insumo vindo dos vários satélites que se juntam na entrada da estação coletora (“Manifold”, Figura 9) e seguem para o processo de produção de óleo.



Figura 8 Satélite 918 na região de Jordão

Ao chegar à estação coletora, o óleo é inicialmente bombeado para um tanque separador, onde ocorre a separação por gravidade do gás, óleo e água. Após o processo de separação, o óleo é armazenado em tanques para então ser enviado para refinarias onde será processado. O gás obtido é enviado para outra estação onde também será processado. A água produzida segue para outro tanque separador onde o óleo e os gases remanescentes são retirados. A partir daí, a água segue para sua destinação final, que é o tratamento e depois reinjeção nos poços. No ATP – ST parte da água produzida segue para a Companhia do Vale do Rio Doce onde é utilizada na etapa inicial do processo de extração de potássio.

As Figuras 9 e 10 ilustram diferentes aspectos de uma das estações coletoras estudadas, a Estação Coletora Jordão. A Figura 9 mostra os dutos que chegam ao “Manifold” da estação coletora, vindos dos diferentes poços da região. Após sua chegada, o óleo é bombeado para torres de separação água/óleo, como ilustrado na Figura 10. A Figura 11, por outro lado, mostra os dutos não mais em utilização, no pátio da unidade de almoxarifado em Saquinho, região de Carmópolis. Finalmente, a Figura 12 apresenta tambores contendo os diversos rejeitos armazenados em galpão na unidade Siririzinho, SE.

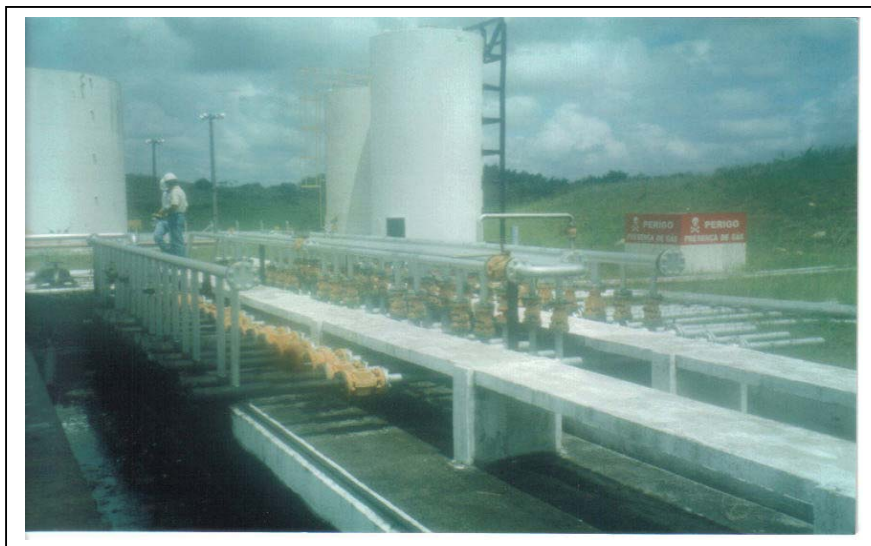


Figura 9 “Manifold” da Estação Coletora Jordão



Figura 10 Torres de separação água/óleo na Estação Coletora Jordão



Figura 11 Dutos armazenados no pátio da instalação em Saquinho



Figura 12 Armazenamento de rejeitos em tambores na região de Siririzinho

3.3 Levantamento Radiométrico

As medidas “in loco” dos níveis de radiação foram feitas utilizando um detetor do tipo câmara de ionização modelo 451 P da INOVISION RadiationTM. Esse modelo é um detetor portátil, projetado para medidas de raios X e de radiação gama acima de 25 keV e para radiações beta acima de 1 MeV.

Foram medidas as taxas de exposição a cerca de 5 cm da superfície de dutos, tanques de separação e de armazenamento em diversos locais das unidades da Petrobrás visitadas.

Após a localização dos pontos críticos de acúmulo de materiais radioativos, foram calculadas as doses potenciais decorrentes das atividades para os trabalhadores encarregados

de remoção de rejeitos e limpeza de equipamentos, quando da manutenção dos mesmos. Sempre que possível foram retiradas amostras desses pontos.

3.4 Coleta e Tratamento das Amostras

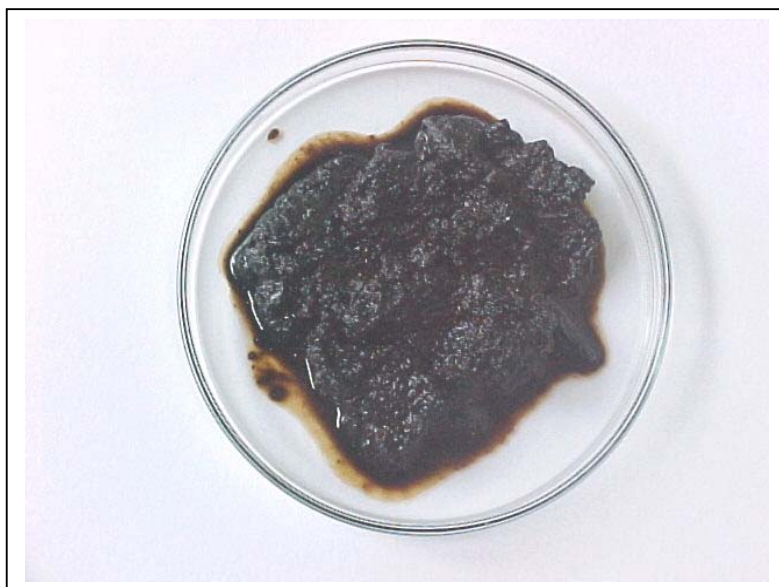
Foram coletadas 45 amostras de borras e incrustações, além de 4 amostras do local onde são descartados os rejeitos produzidos nas operações de extração e produção de petróleo, no Dique de Jericó. As amostras de borras foram retiradas de tambores de armazenamento de rejeitos, da base de tanques de separação e armazenamento e as amostras de incrustações foram coletadas da superfície de dutos e equipamentos. As amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos de 1 L e enviadas para o laboratório.

A Tabela no Apêndice A contém a relação de todas as amostras de borras, incrustações, resíduos e óleo coletados em diferentes locais e diferentes pontos do processo. São apresentadas também no Apêndice A as taxas de dose equivalente medidas a 5 cm de distância de cada amostra coletada. O valor médio da taxa de dose equivalente ($0,02 \mu\text{Sv h}^{-1}$) referente à radiação de fundo (BG) foi descontado para todas as amostras analisadas.

Depois de identificadas e etiquetadas, as amostras sólidas seguiram para determinação da concentração em atividade por espectroscopia gama. Seguiu-se então a extração do óleo das amostras em aparelho extrator de Soxhlet.

A Figura 13 ilustra a foto de uma das amostras antes e após a extração do óleo. Pode-se observar também a foto (Figura 14) da amostra 11, incrustação retirada de uma tubulação de água produzida na estação coletora de Sítio Novo. Esta amostra, como foi coletada direto da tubulação de água produzida não continha resíduos de óleo. A Figura 15 por outro lado,

apresenta uma seção retirada de uma tubulação de água produzida da Estação Coletora Jordão. É evidente neste último caso que a formação de incrustação inviabilizou o uso da tubulação.



(a)



(b)

Figura 13 Amostra 5 antes (a) e após a extração do óleo (b)



Figura 14 Amostra 11 retirada de tubulação de água produzida da Estação Coletora Sítio Novo



Figura 15 Tubulação de água produzida retirada da Estação Coletora Sítio Novo (amostras 45, 46 e 47)

Nove amostras de água foram coletadas diretamente de tubulações de água produzida em diferentes locais das estações coletoras SZ II e Bonsucesso. A Tabela no Apêndice B traz informações sobre a procedência das amostras de água, além da dose equivalente medida a 5 cm de distância de cada amostra coletada.

As amostras de água foram acondicionadas em garrafas plásticas de 1 a 5 litros e, sem tratamento prévio, foram enviadas ao laboratório para posterior caracterização.

Como a água produzida contém resíduos sólidos, antes de se proceder à caracterização, as amostras de água foram filtradas em papel de filtro quantitativo. Após a filtração, as amostras foram levadas para medida do teor de radionuclídeos e posterior caracterização química.

3.5 Extração do Óleo

Como parte do procedimento de análise foi feita a separação das fases óleo-sedimento. Para isto foi utilizado o processo de extração por aquecimento em um sistema que envolve um extrator Soxhlet (Cole ParmerTM) acoplado a um sistema de aquecimento por placas modelo 5000 da Lab-lineTM (Figura 16).

Para extração do óleo, utilizou-se aguarrás comercial, solvente aplicado na construção civil para diluição de tintas a óleo e sintéticas e na indústria para limpeza. É um material composto por hidrocarbonetos alifáticos, que comercialmente é vendido isento de álcool ou querosene. Tem ampla faixa de destilação e excelente solvência.

Aproximadamente 40 g de amostra de borras ou incrustações foram colocadas em cápsulas de celulose e introduzidas no extrator de Soxhlet juntamente com 120 mL de

aguarrás. O sistema foi então aquecido até cerca de $90 \pm 5^\circ\text{C}$ e o óleo foi continuamente extraído da parte sólida, concentrando-se no balão junto com o solvente.



Figura 16 Sistema de extração de Soxhlet

Após a extração do óleo, as amostras sólidas foram parcialmente secas ao sol e depois disso, levadas a uma mufla e aquecidas a 100°C por cerca de uma hora para evaporar todo o resíduo de solvente. As diferenças em peso das amostras individuais antes e depois do processo foram usadas para calcular a percentagem de óleo extraído.

3.6 Determinação do Teor de Radionuclídeos por Espectrometria Gama

Os teores de radionuclídeos foram determinados nos materiais onde se esperava encontrar radioatividade, tais como as incrustações em dutos e equipamentos e a borra que se

acumula no fundo dos tanques e separadores. Também foi analisada a água de produção, que é aquela água extraída com o petróleo.

Foram determinados os teores de radionuclídeos naturais da série do urânio e do tório, com ênfase nos isótopos do rádio e que tenham uma longa meia-vida, pois são estes os radionuclídeos que apresentam maior risco radiológico. Dentre esses elementos, foram selecionados ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb , por serem estes radionuclídeos os que aparecem com mais frequência nas indústrias de petróleo, conforme indicado na literatura (MATTA et al., 2001; SAVONENKOV et al., 1997).

A análise do teor de radionuclídeos foi realizada com detetor de germânio hiper-puro, o detetor HPGe da Canberra modelo GX2518 tipo BEGe (broad energy germanium), que tem eficiência relativa de 27,7 % e resolução de 1,8 keV (largura do pico a meia altura) para a energia de 1332 keV do ^{60}Co . O sistema funciona com blindagem de chumbo de baixa radiação de fundo e é resfriado com nitrogênio líquido, com taxa de consumo de cerca de 1,8 litros por dia.

O detetor funciona acoplado a um sistema eletrônico convencional, incluindo um pré-amplificador Canberra modelo 2002CSL e um analisador multicanal onde o espectro de raios gama é acumulado em 8192 canais. A análise de dados foi feita utilizando-se o software Genie 2000 da CanberraTM.

Com o sistema de detecção utilizado, a concentração dos vários elementos radioativos pôde ser determinada simultaneamente. Para cada elemento, a concentração foi determinada pela integração de todas as contagens sob o pico correspondente à radiação gama emitida por aquele elemento (subtraindo-se a radiação de fundo), desde que não houvesse interferência de outros elementos.

Cerca de 20 g de cada amostra de borras ou incrustações foram cuidadosamente pesadas e colocadas em recipientes cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 1 cm de altura, a fim de

serem contadas. Cada recipiente foi vedado com adesivo selante de silicone e com fita isolante preta para evitar a fuga do gás radônio e assegurar o equilíbrio entre os radionuclídeos presentes na amostra. Esperou-se pelo menos três semanas para a medida, pois esse tempo foi suficiente para o equilíbrio entre o ^{226}Ra e seus descendentes de curta meia vida da série do ^{238}U e entre o ^{228}Ra e seus descendentes pertencentes à série do ^{232}Th .

As amostras foram medidas mantendo-se distâncias de 11 ou 19 cm entre a amostra e o detetor para evitar efeitos de perda de contagem por coincidência que ocorrem para fontes com alta taxa de contagem quando se coloca a amostra muito próxima ao detetor. As amostras de maior atividade foram medidas a 19 cm do detetor. Houve sempre o cuidado para diminuir os efeitos de auto-absorção dos raios gama na própria amostra, mantendo-se sua altura inferior a 1 cm. Também com esta finalidade, escolheu-se entre os radionuclídeos para medida indireta, aqueles com picos de energia mais elevada.

O tempo de contagem foi de até 80.000 segundos, dependendo da atividade da amostra. As amostras com menor concentração de radionuclídeos foram contadas por tempos mais longos para assim diminuir o erro estatístico de contagem.

A eficiência do detetor para detecção gama, como função da energia foi determinada usando-se uma solução padrão de ^{152}Eu (Amersham) com uma concentração em atividade de $46,73 \pm 1 \text{ \% Bq mL}^{-1}$ (24/10/2003). A eficiência de detecção foi calculada para cada geometria de contagem utilizada no trabalho. Colocou-se uma massa de 20 g de areia isenta de radioatividade em recipiente igual ao usado para as amostras e mediu-se a atividade do conjunto, que representa o valor da radiação de fundo. Depois disso gotejou-se 3 mL da solução padrão de ^{152}Eu e mediu-se a atividade do conjunto utilizando-se as mesmas geometrias usadas para as amostras, 11 e 19 cm de distância amostra-detetor. A eficiência foi calculada para cada energia do ^{152}Eu e um gráfico eficiência versus energia foi traçado (Figura 17). A equação desta curva ajustada serviu então para calcular as eficiências de

contagem para as energias de 46, 582, 609 e 911 keV usadas neste trabalho. A calibração em energia para o detector foi realizada utilizando-se a mesma solução padrão de ^{152}Eu .

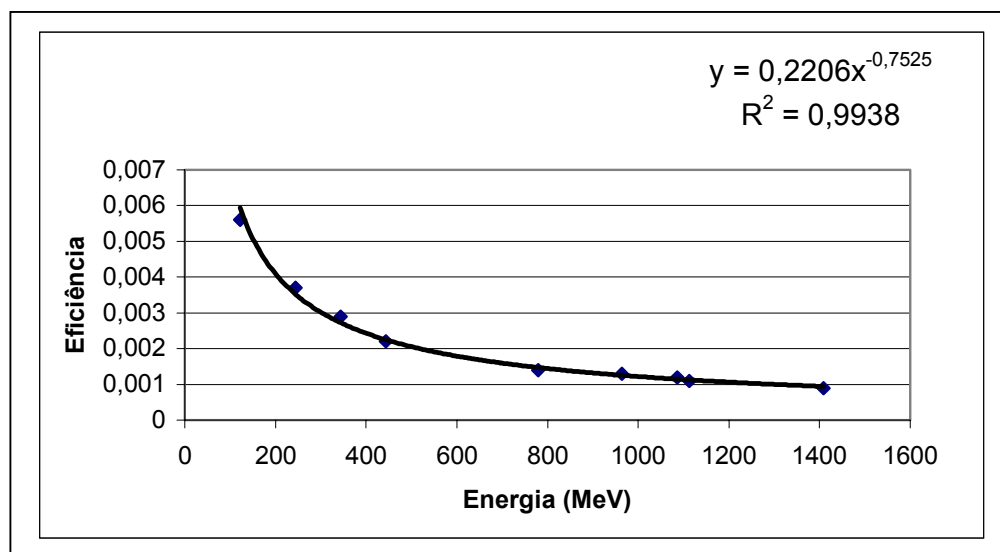


Figura 17 Eficiência para amostras sólidas medidas a 11 cm de distância do detector

A medida direta do ^{210}Pb foi feita pela contagem sob seu pico de 46,5 keV. Apesar da baixa energia emitida por esse radionuclídeo a medida direta foi possível pois o detector de germânio utilizado no presente trabalho, é sensível o suficiente para diferenciar o sinal de interesse da radiação de fundo. Os efeitos de autoabsorção nas amostras foram considerados no momento em que as eficiências foram calculadas utilizando-se uma amostra de densidade semelhante às que foram estudadas.

Para medida do ^{226}Ra pode-se utilizar a medida direta de seu pico a 186,2 keV e probabilidade de emissão de 3,2 %. Como alternativa para esta determinação, pode-se usar tanto o pico de 352 keV do ^{214}Pb como o pico de 609 keV do ^{214}Bi . Neste trabalho, optou-se por utilizar o pico de 609 keV do ^{214}Bi , pois a medida a energias mais altas tende a minimizar o efeito de auto-absorção na amostra.

A baixa energia gama do ^{228}Ra (6,670 keV) e sua baixa probabilidade de emissão (0,0001 %) impossibilita que este seja medido diretamente. Pode-se entretanto, determinar o

^{228}Ra através de seus descendentes dentro da série do ^{232}Th . Sendo assim, o ^{228}Ra foi determinado pelo seu descendente direto, o ^{228}Ac , que emite raios gama de 911 keV com probabilidade de emissão de 29 %.

O ^{208}Tl , com energia gama de 583 keV e 30,3 % de probabilidade de emissão foi utilizado para a determinação do ^{228}Th . A energia emitida pelo ^{208}Tl é bastante razoável e a probabilidade de emissão gama é bastante alta, fornecendo resultados bem precisos.

As amostras de água, depois de filtradas para retirada de óleo e resíduos foram também submetidas à espectroscopia gama para determinação da concentração em atividade dos radionuclídeos em estudo. Amostras de 500 mL foram colocadas em recipientes plásticos e vedadas com fita teflon e adesivo de silicone e armazenadas por durante, pelo menos, três semanas para que fosse atingido o equilíbrio radioativo.

Devido à baixa atividade, as amostras foram posicionadas diretamente sobre o detetor e contadas durante um tempo bastante longo, 80.000 segundos.

A calibração em eficiência para as amostras de água foi feita com a mesma solução de ^{152}Eu utilizada para as amostras sólidas. Uma alíquota da solução do padrão de ^{152}Eu de volume igual ao das amostras medidas foi colocado em recipiente plástico e medido na mesma geometria, diretamente sobre o detetor.

3.7 Caracterização das Amostras de Borrás e Incrustações

Após a extração de hidrocarbonetos com aguarrás comercial em aparelho de Soxhlet, as amostras de borrás e incrustações foram caracterizadas em três fases distintas:

- a) caracterização mineralógica;

- b) caracterização química;
- c) avaliação da relação entre a composição química e a concentração de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra .

3.7.1 Caracterização Mineralógica por Difração de Raios X

Nesta etapa foram identificadas as estruturas cristalinas existentes nas amostras de borras e incrustações. As amostras sólidas sem óleo foram caracterizadas pelo método de difração de raios X para identificação das fases mineralógicas presentes.

As análises por difração das amostras 1 a 15 foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, enquanto que o restante das amostras foi analisado no Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFPE. O equipamento utilizado pelo Laboratório de Cristalografia foi o gerador de raios X e difratômetro de raios X da Rigaku Industrial Corporation, com goniômetro modelo SG-9D. Enquanto isso, o Laboratório de Raios X do Departamento de Física utilizou um equipamento equivalente, o Siemens D5000 X-Ray Diffractometer.

As amostras foram trituradas até serem reduzidas a pó antes de serem submetidas à difração por raios X. Os picos correspondentes a cada fração mineralógica de amostras individuais foram obtidos e analisados por comparação com padrões correspondentes aos diferentes minerais.

3.7.2 Caracterização Química

A caracterização química foi feita para as amostras de borras e incrustações após extração do óleo. O procedimento foi realizado em etapas distintas. Inicialmente foi feita a determinação da perda ao fogo. Os teores de matéria orgânica e carbonatos foram determinados pela incineração em mufla até a temperatura de 1000 °C. As amostras foram incineradas por 2 horas até atingir peso constante e o teor de matéria orgânica e carbonatos determinado por gravimetria.

A caracterização química das amostras de borras e incrustações foi realizada por espectrometria de fluorescência por raios X, utilizando-se o equipamento RIX 3000 fabricado pela Rigaku Industrial Corporation e metodologia convencional para este tipo de análise. O RIX-3000 tem uma operação programável e totalmente automatizada e usa uma combinação de alvos de ródio (Rh) e tungstênio (W) sendo utilizado para análise de uma faixa bastante ampla de elementos, desde leves até os pesados. As condições de operação do equipamento estabelecidas nos experimentos foram uma tensão de 50 kV e corrente de 50 mA para o ânodo de Rh. Este trabalho de caracterização foi realizado no Laboratório de Isótopos Estáveis do Núcleo de Estudos de Granitos do Departamento de Geologia da UFPE.

Cerca de 5 g das amostras de borras e incrustações foram inicialmente pulverizadas. Adicionou-se às amostras cerca de 1 g de tetraborato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) que funciona como ligante para melhor unir os grãos. Procedeu-se à homogeneização das amostras que foram colocadas em cápsulas de metal de 36 mm de diâmetro. O conjunto foi prensado até que a amostra ficou bem compactada no recipiente da amostra. O equipamento utilizado para prensagem da amostra foi um Spex 3630 X-Press com uma carga de 25 toneladas e tempo de prensagem de 0,3 minuto.

O recipiente contendo a amostra prensada foi colocado em posição no equipamento de fluorescência de modo a ser irradiado com raios X produzidos pelo gerador de raios X que faz parte do conjunto de equipamentos.

O equipamento de fluorescência por raios X foi utilizado conjuntamente com “software” específico. Após a irradiação da amostra, os picos correspondentes a cada elemento químico foram analisados. A altura de cada pico foi utilizada como uma medida indireta da concentração do elemento/composto na amostra. O resultado foi expresso como percentual do elemento na amostra e a soma para o total de elementos analisados foi então cerca de 100 %.

A relação entre a intensidade de fluorescência e a concentração elementar foi encontrada pela relação (DE JESUS et al., 2000):

$$I_i = S_i m_i \quad (8)$$

onde,

I_i é a intensidade de fluorescência do elemento i em cps (contagens por segundo);

S_i é a sensibilidade do espectrômetro de fluorescência por raios X para o elemento i em ppm;

m_i é a massa do elemento i.

Além do teor de matéria orgânica e carbonatos, foram identificados e quantificados os seguintes elementos/compostos: MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, SO₃, Cl, K₂O, CaO, TiO₂, Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, NiO, CuO, ZnO, Br, Rb₂O, SrO, I, Y₂O₃, ZrO₂, Nb₂O₅, Ba, PbO.

3.8 Caracterização das amostras de água

As amostras de água, após filtração e medida do teor de radionuclídeos foram submetidas à caracterização química para determinação do teor de bário. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro por ICP-AES (Espectrometria de Emissão Ótica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplada).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Levantamento Radiométrico

Foram realizadas medidas dos níveis de radiação nas estações coletoras e em satélites dos Campos de Produção de Carmópolis e de Siririzinho. Os locais escolhidos foram dois satélites próximos à Estação Coletora Jordão, a própria Estação Coletora, e a Estação Coletora SZ-II, pertencente ao Campo de Produção de Siririzinho.

Todas as medidas das taxas de dose equivalente foram feitas a 5 cm de distância da superfície de dutos, separadores e tanques de armazenamento de água e de óleo, além de tambores de recolhimento de rejeitos armazenados próximos à Estação Coletora SZ II, na região de Siririzinho.

A Tabela 3 apresenta as medidas feitas na região próxima à Estação Coletora Jordão em dois satélites, o Satélite 918 e o Satélite 582. O Satélite 918 recebe os dutos que transportam o óleo de diversos poços de regiões próximas. O óleo vindo dos diferentes poços passa pelo Satélite 918 e segue pela linha de conjunto para o Satélite 582. Um outro grupo de poços também alimenta o Satélite 582. O óleo vindo dos poços, juntamente com aquele recebido do Satélite 918 segue então para a Estação Coletora Jordão onde é processado.

Observa-se na Tabela 3 que as taxas de dose equivalente foram muito altas, principalmente quando comparadas aos resultados de Matta (2001), que investigou o nível de radioatividade em uma plataforma marítima na Bacia de Campos, no Estado do Rio de Janeiro. Matta (2001) encontrou um valor máximo para a taxa de dose equivalente de $8 \mu\text{Sv h}^{-1}$, medido na superfície de um coletor de descarga na plataforma marítima estudada.

Tabela 3 Taxas de dose equivalente medidas em diferentes locais nos Satélites 918 e 582 situados na área de Jordão

Medida	Local	Taxa de dose equivalente $\mu\text{Sv h}^{-1}$
1	Satélite 918 - Linha de conjunto	250
2	Satélite 918 – Linha vinda do Satélite 487	120
3	Satélite 918 - Linha vinda de poço	80
4	Satélite 918 - Linha vinda de poço	65
5	Satélite 918 - Linha vinda de poço (desativada)	100
6	Satélite 918 - Linha vinda de poço	33
7	Satélite 918 - Linha vinda de poço	14
8	Satélite 918 - Linha vinda de poço	3,3
9	Satélite 918 - Linha vinda de poço	2,3
10	Satélite 918 - Linha vinda de poço	2,7
11	Satélite 918 - Linha vinda de poço	2,2
12	Satélite 918 - Linha vinda de poço	2,7
13	Satélite 918 - Linha vinda de poço (desativada)	7,2
14	Satélite 918 - Linha vinda de poço	2,3
15	Satélite 918 - Linha vinda de poço	4,5
16	Satélite 582 - Linha de teste LT 582	80
17	Satélite 582 - Linha vinda de poço (desativada)	300
18	Satélite 582 - Linha vinda de poço	150
19	Satélite 582 - Linha vinda de poço	100

Nas medidas feitas nesse trabalho nos Satélites 918 e 582, as taxas de dose equivalente variaram entre 2,2 e 300 $\mu\text{Sv h}^{-1}$. O máximo valor encontrado foi medido próximo à superfície de uma linha vinda de poço de extração de óleo que se encontrava desativada. Outra linha que também estava desativada apresentou taxa de dose equivalente de 100 $\mu\text{Sv h}^{-1}$ (medida número 5 da Tabela 3), também indicando alta concentração de atividade no local, devido ao acúmulo de resíduos radioativos, o que provavelmente motivou sua desativação. A linha de conjunto que recebe o óleo do Satélite 918 e que vai alimentar o Satélite 582 também

apresentou valor bastante alto para a taxa de dose equivalente, $250 \mu\text{Sv h}^{-1}$ (medida número 1).

A Estação Coletora Jordão, assim como outras estações coletoras de óleo, recebem óleo de diferentes poços e satélites que se reúnem em uma única linha de alimentação para o processo. A Tabela 4 mostra os valores de taxas de dose equivalente medidas na Estação Coletora Jordão.

Os valores da taxa de dose equivalente medidos na Estação Coletora Jordão variaram entre 3 e $480 \mu\text{Sv h}^{-1}$ (Tabela 4), sendo que o valor máximo foi medido na linha de alimentação do separador de água livre 533201. Deve-se chamar atenção para o fato de que os valores de taxas de dose equivalente dependem da manutenção do sistema, pois as tubulações que tiverem sido limpas ou substituídas há um intervalo de tempo curto apresentarão valores de taxas de dose relativamente mais baixos. O mesmo pode ser observado para os tanques que tiverem sofrido limpeza e manutenção recentes.

Durante o levantamento radiométrico observou-se que o acúmulo de material radioativo, indicado pela taxa de dose equivalente, foi sempre observado em dutos e equipamentos que transportavam água produzida. Depois que a água era separada do processo, as medidas de taxa de dose equivalente foram desprezíveis, ou bem menores que em outros casos em que havia a passagem de água pelo equipamento (medidas 2 e 14 da Tabela 4).

A Tabela 5 a seguir mostra os resultados das medidas de taxa de dose equivalente na Estação Coletora de Óleo SZ-II, pertencente ao Campo de Produção de Siririzinho. As medidas foram feitas também a 5 cm de distância das superfícies. Os valores das taxas de dose equivalente variaram entre 7 e $14 \mu\text{Sv h}^{-1}$ e foram determinados nas linhas de alimentação e de descarga dos tanques de armazenamento de água 631102 e 631103. Vale salientar que, embora as medidas tenham sido feitas em diversos locais onde se esperava

encontrar radioatividade, apenas os valores mais significativos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 4 Taxas de dose equivalente medidas para diferentes locais da Estação Coletora Jordão

Medida	Local	Taxa de dose equivalente $\mu\text{Sv h}^{-1}$
1	Linha de conjunto que alimenta a estação coletora	110
2	Superfície externa do separador de gás V-122601 cat III	3
3	Superfície externa do separador de água livre 533201	20
4	Superfície interna do separador de água livre 533201	100
5	Linha de alimentação do separador de água livre 533201, próximo ao tanque	25
6	Linha de alimentação do separador de água livre 533201, afastada do tanque	480
7	Linha de saída de água do separador de água livre 533201	16
8	Linha de saída de óleo do separador de água livre 533201	20
9	Superfície externa do separador de água livre 533202	11
10	Linha de alimentação do separador de água livre 533202	140
11	Tubulação de entrada - Tanque de armazenamento de água produzida 631101	40
12	Tubulação de saída de água - Tanque de armazenamento de água produzida 631101 (medida próximo ao tanque)	60
13	Tubulação de saída de água - Tanque de armazenamento de água produzida 631101 (medida afastada do tanque)	100
14	Resíduo da limpeza do tanque de armazenamento de óleo 631102 colocado em tambor de rejeitos	3

A extração de óleo nos campos de produção de Carmópolis e Siririzinho, onde se situam as estações coletoras Jordão e SZ II, respectivamente, é feita com injeção de água, seja esta vinda de poços existentes na própria região, como também de água produzida que é reinjetada para aumentar o rendimento do processo de extração.

Tabela 5 Taxas de dose equivalente medidas em diferentes locais da Estação Coletora SZ-II no Campo de Produção de Siririzinho

Medida	Local	Taxa de dose equivalente $\mu\text{Sv h}^{-1}$
1	Linhas de água de alimentação	7,0
2	Linha que recebe a água dos tanques de armazenamento de água 631102 e 631103	11
3	Linha que recebe a água dos tanques de armazenamento de água 631102 e 631103	14

Foram realizadas também diversas medidas da taxa de dose equivalente na área de armazenamento de rejeitos radioativos. No início deste trabalho, os tambores eram armazenados em um galpão situado próximo à Estação Coletora SZ II, pertencente ao Campo de Produção de Siririzinho. Devido à dificuldade de monitoração, controle do local e de riscos para a população, o galpão foi desativado. Todo o material radioativo foi transferido para outro galpão em Saquinho, central de almoxarifado e de armazenamento de rejeitos dos campos de produção de Carmópolis e Siririzinho. Neste local encontram-se armazenados cerca de 60 tambores, contendo rejeitos radioativos vindos de diferentes locais daquela região. Medidas dos níveis de radiação a cerca de 5 cm da superfície dos tambores mostraram valores variando desde 60 até 700 $\mu\text{Sv h}^{-1}$. Do lado de fora do galpão, a medida da radiação que atravessa as paredes laterais indicou valores que atingiram 7 $\mu\text{Sv h}^{-1}$. O galpão é gradeado na

sua parte frontal e medidas feitas nesta posição, a cerca de 10 metros de distância dos tambores forneceram taxas de dose equivalente de $0,74 \mu\text{Sv h}^{-1}$.

Foram avaliados os riscos para os trabalhadores e encarregados de remoção de rejeitos e limpeza de equipamentos, quando da manutenção dos mesmos. Para os Satélites 918 e 582, o valor máximo de $300 \mu\text{Sv h}^{-1}$ para taxa de dose equivalente implicaria em doses efetivas bastante elevadas. Entretanto, como os satélites estão em regiões afastadas, longe das estações coletoras e da população a dose não deve ser relevante. Considerando que os trabalhadores só se aproximam dos satélites em caso de inspeção ou de manutenção das linhas, a dose recebida por eles não seria preocupante. Entretanto, estes locais de alta atividade deveriam receber sinalização adequada e avisos para indivíduos que porventura se aproximem dos mesmos.

Na Estação Coletora Jordão, o valor máximo para a taxa de dose equivalente de $480 \mu\text{Sv h}^{-1}$, foi medido na superfície da linha de alimentação do separador de água livre. Os trabalhadores só permanecem em média cerca de 1 hora diária próximo a estas tubulações. Para 200 horas trabalhadas por ano (pouco menos de uma hora diária), a dose anual para o trabalhador seria de 96 mSv, o que excederia o limite de 50 mSv estabelecido pela Comissão Nacional de Energia Nuclear em sua norma CNEN-NN-3.01 (CNEN, 2005) para a dose efetiva anual. Além disso, atenção especial deve ser dada durante as operações de limpeza e manutenção, uma vez que, nestes casos, os trabalhadores permanecem um tempo mais longo próximo aos equipamentos.

Na Estação Coletora SZ-II, o valor máximo de $14 \mu\text{Sv h}^{-1}$ encontrado na linha de descarga de água dos tanques de armazenamento 631102 e 631103, resultaria em uma dose efetiva anual de 2,8 mSv para 200 horas trabalhadas. Neste caso, mesmo se o tempo de permanência próximo a estes locais fosse de 2.000 horas anuais, ainda assim o limite de 50 mSv não seria excedido.

Nas operações de abertura e limpeza dos equipamentos, quando os trabalhadores devem entrar nos tanques, as exposições tendem a ser maiores, porém o tempo de exposição é reduzido e estas operações são terceirizadas. Deve-se então monitorar estes trabalhadores terceirizados e observar o número de horas trabalhadas anualmente. Outro risco seria a inalação do gás radônio que se acumula no interior dos tanques. Entretanto, os serviços de limpeza e manutenção de equipamentos são feitos com máscaras antigás e aeração interna dos equipamentos, diminuindo o risco para estes trabalhadores.

4.2 Determinação da Concentração de Radionuclídeos por Espectrometria Gama

A determinação do teor de radionuclídeos em amostras de borras e incrustações foi feita por espectrometria gama, utilizando-se o detetor de germânio hiper-puro citado anteriormente neste trabalho. As contagens iniciais foram feitas para as amostras brutas de borras e incrustações, antes da separação do óleo no extrator de Soxhlet. Estas contagens serviram para identificar os radionuclídeos emissores gama e determinar sua concentração de atividade.

Foram identificados e quantificados os radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb para 37 amostras classificadas inicialmente como borras, oito amostras classificadas como incrustações, além de quatro amostras retiradas de Jericó, local onde se lançaram rejeitos diversos vindos dos processos de extração e produção. As amostras classificadas como borras são provenientes de tambores de rejeitos oriundos de diversas estações coletoras, em especial da Estação Coletora Jordão, além de amostras coletadas de alguns satélites e tanques de armazenamento de óleo. As amostras de incrustações foram retiradas de tubulações de água

produzida da Estação Coletora SZ-II (amostras 3, 7 e 8), da Estação Coletora Sítio Novo (amostra 11) e da Estação Coletora Jordão (amostras 23, 45, 46 e 47). A Tabela do Apêndice A mostra em detalhes as informações sobre todas as amostras sólidas coletadas neste trabalho, enquanto o Apêndice B apresenta as informações sobre as amostras de água. As amostras sólidas foram estudadas inicialmente como um todo e mais tarde neste trabalho todas as amostras foram reclassificadas como borras ou incrustações. Algumas das amostras classificadas inicialmente como borras receberam nova classificação.

Deve-se observar que as amostras 45, 46 e 47 foram coletadas de uma única tubulação (Figura 15 da seção 3.4) onde o transporte de água produzida gerou uma espessa camada de incrustação no interior da tubulação. A amostra 45 foi coletada da superfície livre (camada interna), aquela que entra em contato com o fluido transportado. Enquanto isso, a amostra 46 foi coletada a partir da camada mais externa, que está em contato com a tubulação. As camadas interna e externa foram combinadas após remoção da superfície da tubulação e a amostra 47 foi obtida a partir desta amostra composta.

Os resultados para as concentrações em atividade dos radionuclídeos ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb encontram-se ilustrados nas Tabelas dos Apêndices C, D, E e F, respectivamente. Deve-se observar que a grande maioria das amostras, a partir da amostra 16 (amostras coletadas de locais diversos do processo de extração e produção do óleo), apresentaram um teor elevado de óleo. Para as amostras com altas concentrações de óleo, acima de 90 % de óleo extraído (amostras 16, 18, 19 e 20, amostra 22 e amostras 24 a 28), não foram apresentados os valores das concentrações em atividade do radionuclídeos analisados após a extração do óleo. Para estas amostras, a quantidade de sólidos que restou após a extração do óleo foi muito pequena, resultando em valores muito elevados para a concentração em atividade. Além disso, erros na medida são maiores para amostras de massa pequena.

As amostras 29, 30, 31 e 32, além das amostras 37 a 44 e as amostras 48 e 49 tinham teor de óleo muito elevado. Não foi feita a extração do óleo destas amostras. Enquanto isto, as amostras de incrustações 11, 45, 46 e 47 eram totalmente isentas de óleo e por isso estas amostras apresentam valores para concentração de radionuclídeos apenas para amostras sem óleo.

Os resultados das medidas gama da concentração de radionuclídeos para as amostras após separação do óleo, também estão apresentados nos Apêndices C, D, E e F. Além do mais, a Figura 18 apresenta os valores médios para concentração em atividade dos radionuclídeos analisados para as amostras com e sem óleo. Concentrações mais elevadas dos quatro radionuclídeos investigados foram observadas após a separação do óleo das amostras, confirmando a hipótese de que a atividade concentra-se na parte sólida (HAMLAT et al., 2001).

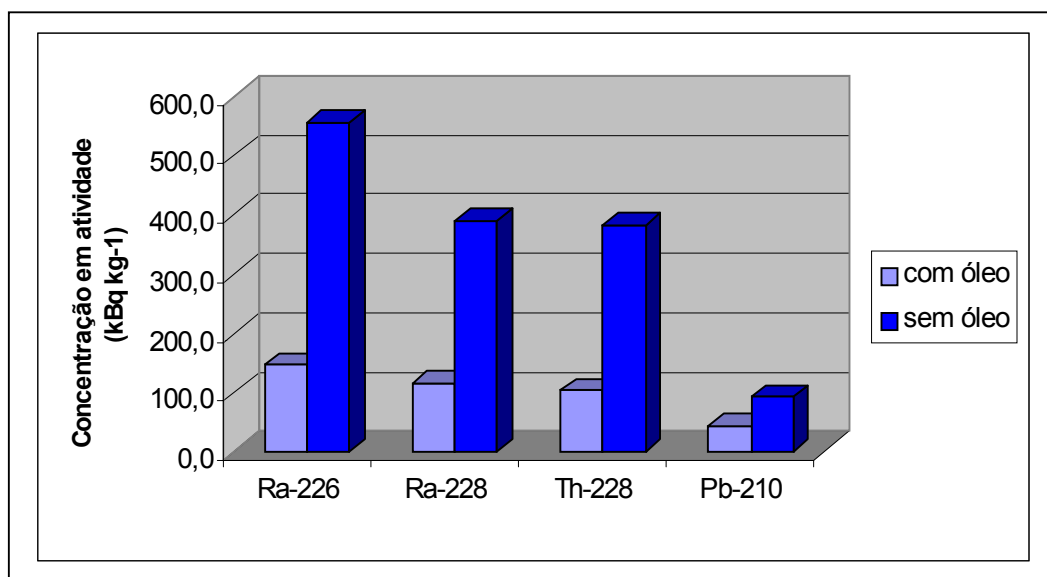


Figura 18 Valores médios de concentração em atividade para os radionuclídeos analisados

O limite mínimo de detecção (LD) para as medidas de concentração em atividade para as amostras foi de aproximadamente 0,1 kBq kg⁻¹ para os diferentes radionuclídeos, ²²⁶Ra,

^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb . A incerteza para as medidas de concentração em atividade variou entre 2 e 6 % (para um nível de confiança de aproximadamente 95 %) para os radionuclídeos analisados.

As concentrações de ^{226}Ra (Apêndice C) atingiram valores bastante elevados, destacando-se as amostras 1, 6, 11, 21, 23, 45, 46 e 47. Para estas amostras a concentração em atividade para o ^{226}Ra variou entre 413,4 e 2.110,0 kBq kg⁻¹. Após a extração do óleo estes valores foram ainda mais altos, variando entre 567,8 e 3.500,0 kBq kg⁻¹. Para as amostras retiradas do Dique de Jericó (Amostras 9, 10, 48 e 49), os valores para o ^{226}Ra variaram desde abaixo do limite de detecção até 34,9 kBq kg⁻¹ após a extração do óleo. Para o restante das amostras analisadas, as concentrações em atividade para o ^{226}Ra variaram entre 0,8 e 119,0 kBq kg⁻¹ antes da extração do óleo e entre 3,8 e 167,8 kBq kg⁻¹ após a extração do óleo.

Um resumo dos resultados da determinação de concentração de atividade para os radionuclídeos selecionados para este estudo (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb) está apresentado nas Tabelas 6a e 6b.

Tabela 6a Faixa de variação da concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb para as amostras sólidas com óleo

Amostras	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th	^{210}Pb
(kBq kg ⁻¹)				
1, 6, 11, 21, 23,				
45, 46, 47	413,4 – 2.110,0	117,9 – 1.550,0	170,4 – 1.602,0	38,8 – 155,5
9, 10, 48, 49	< LD – 25,7	< LD – 35,8	< LD – 17,8	< LD
Outras	0,8 – 119,0	1,0 – 193,3	0,5 – 115,4	< LD – 4,9

Tabela 6b Faixa de variação da concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb para as amostras sólidas sem óleo

Amostras	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th	^{210}Pb
(kBq kg ⁻¹)				
1, 6, 11, 21, 23,				
45, 46, 47	567,8 – 3.500,0	166,7 – 2.195,0	235,5 – 2.248,6	77,6 – 201,0
9, 10, 48, 49	1,2 – 34,9	2,2 – 35,9	1,6 – 24,7	< LD
Outras	3,8 – 167,8	4,4 – 207,6	2,2 – 124,9	< LD – 15,1

Observa-se também no Apêndice C que após a extração do óleo a concentração em atividade de ^{226}Ra aumentou para todas as amostras analisadas. A Figura 19 mostra que o percentual de amostras com maior atividade cresceu após a extração do óleo das amostras.

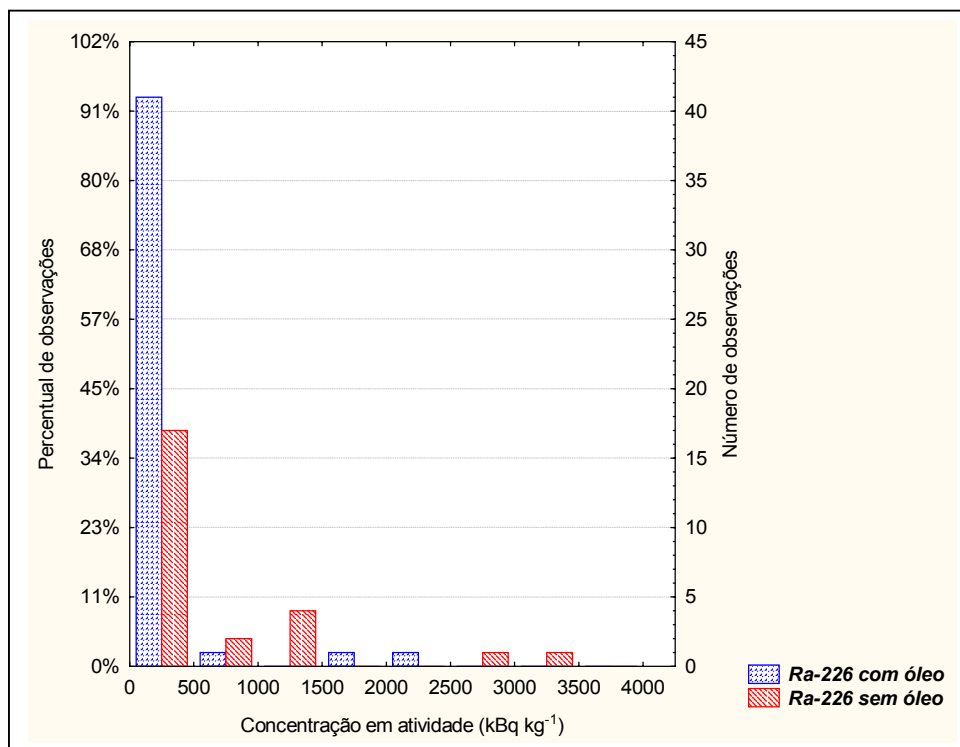


Figura 19 Concentração em atividade de ^{226}Ra para amostras com e sem óleo

Para o ^{228}Ra (Apêndice D) as concentrações em atividade também foram bastante elevadas, destacando-se as mesmas amostras (1, 6, 11, 21, 23, 45, 46 e 47). Para estas, a concentração em atividade para o ^{228}Ra variou entre 117,9 e 1.550,0 kBq kg^{-1} . Houve um acréscimo nestes valores após extração do óleo, que passaram a variar entre 166,7 e 2.195,0 kBq kg^{-1} . Para as amostras retiradas do Dique de Jericó (Amostras 9, 10, 48 e 49) os valores para o ^{228}Ra variaram desde abaixo do limite de detecção até 35,9 kBq kg^{-1} , após a extração do óleo. Para o restante das amostras analisadas, as concentrações em atividade para o ^{228}Ra variaram entre 1,0 e 193,3 kBq kg^{-1} antes da extração do óleo e entre 4,4 e 207,6 kBq kg^{-1} depois de retirado o óleo (Tabelas 6a e 6b).

Do mesmo modo que para o ^{226}Ra , a concentração em atividade de ^{228}Ra aumentou após a extração de óleo para todas as amostras analisadas e pôde-se concluir que praticamente toda a radioatividade se concentra na parte sólida. A Figura 20 compara as concentrações em atividade para o ^{228}Ra para as amostras com e sem óleo.

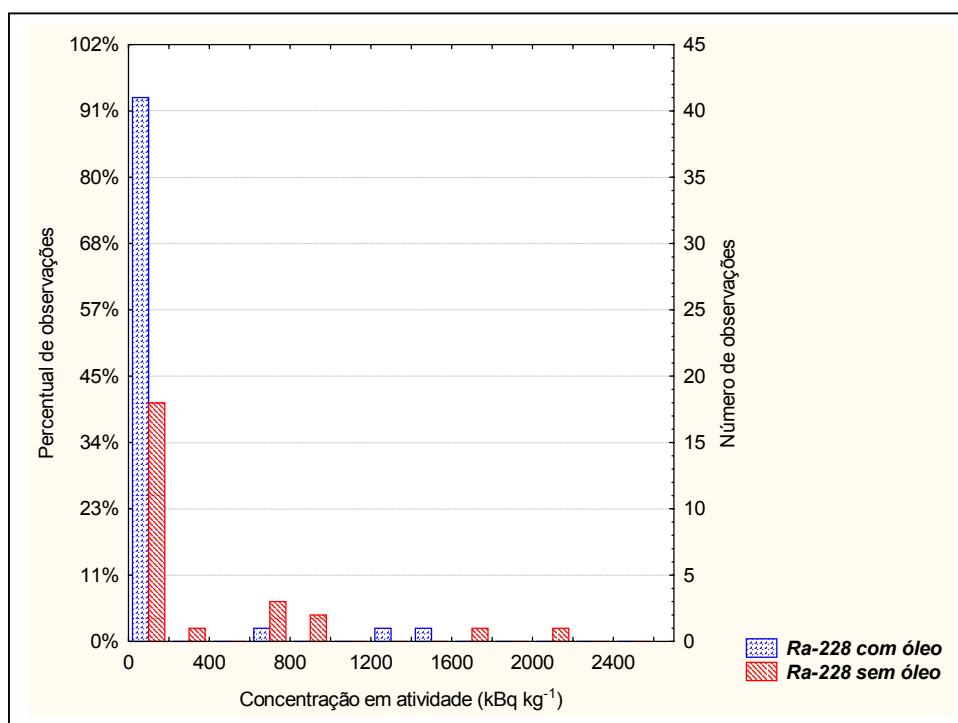


Figura 20 Concentração em atividade de ^{228}Ra para amostras com e sem óleo

Comparando-se com o ^{226}Ra , pode-se dizer que os valores para a concentração em atividade do ^{228}Ra foram sempre próximos aos de ^{226}Ra para as amostras analisadas. Para as amostras de maior atividade, pode-se observar, entretanto, que os valores de concentração em atividade para o ^{226}Ra foram sempre maiores que para o ^{228}Ra .

A Tabela do Apêndice E mostra os valores da concentração em atividade para o ^{228}Th para as amostras com e sem óleo, bem como a variação na concentração em atividade do ^{228}Th após a extração do óleo. Com exceção das amostras 21, 45, 46 e 47, as concentrações em atividade do ^{228}Th nas amostras analisadas foram sempre menores que as concentrações em atividade para o ^{228}Ra embora a diferença entre os valores seja muito pequena. Estes resultados podem ser explicados pelo fato de que o tório não apresenta solubilidade na água de formação e por isso não é extraído junto com o óleo. Considera-se que todo o ^{228}Th nas amostras de borras e incrustações vem do decaimento do ^{228}Ra , seu precursor na série radioativa do ^{232}Th (ZIELINSKY et al., 2001).

Para o ^{228}Th , novamente as amostras brutas que apresentaram maior concentração em atividade foram as amostras 1, 6, 11, 21, 23, 45, 46 e 47 (valores entre 170,4 e 1.602,0 kBq kg⁻¹ para as amostras com óleo e entre 235,5 e 2.248,6 kBq kg⁻¹ após a extração do óleo). Já as amostras retiradas do Dique de Jericó apresentaram concentração em atividade para o ^{228}Th variando entre abaixo do limite de detecção e 24,7 kBq kg⁻¹ para o conjunto de amostras analisadas, com e sem óleo. Para as outras amostras analisadas os valores de ^{228}Th variaram entre 0,5 e 115,4 kBq kg⁻¹ antes da extração do óleo e entre 2,2 e 124,9 kBq kg⁻¹ para as amostras após a extração do óleo (Tabelas 6a e 6b).

Uma comparação entre as concentrações em atividade para o ^{228}Th para as amostras com e sem óleo pode ser vista na Figura 21.

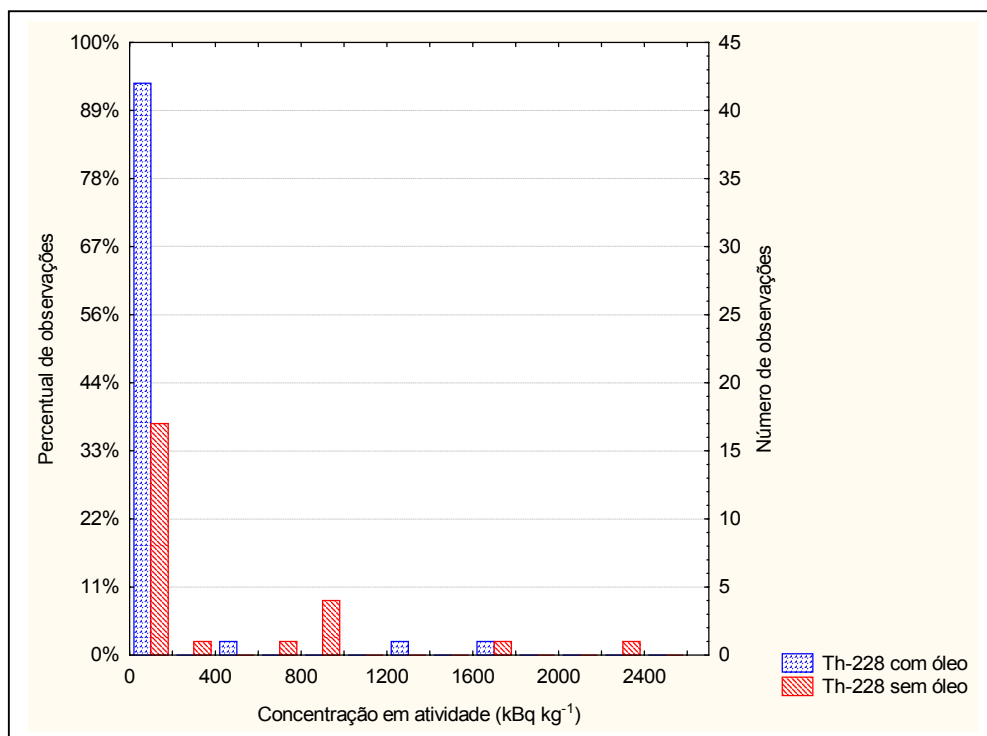


Figura 21 Concentração em atividade de ^{228}Th para amostras com e sem óleo

A concentração em atividade aumentou para todas as amostras analisadas após a extração do óleo, sendo que para as amostras com alto teor de óleo o aumento na concentração em atividade do ^{228}Th foi muito maior que para as amostras com teor de óleo mais baixo.

A concentração em atividade do ^{210}Pb nas amostras de borras e incrustações também foi medida por espectrometria gama. Observou-se que os valores para o ^{210}Pb eram bem mais baixos que para os outros radionuclídeos e que, na maioria das vezes, estava abaixo do limite de detecção (Tabela no Apêndice F). Estes baixos valores para o ^{210}Pb podem ser explicados pelo fato de que, de acordo com a literatura, a presença de ^{210}Pb nas borras e incrustações ocorre durante a extração do gás e não do óleo. Na região estudada neste trabalho, a proporção de gás na mistura que é extraída dos poços é muito pequena, apenas poucos pontos percentuais em relação à mistura total água, óleo e gás que é extraída dos poços. As Tabelas 6a e 6b apresentam os valores encontrados para a concentração em

atividade para o ^{210}Pb nas amostras analisadas antes e após a extração do óleo. Observa-se que as amostras com maior atividade (amostras 1, 6, 11, 21, 23, 45, 46 e 47) apresentaram valores significativos para o ^{210}Pb e estes variaram entre 38,8 e 155,5 kBq kg^{-1} para as amostras com óleo e entre 77,6 e 201,0 kBq kg^{-1} para as amostras sem óleo.

A Figura 22 mostra as concentrações em atividade para o ^{210}Pb para amostras com e sem óleo. Apesar do pequeno número de amostras que apresentaram concentrações em atividade de ^{210}Pb , é possível observar na Figura um deslocamento para regiões de maior concentração em atividade após a extração do óleo.

As Figuras 23 e 24 apresentam uma comparação entre as concentrações em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para as amostras com e sem óleo, respectivamente. Observa-se que a maior parte das amostras apresenta concentrações em atividade desses radionuclídeos inferiores a 200 kBq kg^{-1} antes da extração do óleo. Depois que o óleo foi extraído a maior parte das amostras apresentou valores de concentração em atividade inferiores a 500 kBq kg^{-1} .

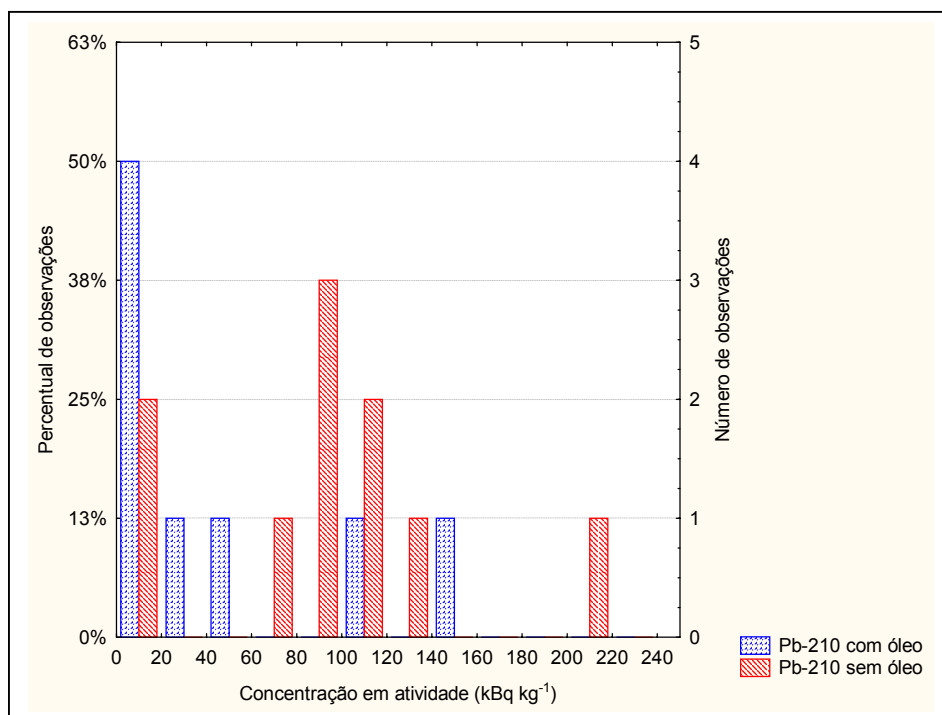


Figura 22 Concentração em atividade de ^{210}Pb para amostras com e sem óleo

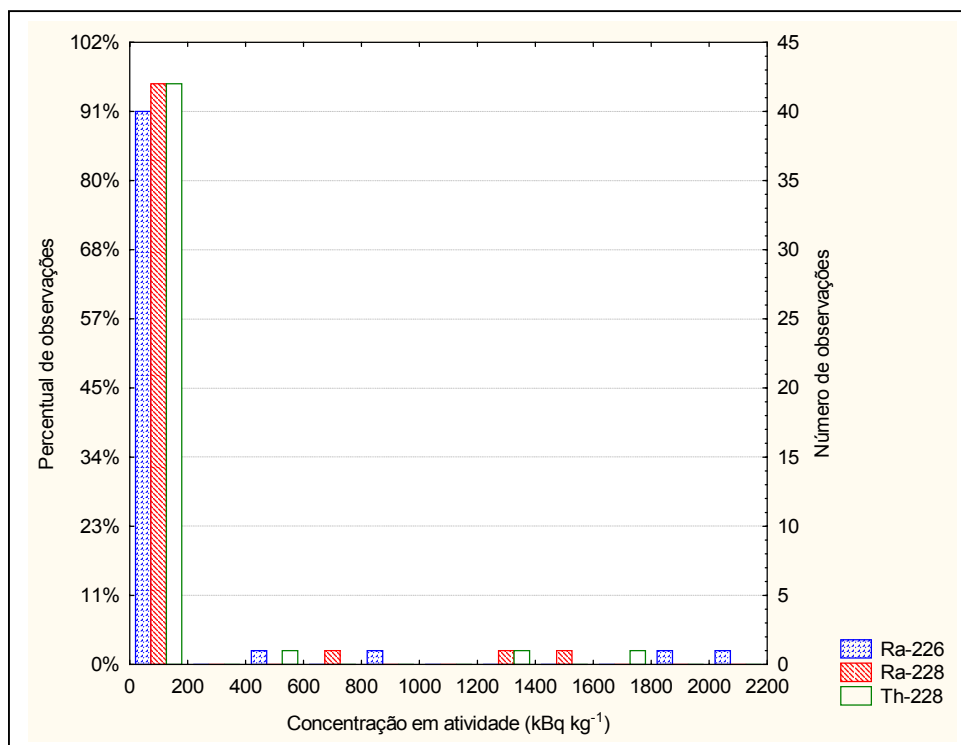


Figura 23 Concentração em atividade de ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²²⁸Th para amostras com óleo

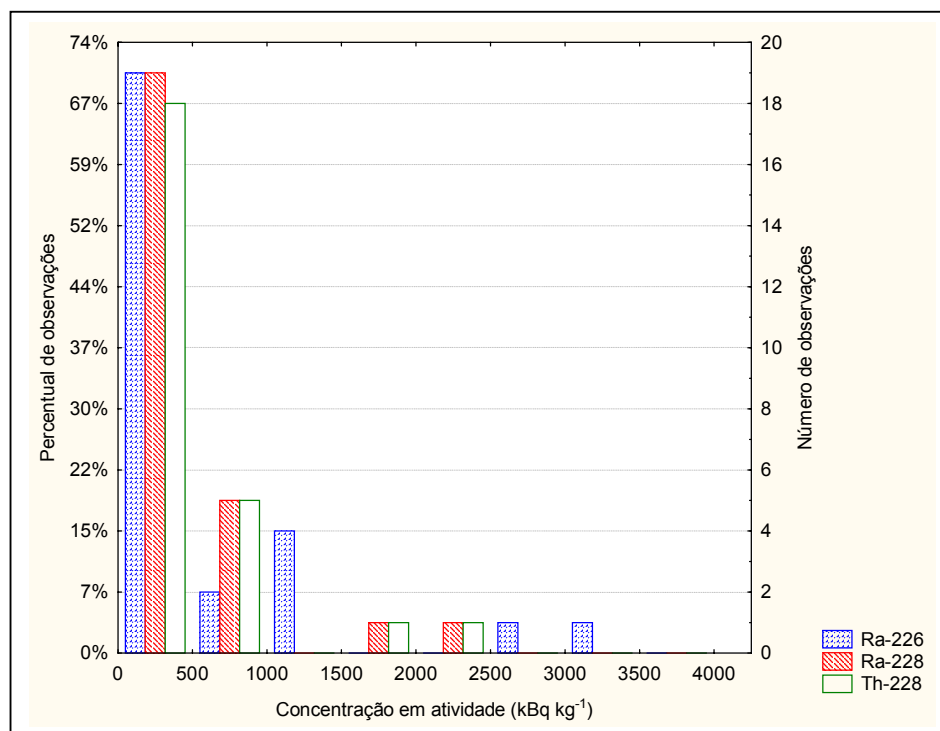


Figura 24 Concentração em atividade de ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²²⁸Th para amostras sem óleo

Óleo extraído das amostras

As concentrações em atividade para ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb foram medidas também para o óleo extraído das amostras de borras e incrustações. A Tabela no Apêndice G mostra estes valores expressos tomando como base a massa de óleo extraído das amostras.

Pode-se observar que várias amostras não aparecem na Tabela do Apêndice G; as amostras 11, 45, 46 e 47 porque não tinham óleo a ser extraído e as amostras 29 a 32, além de 37 a 44 porque aparentemente não apresentaram material sólido suficiente para análise e por isso não foi feita a extração do óleo para estas amostras.

A concentração em atividade dos radionuclídeos analisados foi muito baixa para a maioria das amostras de óleo. A grande maioria dos resultados apresentados no Apêndice G está abaixo do limite de detecção. Apenas a amostra 8 apresentou valores de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb consideráveis (5,8; 7,7; 5,8 e 1,5 kBq kg⁻¹, respectivamente).

As concentrações de ^{226}Ra em amostras de óleo reportadas por Hamlat e colaboradores (2001) também foram muito baixas, variando entre 0,001 e 0,04 kBq kg⁻¹. Do mesmo modo, Savonenkov e outros (1997) também reportaram concentrações de ^{226}Ra de apenas $7,4 \times 10^{-2}$ kBq L⁻¹ ($2,0 \times 10^{-9}$ g L⁻¹) em amostras de óleo cru. Não foram encontrados na literatura consultada valores de concentração de ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb em óleo para ser possível estabelecer uma comparação com os valores obtidos neste trabalho. Os resultados obtidos confirmam o que foi suposto no início deste trabalho, que a maior parte da atividade nas amostras com óleo de borras e incrustações se concentra na parte sólida.

4.3 Determinação da Idade de Amostras de Borrás e Incrustações

Os tambores que são utilizados para armazenamento de rejeitos radioativos estocados no pátio das indústrias de E&P no Brasil não trazem estampadas a sua identificação. Deste modo, saber a sua procedência e há quanto tempo estão estocadas nos depósitos é tarefa quase impossível. Foram encontradas, entretanto, maneiras de se determinar a idade aproximada e a procedência destas amostras. Neste trabalho procurou-se determinar a procedência das amostras desconhecidas através da medida da razão $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$. Foi também determinada a idade aproximada das amostras utilizando-se para isto a razão $^{228}\text{Th} / ^{228}\text{Ra}$ e o conceito de equilíbrio transiente entre o ^{228}Th e o ^{228}Ra (ZIELINSKI et al., 2001).

As amostras de número 1, 2, 4, 5, 6, 12, 13, 14, e 15 deste trabalho foram coletadas de tambores estocados no armazém de rejeitos radioativos próximo à Estação Coletora SZ II, na região de Siririzinho. Fez-se necessário neste estudo identificar não só a procedência das amostras como também confirmar as informações recebidas sobre o tempo de armazenamento das mesmas. Com a finalidade de se comparar informações, as amostras de incrustações retiradas diretamente de tubulações de água produzida (amostras 3, 7, 8 e 11) também foram investigadas. As amostras 9 e 10, que foram retiradas do Dique de rejeitos de Jericó, também mereceram investigação.

Foram calculadas as razões $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ para cada uma das amostras e os resultados estão apresentados na Tabela 7. As amostras que apresentam razões $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ aproximadamente iguais devem ser provenientes de um mesmo local, o que ocorre para as amostras 1 e 6, cujos valores para a razão $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ são 1,4 e 1,3, respectivamente. Do mesmo modo, as amostras 2, 4, 5, 14 e 15, todas coletadas de tambores de armazenamento de rejeitos, apresentaram razões $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ variando entre 1,0 e 1,1 indicando a mesma

procedência. As amostras 9 e 10 foram ambas retiradas do Dique de Rejeitos de Jericó, mas a semelhança entre elas não pode ser observada devido à baixa atividade da amostra número 10, cujo resultado ficou abaixo do limite de detecção para as medidas.

Para as incrustações, observa-se que as amostras 7 e 8 (ambas coletadas de tubulações de água produzida da Estação Coletora SZ-II) devem ser originárias de um mesmo local, pois apresentam razões $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ iguais a 0,8. A amostra 3, também coletada na mesma estação coletora, apresentou valor um pouco diferente, 0,6. A incrustação número 11 foi coletada na Estação coletora Sítio Novo, e apresentou uma razão $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ igual a 1,2.

A Tabela 7 também apresenta os valores das razões $^{228}\text{Th} / ^{228}\text{Ra}$ para as amostras investigadas. O valor máximo para esta relação, que ocorre quando do equilíbrio entre o ^{228}Ra e o ^{228}Th é 1,49 (equação 7). Para as amostras analisadas estes valores variaram entre 0,4 e 1,1.

Tabela 7 Razões $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ e $^{228}\text{Th} / ^{228}\text{Ra}$ e idade das amostras de borras e incrustações

Amostra	Procedência da amostra	$^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$	$^{228}\text{Th} / ^{228}\text{Ra}$	Idade (anos)
1	Tambor	1,4	1,1	4,6
2	Tambor	1,0	0,8	2,6
3	Tubulação	0,6	0,4	0,7
4	Tambor	1,0	0,8	2,7
5	Tambor	1,0	0,9	2,9
6	Tambor	1,3	1,0	4,2
7	Tubulação	0,8	0,8	2,8
8	Tubulação	0,8	0,8	2,6
9	Dique de Jericó	0,7	0,5	1,7
10	Dique de Jericó	ND	ND	ND
11	Tubulação	1,2	0,9	3,8
12	Tambor	0,9	0,7	2,5
13	Tambor	0,6	0,4	1,2
14	Tambor	1,0	0,7	2,6
15	Tambor	1,1	0,8	3,0

As idades aproximadas (em anos) das amostras, calculadas com base no equilíbrio transiente entre o ^{228}Ra e o ^{228}Th , estão ilustradas na Tabela 7. Para toda amostra o cálculo da idade foi feito a partir da expressão que relaciona as atividades do ^{228}Th e ^{228}Ra (equação 7, descrita na seção 2.10 deste trabalho).

Observa-se que as amostras 1 e 6 têm idades muito próximas (4,6 e 4,2 anos, respectivamente) como também as amostras 2, 4, 5, 12, 14 e 15 aparentam ter a mesma idade (entre 2,5 e 3,0 anos), que corresponde ao tempo em que estariam estocadas. Por outro lado, a amostra 9, de rejeito proveniente de Jericó, tem uma idade de apenas cerca de 1,7 anos, indicando que os rejeitos foram depositados no local há um tempo relativamente curto. A amostra 3 de incrustação apresentou idade bem abaixo das demais (0,7 anos). As incrustações 7 e 8 apresentam idades bastante próximas, 2,8 e 2,6 anos, respectivamente e diferentes da amostra 11 de incrustação proveniente de Sítio Novo, com idade aproximada de 3,8 anos.

Os valores encontrados para as amostras 1 e 6, que apresentaram as concentrações de atividade mais elevadas, indicam que as mesmas foram derivadas de um mesmo campo de produção, ou de óleo extraído de um determinado conjunto de poços. A comparação entre as idades das amostras pode indicar se elas foram originadas de uma mesma etapa de limpeza de tanques e tubulações.

4.4 Análises Mineralógicas e Químicas das Amostras de Borras e Incrustações

Como mencionado anteriormente, os tambores de armazenamento de rejeitos no depósito de rejeitos radioativos não estavam etiquetados; sendo assim, não se tem idéia de sua procedência. Além disso, não foi possível classificar com segurança o material armazenado

nestes tambores como borras ou como incrustações. A técnica de fluorescência de raios X foi então usada para determinar a composição química das amostras e daí então poder classificá-las como borras ou incrustações.

Além do mais, a técnica de difração de raios X foi também utilizada, com a finalidade de identificar as fases mineralógicas presentes nas amostras de acordo com seu conteúdo de barita (BaSO_4), calcita (CaCO_3), quartzo (SiO_2) e outras fases.

Os resultados das análises de difração encontram-se na Tabela 8, juntamente com o percentual de óleo extraído de cada amostra antes da caracterização química e mineralógica. Os resultados da análise de fluorescência de raios X estão presentes na Tabela 9.

As amostras coletadas de tambores foram classificadas inicialmente como borras e as coletadas de tubulações de água de produção como incrustações. Além das amostras coletadas de tambores, outras amostras que apresentaram quantidade de sólidos suficiente após a extração do óleo também foram analisadas. Os resultados permitiram não apenas classificar como borras ou incrustações as amostras de tambores como também obter informações adicionais sobre a borras e incrustações de modo geral.

Como pode ser visto na Tabela 8, a barita está presente na maioria das amostras, enquanto que o quartzo está presente apenas nas amostras 2, 9, 13, 14 e 15. O mineral calcita por outro lado, está presente nas amostras 21, 23, 33 e 36. A presença do mineral barita como o principal componente mineralógico da amostra indica que esta é do tipo incrustação, pois as incrustações são constituídas principalmente de barita. Enquanto isto, as borras apresentam uma composição química bem mais complexa que as incrustações, incluindo carbonatos e sílica (GODOY e CRUZ, 2003).

Tabela 8 Composição mineralógica de borras e incrustações

Amostra	Classificação inicial / Procedência	Óleo extraído (%)	Mineral	Mineral
1	Borra/Tambor	11,2	Barita	Rasumita
2	Borra/Tambor	41,6	Quartzo	Mercalita alterada
3	Incrustação/tubulação	9,2	Barita	--
4	Borra/Tambor	35,7	Barita	--
5	Borra/Tambor	53,0	Mercalita (KHSO ₄)	--
6	Borra/Tambor	20,7	Barita	Rasumita
7	Incrustação/tubulação	4,2	Barita	Mercalita
8	Incrustação/tubulação	4,0	Barita	Mercalita
9	Borra/Dique de Jericó	29,1	Quartzo	Barita
10	Borra/Dique de Jericó	35,0	Mercalita	--
11	Incrustação	0	Barita	--
12	Borra/Tambor	13,7	Rasumita (KFe ₂ S ₃)	Barita
13	Borra/Tambor	13,0	Mercalita	Quartzo
14	Borra/Tambor	32,1	Quartzo	Rasumita
15	Borra/Tambor	40,7	Quartzo	Rasumita
21	Borra / Resíduo de satélite	19,2	Barita	Calcita Mn (Mn-CaCO ₃)
23	Incrustação/tubulação	27,4	Barita	Calcita Mn
33	Borra / Lateral e tanque de óleo	71,4	Calcita	Magnetita (Fe ₃ O ₄)
35	Borra / Piso de tanque de óleo	59,5	Provável barita alterada	--
36	Borra / Piso de tanque de óleo	65,7	Calcita	Wallastonita (CaSiO ₃)
45	Incrustação/tubulação	Sem óleo	ND	ND
46	Incrustação/tubulação	Sem óleo	Barita	--

Os resultados da análise das amostras por fluorescência de Raios X foram obtidos como percentual e expressos em termos de grama por quilograma de amostra. Apenas os valores mais significativos, com teores acima de 0,1 %, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 Composição química de borras e incrustações

Amostra	Concentração (g kg ⁻¹)								
	BaO	SiO ₂	SO ₃	CaO	SrO	Fe ₂ O ₃	Cl	Al ₂ O ₃	Perda ao fogo
1	286	58	184	155	53	112	25	32	78
2	26	166	131	193	8	121	21	59	224
3	580	7	299	13	35	16	18	4	25
4	31	196	88	174	9	162	28	76	188
5	37	159	94	208	9	140	29	62	225
6	206	105	120	167	37	140	27	51	115
7	554	23	290	16	25	19	22	12	32
8	556	31	284	16	25	22	14	14	33
9	168	172	169	67	12	239	9	44	93
10	16	45	152	134	8	361	5	19	207
11	122	15	338	138	42	220	15	6	93
12	199	90	145	229	17	116	20	19	129
13	402	127	204	46	28	91	23	28	38
14	23	122	88	252	9	150	41	44	221
15	30	167	104	210	10	142	24	60	207
21	75,3	7	214	104	42	394	15,4	2,2	137
23	165,5	6,0	188,5	289	44	179,5	21,85	2,8	92,9
33	19,5	48,3	43	363	6,2	137	34,7	17,2	309
35	14,9	42,8	54,1	370,5	6,0	138,5	33,8	13,7	304,5
36	34,4	4,4	-	-	67,9	542	-	-	320
45	163,5	4,35	178,5	232,5	45,1	156	23,8	2,2	184
46	155	10,1	182	256	47,4	175	2,8	3,3	159

Baseado nos resultados obtidos a partir de ambas as técnicas foi feita uma classificação das amostras como borras ou como incrustações. As amostras 3, 7, 8, 11, 23, 45 e 46 foram classificadas inicialmente como incrustações, pois foram coletadas de tubulações. As outras amostras foram retiradas de tambores, satélites, poços e do Dique de Rejeitos de Jericó, sendo por isso classificadas como borras. Os parâmetros usados para a classificação final foram quantidade de óleo presente na amostra (as incrustações devem ter menores teores de óleo que as borras), concentração em atividade de rádio, composição química e mineralógica. As concentrações em atividade de rádio são normalmente mais altas para as incrustações do que para as borras. Enquanto isso, a composição mineralógica das incrustações deve apresentar barita como o componente principal. As borras por sua vez devem apresentar teores significativos de silicatos (quartzo) e carbonatos (calcita).

Quanto à composição química das amostras, concentrações elevadas de bário, estrôncio e sulfatos indicam que a amostra deve ser classificada como incrustação, enquanto que a presença de silicatos e de óxido de cálcio indica que a amostra deve ser do tipo borra. A Tabela 10 mostra a classificação das amostras de acordo com essas considerações.

As Figuras 25 e 26 mostram os valores médios de concentração (em percentual de massa) para amostras classificadas como incrustação e como borras, respectivamente. No eixo horizontal, a barra denominada P. fogo (perda de peso) corresponde à quantidade de carbonatos e de matéria orgânica determinados por calcinação a 1.000 °C. Como pode ser visto nessas figuras, a perda de peso média para as amostras de borras foi maior que para as amostras de incrustação. Este fator também foi usado para a classificação das amostras.

Tabela 10 Classificação das amostras analisadas como borras ou incrustações

Amostra	Origem	Classificação inicial	Composição química	Composição mineralógica	Classificação final
1	Tambor	Borra	Incrustação	Incrustação	Incrustação
2	Tambor	Borra	Borra	Borra	Borra
3	Tubulação de água produzida	Incrustação	Incrustação	Incrustação	Incrustação
4	Tambor	Borra	Borra	Incrustação	Borra
5	Tambor	Borra	Borra	Borra	Borra
6	Tambor	Borra	Incrustação	Incrustação	Incrustação
7	Tubulação de água produzida	Incrustação	Incrustação	Incrustação	Incrustação
8	Tubulação de água produzida	Incrustação	Incrustação	Incrustação	Incrustação
9	Dique de Jericó	Borra	Incrustação/ borra	Borra	Borra
10	Dique de Jericó	Borra	Borra	Borra	Borra
11	Tubulação de água produzida	Incrustação	Incrustação	Incrustação	Incrustação
12	Tambor	Borra	Incrustação	Borra	Incrustação
13	Tambor	Borra	Incrustação	Borra	Incrustação
14	Tambor	Borra	Borra	Borra	Borra
15	Tambor	Borra	Borra	Borra	Borra
21	Satélite	Borra	Incrustação	Incrustação/borra	Borra
23	Tubulação de água produzida	Incrustação	Incrustação	Incrustação/borra	Incrustação
33	Lateral de tanque	Borra	Borra	Borra	Borra
35	Piso de tanque	Borra	Borra	Incrustação/borra	Borra
36	Piso de tanque	Borra	Incrustação/ borra	Borra	Borra
45	Tubulação de água produzida	Incrustação	Incrustação	ND	Incrustação
46	Tubulação de água produzida	Incrustação	Incrustação	Incrustação	Incrustação

ND = não determinado

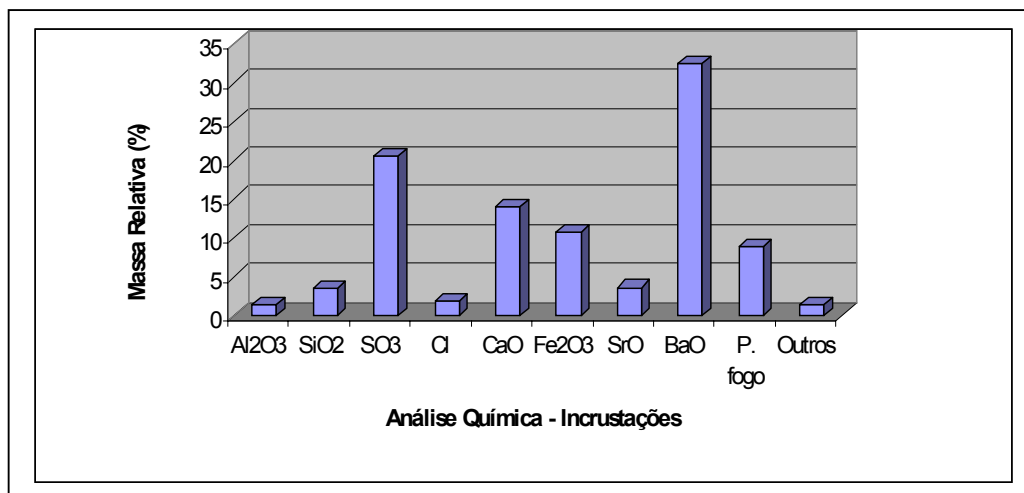


Figura 25 Análise química de amostras de incrustações

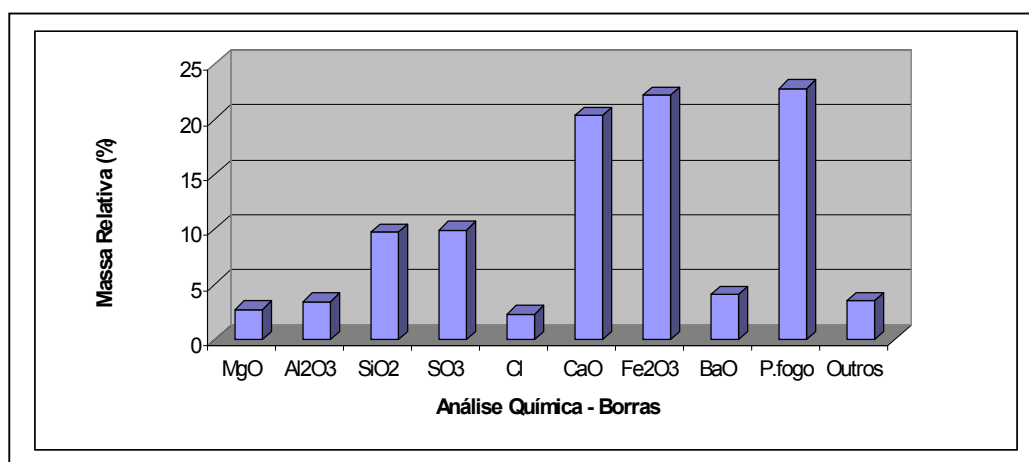


Figura 26 Análise química de amostras de borras

Observa-se nas Figuras 25 e 26 que como era de se esperar, sulfato de bário e sulfato de estrôncio são os constituintes principais das incrustações, enquanto que carbonatos juntamente com silicatos e outros compostos são os constituintes das amostras de borras. Nestas Figuras o componente “outros” se refere aos compostos MgO, P₂O₅, K₂O, TiO₂, Cr₂O₅, MnO, ZnO e I cujos teores na amostra foram muito pequenos. Estes resultados estão

de acordo com o trabalho de Godoy e Cruz (2003), que observaram que as incrustações eram formadas principalmente (75 %) de sulfatos de bário e de estrôncio, enquanto que as borras têm uma composição química mais complexa e variável, que inclui carbonatos (37 %) e sílica. Além do mais, a composição química das incrustações analisadas neste trabalho é semelhante àquela obtida por Hamlat e colaboradores (2003), que determinaram percentagens de 44,1 % BaO, 7,51 % SrO; 1,53 % CaO; 4,48 % PbO₂; 32,7 % SO₃, além de 6,19 % em peso de perda ao fogo.

Após a reclassificação das amostras como borras e incrustações foi feita uma nova análise dos resultados das concentrações de radionuclídeos, desta vez analisando-se separadamente borras e incrustações.

As concentrações em atividade dos radionuclídeos analisados foram bastante elevadas para as amostras de incrustações em comparação às borras. Os valores de ²²⁶Ra variaram entre 77,9 e 2110,0 kBq kg⁻¹, com um valor médio de 672,79 kBq kg⁻¹ para as amostras com óleo. Após a extração de óleo, estes valores passaram a variar entre 110,0 e 3.500,0 kBq kg⁻¹, com valor médio de 1.045,3 kBq kg⁻¹. Para o ²²⁸Ra antes da extração do óleo as concentrações em atividade variaram entre 101,5 e 1.550,0 kBq kg⁻¹ com um valor médio de 523,46 kBq kg⁻¹. Para as amostras sem óleo os valores máximos e mínimos foram, respectivamente, 114,8 e 2.195,0 kBq kg⁻¹, com um valor médio de 730,25 kBq kg⁻¹.

Ainda para as amostras de incrustações, os valores das concentrações em atividade para o ²²⁸Th foram um pouco inferiores aos valores para o ²²⁸Ra, variando entre 67,6 e 1.602,0 kBq kg⁻¹ para as amostras com óleo, com valor médio de 488,93 kBq kg⁻¹. Após a extração do óleo os valores mínimo, máximo e médio foram 88,1; 2.248,6 e 729,94 kBq kg⁻¹, respectivamente. Enquanto isso, os valores para o ²¹⁰Pb foram bastante inferiores aos dos outros radionuclídeos. Para as amostras com óleo eles variaram entre 4,9 e 155,5 kBq kg⁻¹, com uma média de 76,68 kBq kg⁻¹. Depois que o óleo foi extraído das amostras os valores

mínimo e máximo foram 7,1 e 201,0 kBq kg⁻¹ respectivamente, com uma média de 101,36 kBq kg⁻¹. Uma comparação entre os valores médios das concentrações dos diferentes radionuclídeos para as amostras de incrustações podem ser vistas na Figura 27.

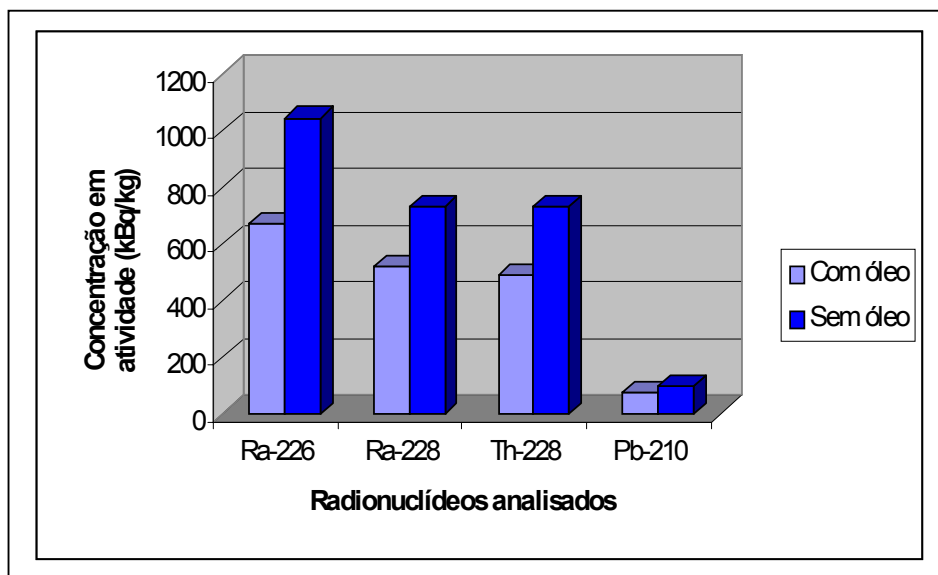


Figura 27 Valores médios para concentração em atividade para as amostras de incrustações

De modo geral, pode-se dizer que para as incrustações os valores da concentração de atividade para o ²²⁶Ra são maiores que para o ²²⁸Ra e que os valores para o ²²⁸Th são semelhantes aos valores para o ²²⁸Ra. Enquanto isso, os valores encontrados para o ²¹⁰Pb são bastante inferiores aos de todos os outros radionuclídeos analisados.

A concentração em atividade dos diferentes radionuclídeos analisados foi bem menor para as amostras de borras do que para as de incrustações (Figura 28). Para as amostras classificadas como borras, os valores de ²²⁶Ra observados antes da extração do óleo ficaram entre 0,8 a 413,4 kBq kg⁻¹, com uma média de 30,72 kBq kg⁻¹. Depois que o óleo foi extraído das amostras de borras, as concentrações em atividade do ²²⁶Ra passaram a variar entre 1,2 e 567,8 kBq kg⁻¹, com valor médio de 105,94 kBq kg⁻¹. As concentrações em atividade para o ²²⁸Ra foram inferiores aos valores para o ²²⁶Ra. Para as amostras com óleo estes valores

variaram entre 1 e 117,9 kBq kg⁻¹, com uma média de 25,23 kBq kg⁻¹. Após a extração do óleo os mesmos valores passaram a ser 2,2 e 166,7 kBq kg⁻¹ com uma média de 75,68 kBq kg⁻¹.

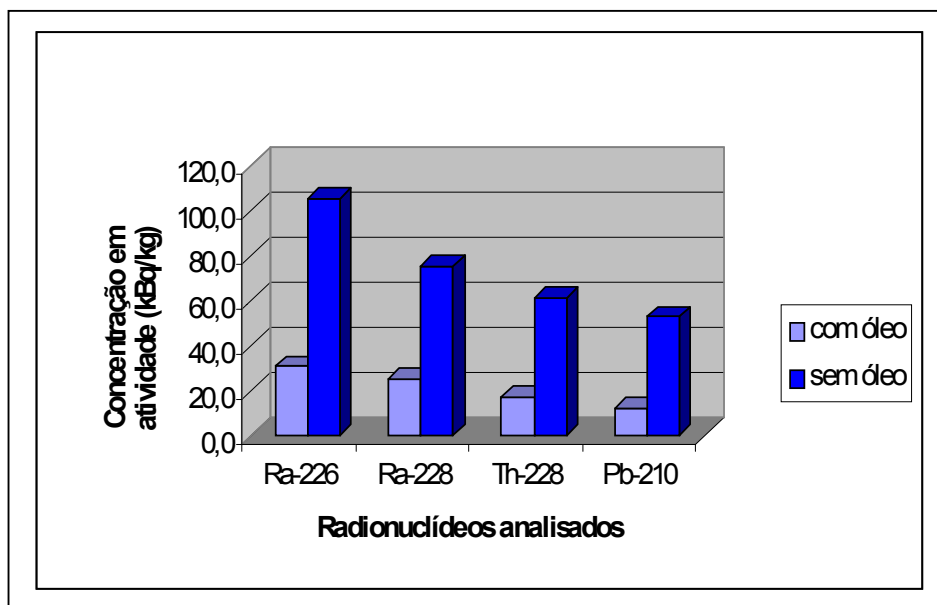


Figura 28 Valores médios para concentração em atividade para as amostras de borras

Para o ²²⁸Th as amostras de borras com óleo apresentaram valores entre 0,5 e 170,4 kBq kg⁻¹ e uma média de 17,18 kBq kg⁻¹. Depois que o óleo foi extraído das amostras estes valores passaram a variar entre 1,6 e 235,5 kBq kg⁻¹, com uma média de 61,38 kBq kg⁻¹. A concentração em atividade para o ²¹⁰Pb nas amostras de borras foi bastante inferior à dos outros radionuclídeos, ficando abaixo do limite de detecção para várias das amostras. Para as demais amostras com óleo os valores variaram entre 0,1 e 48,9 kBq kg⁻¹, com uma média de 12,43 kBq kg⁻¹. Após a extração do óleo estes valores ficaram entre 15,1 e 90,6 kBq kg⁻¹, com uma média de 52,85 kBq kg⁻¹.

O menor valor para a concentração em atividade dos radionuclídeos nas amostras de borras analisadas ocorreu para as amostras retiradas do Dique de Rejeitos de Jericó (amostras 9 e 10, 48 e 49). A concentração em atividade para o ²¹⁰Pb esteve sempre abaixo do limite de detecção para todas as quatro amostras analisadas. Para as amostras com óleo as

concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e de ^{228}Th atingiram valores máximos de 25,7; 35,8 e 17,8 kBq kg^{-1} , respectivamente. Após a extração do óleo estes valores corresponderam a 34,9; 35,9 e 24,7 kBq kg^{-1} . Esta informação será de valia para a administração dos campos de produção do Ativo de Produção Sergipe Terra ao qual pertence o Dique de Rejeitos de Jericó, com vistas à recuperação da área degradada.

Para as amostras de borras os valores para a concentração em atividade do ^{226}Ra foram superiores aos valores para o ^{228}Ra , que foram também superiores aos valores para o ^{228}Th . A concentração em atividade para o ^{210}Pb foi muito menor que para os outros radionuclídeos, ficando na maior parte dos casos abaixo do limite de detecção para este radionuclídeo.

As Figuras 29 a 32 fornecem informações sobre a distribuição de valores para as concentrações em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para as amostras de borras e incrustações com e sem óleo. Muitos dos valores para o ^{210}Pb ficaram abaixo do limite de detecção e por isso não aparecem nas Figuras mencionadas.

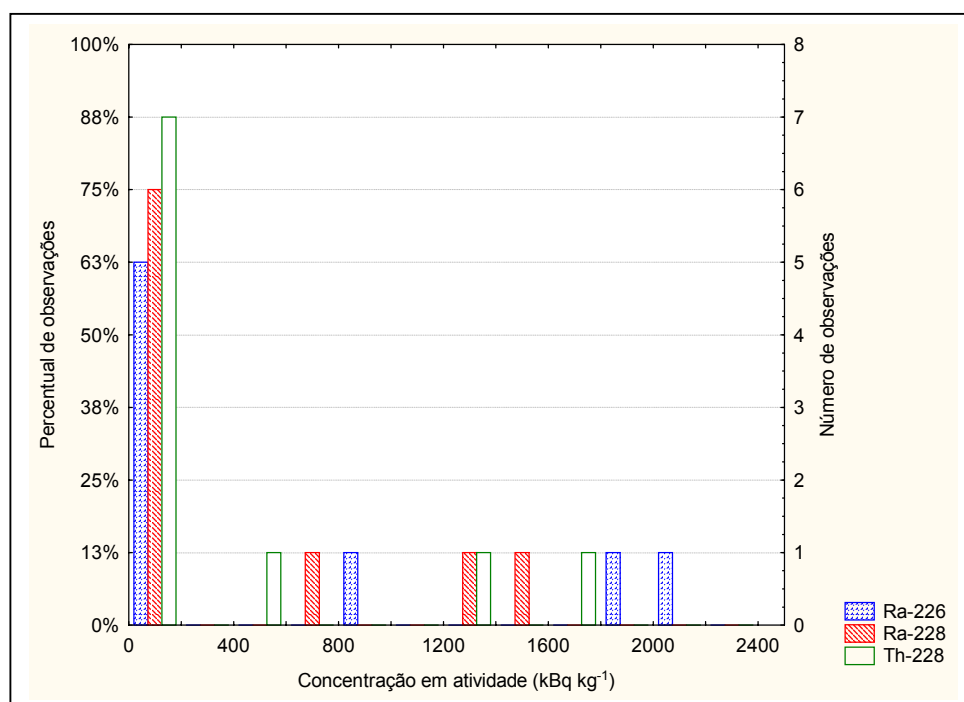


Figura 29 Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para as amostras de incrustação com óleo

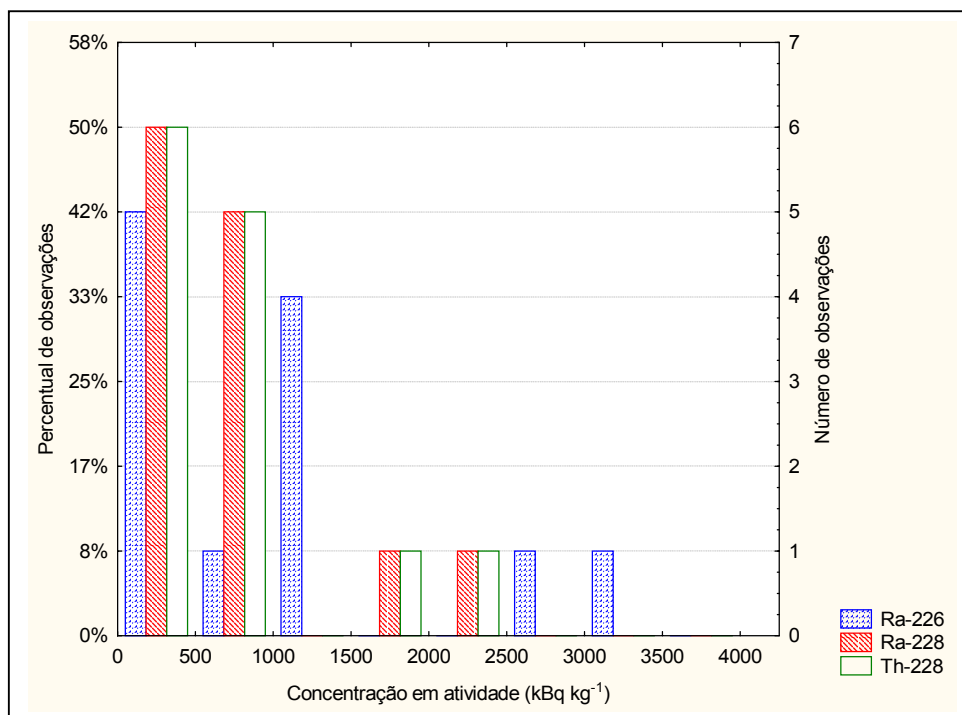


Figura 30 Concentração em atividade de ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²²⁸Th para as amostras de incrustação sem óleo

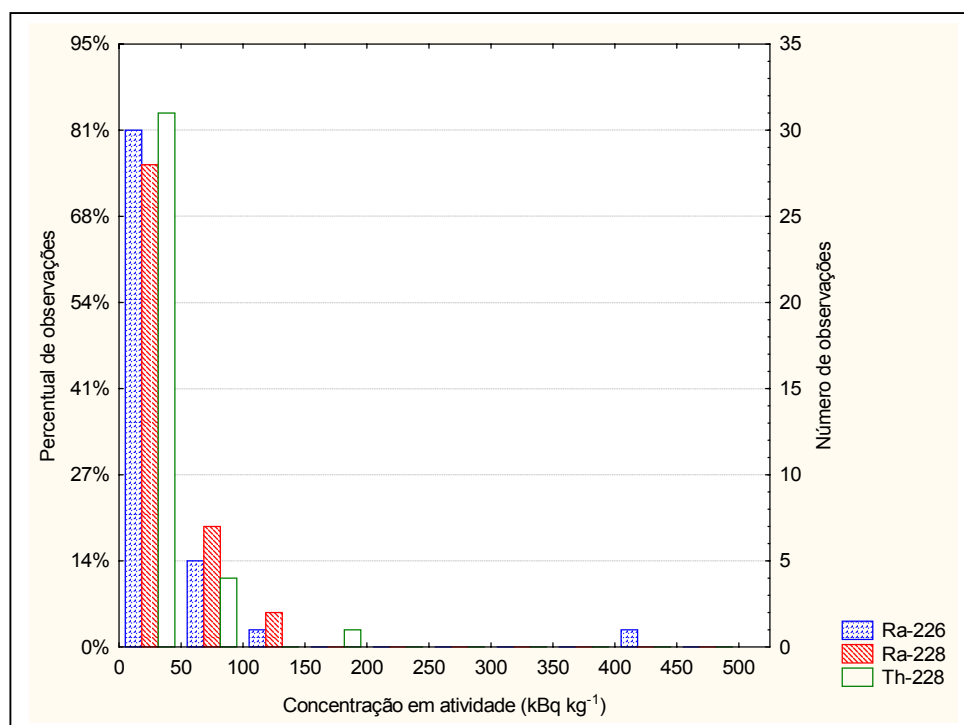


Figura 31 Concentração em atividade de ²²⁶Ra, ²²⁸Ra e ²²⁸Th para as amostras de borra com óleo

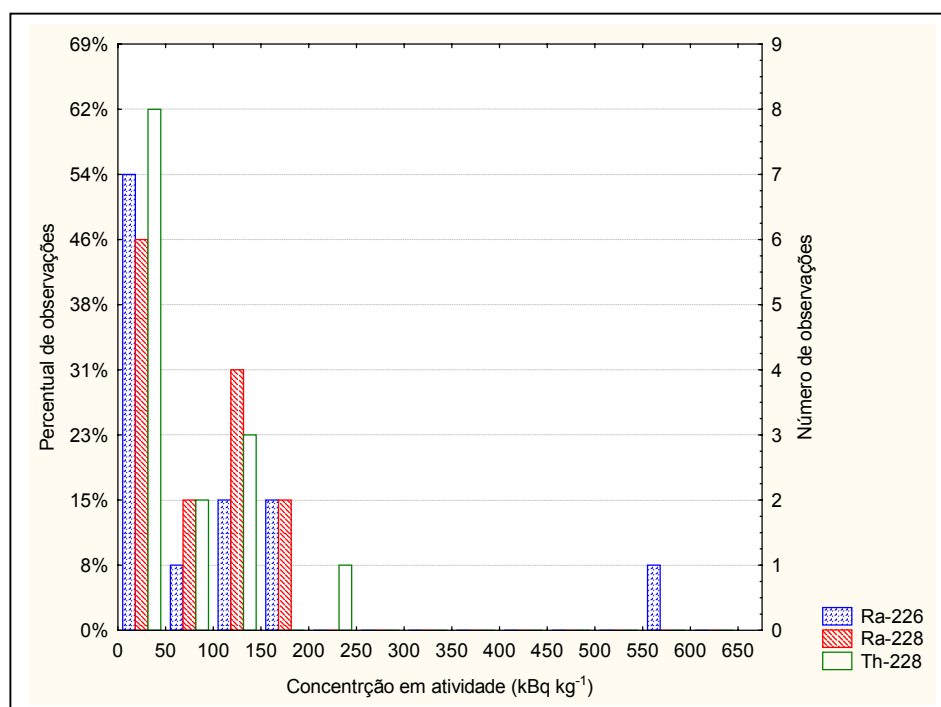


Figura 32 Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th para as amostras de borra sem óleo

As concentrações em atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra atingiram valores bastante elevados para as amostras de incrustações, bem acima dos valores encontrados por Matta (2001), que determinou concentrações máximas para ^{226}Ra e ^{228}Ra de 48 e 42 kBq kg⁻¹, respectivamente, para incrustações retiradas de unidades de petróleo na Bacia de Campos. Os valores encontrados neste trabalho são também muito superiores aos encontrados por outros pesquisadores, como Testa e colaboradores (1994) que encontraram valores de até 2,89 kBq kg⁻¹ para o ^{226}Ra em incrustações retiradas de unidades de produção de petróleo na Tunísia, ou Steinhausler e colaboradores (2000) que reportaram valores de até 1.000 kBq kg⁻¹ para o ^{226}Ra e 360 kBq kg⁻¹ para o ^{228}Ra em incrustações retiradas de diferentes localidades.

Em relação às borras oleosas, os valores encontrados para ^{226}Ra e ^{228}Ra encontram-se na mesma faixa de valores das amostras colhidas na Bacia de Campos (MATTA, 2001), que apresentaram valores médio e máximo de 105 e 340 kBq kg⁻¹ para o

^{226}Ra e de 78 e 286 kBq kg^{-1} para o ^{228}Ra . Entretanto, os valores encontrados neste trabalho são muito superiores aos de outros autores, tais com Testa e colaboradores (1994) que encontraram valores para o ^{226}Ra de 0,066 kBq kg^{-1} e de 0,453 para o ^{228}Ra em borras retiradas de três diferentes plantas de tratamento de petróleo. Valores tão variáveis para os isótopos de rádio nos rejeitos de diferentes origens da indústria de petróleo podem ser explicados com base em considerações geológicas (EL AFIFI e AWWAD, 2005).

Quanto ao ^{228}Th , os valores das concentrações em atividade para as incrustações foram muito maiores que os reportados por Steinhäusler (2000), que encontraram valores máximos de 360 kBq kg^{-1} para incrustações coletadas em diferentes países. Estes valores foram também superiores ao valor de 24 kBq kg^{-1} para concentração em atividade de ^{228}Th para diferentes tipos de rejeitos coletados por El Afifi e Awwad (2005).

A concentração de ^{210}Pb aumentou após a extração do óleo das amostras. Os valores para o ^{210}Pb foram todos superiores àqueles encontrados para incrustações formadas quando da extração de óleo e publicados por Heaton e Lambley (1995), que variaram entre 3,9 e 12 kBq kg^{-1} . Os valores de concentração em atividade (0,1 a 0,7 kBq kg^{-1} para borras e incrustações) reportados por Lysebo e colaboradores (1996) foram inferiores aos reportados neste trabalho. Enquanto isso, Al-Masri e Suman (2003) encontraram valores de ^{210}Pb de até $174 \pm 9 \text{ kBq kg}^{-1}$ em incrustações na indústria de geração de energia por gás natural.

4.5 Resultados para as Amostras de Água

Informações sobre as amostras de água coletadas neste trabalho podem ser encontradas no Apêndice B. Enquanto isso, a Tabela 11 apresenta os valores para as concentrações em

atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th e ^{210}Pb , além das concentrações de bário para as amostras de água de produção coletadas na Estação Coletora SZ – II (amostras 1A, 2A, 7A, 8A e 9A), na Estação Coletora Bonsucesso (amostras 3A e 4A), além de amostras de água que, partindo da Estação Coletora Bonsucesso são enviadas para a indústria de mineração de potássio da Companhia do Vale do Rio Doce (amostras 5A e 6A). As amostras desde 1A até 6A foram coletadas em julho de 2002 e as amostras 7A até 9A, em fevereiro de 2004.

Observa-se na Tabela 11 que os valores para as concentrações em atividade do ^{226}Ra variaram entre 1,04 e 2,79 Bq L⁻¹, estando dentro do intervalo de valores reportados na literatura pesquisada que vão desde 0,06 Bq L⁻¹ (TESTA et al., 1993) até 286 Bq L⁻¹ (STEINHÄUSLER et al., 2000).

Tabela 11 Valores de concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th , ^{210}Pb e concentração de bário para as amostras de água produzida

Amostra	Local de coleta	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th	^{210}Pb	Ba
Bq L ⁻¹						mg L ⁻¹
1A	Estação SZ-II (Sirizinho)	< LD	1,97	1,25	< LD	2,3
2A	Estação SZ-II (Sirizinho)	ND	ND	ND	ND	ND
3A	Bonsucesso / Vale do Rio Doce	2,79	7,82	2,54	< LD	12
4A	Bonsucesso / Vale do Rio Doce	2,64	6,96	1,57	< LD	11
5A	Vale do Rio Doce	1,31	< LD	1,43	< LD	1,2
6A	Vale do Rio Doce	1,06	< LD	2,06	< LD	1,2
7A	SZ-II	1,04	< LD	< LD	< LD	3,1
8A	SZ-II -Linha de transferência	< LD	2,62	< LD	< LD	2,8
9A	Satélite II, SZ-II,	< LD	2,63	1,06	2,15	2,8
LD		0,88	1,59	0,98	1,0	ND

LD = Limite mínimo de detecção

ND = não determinado

Os valores para ^{228}Ra ficaram entre $1,97 \text{ Bq L}^{-1}$ e $7,82 \text{ Bq L}^{-1}$ (Tabela 11). Vegueria e colaboradores (2002a) apresentaram valores de concentração em atividade de ^{226}Ra variando entre $0,012$ e $6,0 \text{ Bq L}^{-1}$ e valores para a concentração em atividade de ^{228}Ra entre $< 0,05$ e $12,0 \text{ Bq L}^{-1}$, para a água de produção de cinco plataformas de petróleo na Bacia de Campos no Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Os valores obtidos por estes pesquisadores estão na mesma faixa que os obtidos neste trabalho. Strand (2004) obteve concentrações de ^{226}Ra ($0,7$ a $10,4 \text{ Bq L}^{-1}$) e de ^{228}Ra ($0,3$ a $10,0 \text{ Bq L}^{-1}$), também da mesma ordem de grandeza para 27 amostras de água produzida de plataformas de petróleo na Noruega.

Os valores de concentração para o ^{228}Th em água ficaram entre $1,06$ e $2,54 \text{ Bq L}^{-1}$. Estes valores são relativamente elevados se considerarmos que o tório é muito pouco solúvel, não dissolvendo na água de formação que é extraída com o petróleo. O ^{228}Th presente na água de produção deve ter se formado a partir de seu antecedente, o ^{228}Ra . Não foram encontrados estudos que reportassem valores de concentração de ^{228}Th em água de produção.

A maioria das amostras de água de produção analisadas não apresentou valores para concentração em atividade para o ^{210}Pb . Apenas a amostra 9A apresentou um valor de $2,15 \text{ Bq L}^{-1}$ para a concentração em atividade deste radionuclídeo. Era de se esperar que os valores para o ^{210}Pb fossem bastante baixos e até mesmo ausentes, desde que a quantidade de ^{210}Pb presente nos rejeitos das indústrias de E&P de óleo é geralmente muito pequena. Este radionuclídeo é geralmente detectado na indústria de extração de gás, pois o seu antecedente, o ^{222}Rn é extraído preferencialmente na fase gasosa (BJORNSTAD e RAMSOY, 1999). Não foram encontrados na literatura valores para a concentração em atividade de ^{210}Pb em águas de produção.

Valores para concentração de chumbo total em água produzida de duas plataformas de petróleo na Bacia de Campos apresentaram valores bastante baixos, entre $4,04$ e $12,37 \mu \text{ L}^{-1}$ (VEGUERIA et al., 2002b). Em uma pesquisa realizada em plataformas de petróleo na

Louisiana, Estados Unidos, 15 amostras de água de produção foram coletadas e analisadas quanto ao teor de chumbo. Oito das amostras analisadas apresentaram concentração de chumbo abaixo do limite de detecção. Para o restante das amostras o valor médio para o chumbo foi de $284,6 \mu\text{L}^{-1}$ (MEINHOLD et al., 1995).

A Tabela 12 mostra os resultados da análise de rotina realizada pela PETROBRAS da água de produção gerada na Estação Coletora SZ-II em Siririzinho. A água foi coletada na entrada do tanque de flotação. Enquanto isto a Tabela 13 apresenta a mesma informação para a água produzida na saída do tanque pulmão em SZ-II.

Tabela 12 Resultado da análise físico-química de amostras de água produzida coletadas na entrada do tanque de flotação – Estação Coletora SZ-II

Parâmetros Analisados	Valor (mg L^{-1}) ¹
pH (20 °C)	7,16
Massa específica (20 °C)	1,0901
Salinidade (NaCl)	140.362
Dureza Total (CaCO_3)	8.221
Sólidos Totais Dissolvidos	139.936
Alcalinidade Total (CaCO_3)	459
CÁTIONS	
Na^+ e K^+	51.656
Ca^{2+}	1.280
Mg^{2+}	1.222
Ba^{2+}	9,0
Sr^{2+}	32,4
Ferro total	0,11
ÂNIONS	
Cl^-	85.068
SO_4^{2-}	150
OH^-	0
CO_3^{2-}	0
HCO_3^-	560

1 com exceção do pH que é adimensional

Fonte: PETROBRAS

Observa-se nas Tabelas 12 e 13 que a água de produção tem um pH próximo ao neutro e que a salinidade (expressa como NaCl) e o teor de sólidos totais dissolvidos é muito alta. A

concentração dos cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} foi bastante elevada, do mesmo modo que a concentração de cloretos. O teor de bário apresentado nas Tabelas 12 e 13 foi de 9 mg L^{-1} , estando situado na faixa de valores determinados neste trabalho (entre 1,2 e 12 mg L^{-1} , Tabela 11).

Tabela 13 Resultado da análise físico-química de amostras de água produzida coletadas na saída do tanque pulmão – Estação Coletora SZ-II

Parâmetros Analisados	Valor (mg L^{-1})
pH (20 °C)	7,16
Massa específica (20 °C)	1,0894
Salinidade (NaCl)	136.966
Dureza Total (CaCO_3)	7.918
Sólidos Totais Dissolvidos	136.966
Alcalinidade Total (CaCO_3)	450
CÁTIONS	
Na^+ e K^+	50.521
Ca^{2+}	1.466
Mg^{2+}	1.036
Ba^{2+}	9,0
Sr^{2+}	30,7
Ferro total	0,04
ÂNIONS	
Cl^-	83.010
SO_4^{2-}	287
OH^-	0
CO_3^{2-}	0
HCO_3^-	549

1 com exceção do pH que é adimensional
Fonte: PETROBRAS

Os valores encontrados para o Ba neste trabalho ($1,2 - 12 \text{ mg L}^{-1}$) estão na mesma faixa de valores encontrados por Vegueria e colaboradores (2002a) para a água produzida da Bacia de Campos, Rio de Janeiro, que variaram entre 0,36 e $25,7 \text{ mg L}^{-1}$. Comparando com a água de produção de três plataformas de petróleo no Mar do Norte (ROE, 1999), os valores deste trabalho para concentração de Ba são bem menores que a faixa de valores determinada pelo autor ($107 - 228 \text{ mg L}^{-1}$).

Observou-se que havia correlação entre os valores de ^{226}Ra e ^{228}Ra ($R^2 = 0,94$), entre Ba e ^{226}Ra ($R^2 = 0,98$) e entre Ba e ^{228}Ra ($R^2 = 0,99$). Os valores para R^2 , representativos da correlação entre Ba e os dois isótopos de rádio estão próximos daqueles encontrados por Vegueria e outros (2002a): $R^2 = 0,926$ para o ^{226}Ra e $R^2 = 0,785$ para o ^{228}Ra .

As concentrações de atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb medidas nas amostras de sólido resultantes da filtração das amostras de água podem ser encontradas na Tabela 14.

Os valores para o ^{226}Ra variaram entre 0,15 e 6,19 kBq kg⁻¹, enquanto que os valores de ^{228}Ra variaram entre 0,22 e 11,16 kBq kg⁻¹, sendo sempre maiores que para o ^{226}Ra . Quanto ao ^{228}Th , observa-se que os valores (0,13 a 8,82 kBq kg⁻¹), exceto para as amostra 8A e 9A foram maiores que para o ^{228}Ra . Para a maioria das amostras de filtrado de água a concentração de ^{210}Pb foi nula ou abaixo do limite mínimo de detecção. Apenas a amostra 8A apresentou valor de 0,54 kBq kg⁻¹ para a concentração em atividade do ^{210}Pb .

Tabela 14 Valores de concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb para as amostras de filtrado das águas

Amostra	^{226}Ra	^{228}Ra	^{228}Th	^{210}Pb
kBq kg ⁻¹				
1A	2,7	5,07	6,56	< LD
2A	2,2	4,5	5,32	< LD
3A	2,4	3,7	5,52	< LD
4A	4,2	6,7	8,82	< LD
5A	0,89	1,1	1,26	< LD
6A	1,0	1,5	1,66	< LD
7A	ND	ND	ND	ND
8A	6,19	11,16	2,44	0,54
9A	0,15	0,22	0,13	0
LD	0,1	0,19	0,13	0,2

LD = Limite de detecção

ND = não determinado

Não foram encontrados na literatura valores para comparação. Estes precipitados contêm óleo cru, resíduos de incrustações arrancados das tubulações e outras impurezas que acompanham a água produzida se esta for descartada sem tratamento. Os valores observados

para os precipitados justificam a recomendação de que toda a água produzida deve ser tratada antes de ser descartada ou reutilizada no processo.

4.6 Normas mínero-industriais

É importante mencionar que durante a realização deste trabalho foi elaborada a Norma CNEN-NN-4.01, de janeiro de 2005, da Comissão Nacional de Energia Nuclear. Este regulamento se aplica às instalações mínero-industriais que manipulam, processam, bem como armazenam minérios, matérias-primas, estéreis, resíduos, escórias e rejeitos contendo radionuclídeos das séries naturais do urânio e do tório. De acordo com a referida Norma, estão isentas de controle as instalações que manuseiem ou gerem materiais com atividade específica das substâncias radioativas sólidas naturais ou concentradas inferior a 10 Bq g^{-1} (10 kBq kg^{-1}). A Norma estabelece ainda que a dose adicional a que sejam submetidos os trabalhadores em decorrência de suas atividades neste tipo de instalação seja inferior a 1 mSv ano^{-1} .

Assim, as instalações estudadas neste trabalho devem ser submetidas aos requisitos estabelecidos por esta norma da CNEN. Além do mais, elas devem ser classificadas como “instalações da categoria I” que são, de acordo com a Norma, instalações que apresentam atividade específica das substâncias radioativas sólidas naturais ou concentradas superior a 500 Bq g^{-1} (500 kBq kg^{-1}). Estas instalações devem enviar à CNEN, dentre outros dados, estudos sobre a geologia, hidrologia e ecologia do local, plano de treinamento de pessoal, plano de proteção radiológica ocupacional, plano de monitoração ambiental e de efluentes, além de plano de gerência de rejeitos. Além disso, inspeções e auditorias deverão ser realizadas pela CNEN regularmente.

A implementação dessa Norma será importante, sem dúvida, para assegurar a proteção dos trabalhadores das instalações de extração e produção de petróleo, bem como para a preservação do meio ambiente.

5 CONCLUSÕES

Os elevados valores das taxas de dose equivalente observados neste trabalho (de até $300 \mu\text{Sv h}^{-1}$ em satélites próximos às estações coletoras estudadas e de até $480 \mu\text{Sv h}^{-1}$ na Estação Coletora Jordão) demandam atenção especial quanto à proteção dos trabalhadores das instalações. Mesmo considerando que estes permaneçam apenas uma hora diária próximo a estes locais, a dose anual recebida seria de até 96 mSv, praticamente o dobro do limite de 50 mSv estabelecido pela CNEN para a dose efetiva anual.

Assim, recomenda-se que a permanência de trabalhadores nestas áreas de produção seja mantida no mínimo possível durante as operações de rotina da instalação. Além disso, os trabalhadores encarregados de operações de limpeza e de manutenção devem ser monitorados e instruídos quanto aos riscos da radiação. Os locais onde os níveis de radiação são elevados devem ser sinalizados e de acesso restrito.

No que se refere à quantificação do teor de radionuclídeos nas amostras sólidas, verificou-se que os teores de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th foram bastante variáveis, atingindo valores de 2.110, 1.550 e 1.602 kBq kg^{-1} , respectivamente, para as amostras brutas. A concentração de radionuclídeos aumentou consideravelmente após a extração do óleo das amostras, atingindo valores máximos de 3.500, 2.195 e 2.248,6 kBq kg^{-1} , para ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{228}Th , respectivamente.

Os teores de radionuclídeos encontrados nas amostras de óleo, por outro lado, foram muito menores que os das amostras sólidas, ficando na maioria dos casos, abaixo do limite de detecção do sistema de espectrometria gama. Estes resultados permitem concluir que a atividade dos diferentes radionuclídeos analisados realmente se concentra na parte sólida dos rejeitos.

As amostras de maior atividade apresentaram valores de concentração de ^{228}Ra sempre inferiores aos de ^{226}Ra . Para o restante das amostras estes valores não foram muito diferentes. A razão isotópica $^{226}\text{Ra} / ^{228}\text{Ra}$ permitiu estabelecer a procedência das amostras analisadas, indicando se foram coletadas de um mesmo local, ou se foram oriundas de um mesmo conjunto de poços.

De modo geral, a concentração em atividade do ^{228}Th foi menor que para o ^{228}Ra . Estes resultados decorrem do fato que o ^{228}Th encontrado nas amostras de borras e incrustações é formado pelo decaimento do ^{228}Ra , seu precursor na série radioativa do ^{232}Th . O teor de ^{228}Th nas amostras foi utilizado como ferramenta para estimar o tempo de armazenamento dos rejeitos, contado a partir de sua produção.

A determinação da idade demonstrou que as amostras de incrustação eram menos recentes que as amostras de borras armazenadas em tambores. Uma amostra retirada do Dique de Jericó deve ter sido depositada há 1,7 anos (tomando-se como referência de tempo o instante da coleta), indicando que o local, pelo menos recentemente, ainda tem sido usado para deposição de materiais contendo radioatividade.

Os valores para a concentração em atividade do ^{210}Pb foram bem mais baixos que para os demais radionuclídeos e, na maioria das vezes, apresentaram-se abaixo do limite de detecção. Estes resultados demonstram que a presença de ^{210}Pb nas borras e incrustações é menos intensa que para os outros radionuclídeos, quando da extração do óleo.

A análise mineralógica das amostras mostrou-se extremamente importante para permitir a classificação final das mesmas como borras ou incrustações. A presença do mineral barita como componente principal na amostra, por exemplo, foi um dos parâmetros utilizados para identificá-las como do tipo incrustação. A análise química realizada, também contribuiu para permitir a identificação das amostras. Com base nesta análise, concluiu-se que sulfato de

bário e sulfato de estrôncio são os constituintes principais das incrustações, enquanto que carbonatos e silicatos, juntamente com outros compostos são os constituintes das borras.

A análise química e a espectrometria gama da água de produção demonstraram que os níveis de bário, ^{226}Ra e ^{228}Ra encontrados nas amostras coletadas foram compatíveis com os valores normalmente encontrados na literatura. A correlação observada entre bário e ^{226}Ra , entre bário e ^{228}Ra e entre ^{226}Ra e ^{228}Ra , confirma a hipótese de que estes radionuclídeos são trazidos para a superfície juntamente com a barita. Além destes radionuclídeos, foi detectada também a presença do radioisótopo ^{228}Th na água de produção. O ^{210}Pb , por outro lado, não foi detectado nas amostras de água analisadas, fato que era de se esperar, devido aos baixos valores para concentração deste isótopo nas amostras de borras e incrustações.

Os níveis de radioatividade encontrados nas estações coletoras pesquisadas indicam que, além dos cuidados especiais em relação à proteção dos trabalhadores, é recomendável a adoção de procedimentos específicos quanto ao gerenciamento de rejeitos. Como etapa preliminar desse gerenciamento, deve ser estudada a melhor maneira de se realizar operações de manutenção e limpeza de modo a minimizar a produção de resíduos. Estes procedimentos começam com atitudes simples como a segregação de resíduos comprovadamente radioativos, os quais devem ser armazenados em tambores, rotulados com indicação de origem e data de recolhimento, para deposição final. Assim sendo, materiais usados durante operações rotineiras tais como luvas, batas, estopas e outros devem ser separados do material radioativo. Além disso, operações como centrifugação e filtração, devem ser realizadas com o objetivo de reduzir o volume de rejeitos radioativos, uma vez que ficou demonstrado que praticamente toda a radioatividade se concentra na parte sólida das borras e incrustações.

Os resultados deste trabalho indicam haver amostras com concentração em atividade muito superior à média das amostras investigadas. Isto mostra a necessidade da continuidade

dos estudos visando identificar quais os poços ou conjunto de poços que são responsáveis pela produção de rejeitos com alta atividade.

Os resultados desses estudos contribuíram para redução do volume total de rejeitos a serem armazenados, uma vez que, sabendo-se que a radioatividade se concentra na parte sólida dos rejeitos, foi possível tomar medidas para segregar esses rejeitos, separando-se os de maior atividade daqueles de atividade reduzida.

REFERÊNCIAS

ABOUT X-ray diffraction. Disponível em: <www.rigakumsc.com/xrd/about.html>, Acesso em: 23 dez. 2003.

AKSOY, A.; AL-JARALLAH, M.; AL-HADDAD, M. N. Natural radioactivity in the scale of water well pipes. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 61, p. 33 – 40, 2002.

AL-MASRI, M. S.; HAMWI, A.; MIKHLALLATY, H. Radiochemical determination of lead-210 in environmental water samples using Cerenkov counting. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapeste, v. 219, n. 1, p. 73-75, 1997.

AL-MASRI, M. S.; SUMAN, H. NORM waste management in the oil and gas industry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapeste, v. 256, n. 1, p. 159 – 162, 2003.

ALMEIDA, M. G. **Estudo para o aproveitamento do urânio como sub-produto da fosforita no Nordeste brasileiro**. 1974. 78f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1974.

ALVES, M. R. F. V. R. **Reciclagem de borra oleosa**: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe. 2003. 142 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Núcleo de Estudos do Semi-Árido, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2003.

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, p. 231 – 242, 2001.

BJORNSTAD, T.; RAMSOY, T. The “invisible” radioactive scale. In: INTERNATIONAL OIL FIELD CHEMICAL SYMPOSIUM, 10., 1999, Fagernes, Norway. **Proceedings...** Oslo: Norwegian Society of Chartered Engineers, 1999.

BLUNT, D. L.; SMITH, K. P. Dose assessment for management alternatives for NORM-contaminated equipment within the petroleum industry. THIRD ANNUAL CONFERENCE ON THE RECYCLE AND REUSE OF RADIOACTIVE SCRAP METAL. Knoxville, United States. 1995.

BURNETT, W. C.; VEEH, H. H. Uranium-series studies of marine phosphates and carbonates. In: M. IVANOVICH and R. S. HARMON (ed.). **Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine and environmental sciences**. 2. ed. Oxford: Oxford Univ. Press, 1990. p. 487-512.

CAPONE, D. W.; CHATTERJEE, S.; CLELAND, T.; FORTUNATO, D.; ROHRIG, G.; WALKER, H. B.; BUSH, T. O. Results of bench-scale testing of a mobile on-site NORM treatment system in Texas and New Mexico. National Energy Technology Laboratory. Department of Energy (DOE), 1997. Disponível em: <www.netl.doe.gov/publications/proceedings/97/97ng/ng97_pdf/NG2-8.PDF> Acesso em: 18 jan. 2002.

CARVALHO, G. C. **Química Moderna**. São Paulo: Scipione, 1997. v. 3. cap 12, p. 273 – 294.

CECCARELLO, S.; BLACK, S.; READ, D.; HODSON, M. E. Industrial radioactive barite scale: suppression of radium uptake by introduction of competing ions. **Minerals Engineering**, v. 17, p. 323 – 330, 2004.

CLULOW, F. V.; PYLE, G. G. Radium-226 equilibrium between water and lake herring, *Coregonus artedii*, tissues attained within 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.

CODE OF FEDERAL REGULATIONS, Title 10, Part 20. Standards for Protection Against Radiation. Subpart K – Waste disposal. Sec. 20. 2003 Disposal by Release into Sanitary Sewage. p. 332-333. Federal Register 56 FR 23403, May 21, 1991, as amended at 60 FR 20185, April 25, 1995.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. Instituto de Radioproteção e Dosimetria - IRD. Departamento de Proteção Radiológica Ambiental. **Manual de Procedimentos Analíticos**. Rio de Janeiro, 1983.

CNEN/DNPM - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/ DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Projeto recursos de urânio nos fosforitos do Nordeste**. Rio de Janeiro, 1985. Relatório técnico.

CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. CNEN-NN-3.01. Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica. Resolução No 27. Publicação: **D.O.U.** 06/01/2005. Brasil, 2005.

COWART, J. B.; BURNETT, W. C. The distribution of uranium and thorium decay-series radionuclides in the environment – a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, p. 651-662, 1994.

DE JESUS, E. F. O.; SIMABUCO, S. M.; ANJOS, M. J.; LOPES, R. T. Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis of trace elements in Nerium oleander for pollution monitoring. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 1181 – 1187, 2000.

DUARTE, P. J. Depósitos de fosfatos na formação Maria Farinha. **Anais da Sociedade de Biologia de Pernambuco**, Recife, v. 9, p. 37-42, 1949.

EISENBUD, M.; GESSEL, T. **Environmental radioactivity from natural, industrial, and military sources**. 4. ed. New York: Academic Press, 1997. 656 p.

EL AFIFI, E. M.; AWWAD, N. S. Characterization of the TE-NORM waste associated with oil and natural gas production in Abu Rudeis, Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 82, p. 7 – 19, 2005.

ENERGY dispersive X-ray fluorescence spectrometers (EDXRF). Disponível em: <http://www.thermo.com/eThermo/CDA/Products/Product_Listing/0,1086,100000000...html> Acesso em: 16 dez. 2003.

FISHER, J. B.; HAMMOND, M. Characterization of NORM vessel solids. Environmental issues and solutions in petroleum exploration, production and refining. In: INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 1994, Houston (Texas). **Anais...** Houston: University of Tulsa and Pennwell Book, 1994. p. 801 - 822.

GODOY, J. M. Radioatividade natural em atividades petrolíferas: ocorrências e aplicações. In: SEMINÁRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA NA PETROBRAS, 4., 1996, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro, 1996. p. 253 - 258.

GODOY, J. M.; LAURIA, D. C.; GODOY, M. L.; CUNHA, R. P. Development of a sequential method for the determination of ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra , ^{226}Ra , and ^{210}Pb in environmental samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 182, n. 1, p. 165 – 169, 1994.

GODOY, J. M.; VEGUERIA, S. F. J. Radium discharge due to oil offshore production. Case study: Bacia de Campos. In: THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MARINE POLLUTION, 1998, Mônaco. **Proceedings...** Mônaco, 1998. p 385 – 386, 711 p.

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

GRAY, P. R. Norm contamination in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Technology**, v. 45, n. 1, p. 12 – 16, 1993.

HALON, E. A. Naturally occurring radionuclides in agricultural products: an overview. **Journal of Environmental Quality**, v.23, p. 630-632, 1994.

HAM, G. J.; EWERS, L. W.; CLAYTON, R. F. Improvements on lead-210 and polonium-210 determination in environmental materials. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 226, n. 1-2, p. 61-65, 1997.

HAMLAT, M. S.; DJEFFAL, S.; KADI, H. Assessment of radiation exposures from naturally occurring radioactive materials in the oil and gas industry. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 55, p. 141 – 146, 2001.

HAMLAT, M. S.; KADI, H.; FELLAG, H. Precipitate containing NORM in the oil industry: modeling and laboratory experiments. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 59, p. 95 – 99, 2003.

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

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

HEBERT, M. B. SCOTT, L. M.; ZRAKE, S. J. A radiological characterization of remediated tank battery sites. **Health Physics**, v. 68, n. 3, p. 406 – 410, 1995.

HESS, C. T.; MICHEL, J. ; HORTON, T. R. ; PRICHARD, H. M. CONIGLIO, W. A. The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. **Health Physics**, v. 48, p. 553-586, 1985.

HUTCHESON M. S.; PEDERSEN, D.; ANASTAS, N. D.; FITZGERALD, J.; SILVERMAN, D. Beyond TPH: health-based evaluation of petroleum hydrocarbon exposures. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 24, p. 85–101, 1996.

IAEA- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 1996. Safety Series 115, International Basic Safety Standards for Protection Against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, Vienna, 1996.

JAMES, W. D.; BOOTHE, P. N.; PRESLEY, B. J. Compton suppression gamma-spectroscopy in the analysis of radium and lead isotopes in ocean sediments. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lausanne, v. 236, n. 1–2, p. 261–265, 1998.

KARALI, T.; ÖLMEZ, S.; YENER, G. Study of spontaneous deposition of ^{210}Po on various metals and application for activity assessment in cigarette smoke. **Applied Radiation Isotopes**, Inglaterra, v. 47, n. 4, p. 409–411, 1996.

KLEIN, C.; HURLBUT, C. S. **Manual of mineralogy**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999. 669p.

KNAEPEN, W. A. I.; BERGWERF, W.; LANCÉE, P. J. F.; VAN DIJK, W.; JANSEN, J. F. W.; JANSSEN, R. G. C.; KIZENBERG, W. H. T.; VAN SLUIJS, R.; TIJSMANS, M. H.; VOLKERS, K. J.; VOORS, P. I. State-of-the-art of NORM nuclide determination in samples from oil and gas production: validation of potential standardization methods through an interlaboratory test programme. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles**, v. 198, n. 2, p. 323 – 341, 1995.

KOBASHI, A.; TOMINAGA, T. ^{228}Ra – ^{228}Th dating of plant species. **International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, v. 36, n. 7, p. 547 – 553, 1985.

KUO, Y.; LAI, S.; HUANG, C.; LIN, Y. Activity concentrations and population dose from radium-226 in food and drinking water in Taiwan. **Applied Radiation Isotopes**, Inglaterra, v. 48, n. 9, p. 1245 - 1249, 1997.

LA TOUR, T. E. Analysis of rocks using X-ray fluorescence spectrometry. **The Rigaku Journal**, v. 6, n. 1, 1989.

LENZEN, M.; NEUGEBAUER, H. J. A theoretical investigation in the Lucas cell. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 368, n. 2, p. 479 - 483, 1996.

LEWAN, M. D. Experiments on the role of water in petroleum formation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 17, p. 3691 – 3723, 1997.

LIMA, R. A. Avaliação da dose na população da região urano-fosfática do Nordeste que utiliza os recursos hídricos da região. 1996. 178 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

LINSALATA, P. Uranium and thorium decay series radionuclides in humans and animal food chains. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, p. 633-642, 1994.

LYSEBO, I.; BIROVLJEV, A.; STRAND, T. 1996. NORM in oil production – occupational doses and environmental aspects. CONGRESS OF THE NORDIC RADIATION PROTECTION SOCIETY, 11., **Proceedings...** Reykjavik, August 26–30, Disponível em: <http://www.gr.is/nsfs_eng.html>. Acesso em: 12 jul. 2004.

MANAHAM, S. E. **Environmental chemistry**. 6. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 811 p.

MATTA, L. E. S. C. Aspectos radiológicos ocupacionais relacionados à presença de radionuclídeos naturais em estações de extração e produção de petróleo. 2001. 67 f. Tese (Doutorado) – Programa de pós-graduação de engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

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, 5., 2001, Recife – Brazil, **Anais...** Recife: IRPA/SBPR, 2001. 1 CD.

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

MEINHOLD, A. F.; HOLTZMAN, S.; DePHILLIPS, M. P. Risk assessment for produced water discharges to Louisiana open bays. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON PRODUCED WATER AND ENVIRONMENTAL ASPECTS, 1995, Trondheim, Norway. **Proceedings...** Trondheim: BNL, 1995. 16 p.

MOORE, W. S.; STAKES, D. Ages of barite-sulfide chimneys from the Mariana Trough. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 100, p. 265 – 274, 1990.

NADKAMI, R. A. (ED.). **Modern Instrumental methods of elemental analysis of petroleum products and lubricants**. West Conshohocken, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials, 1991. 154p.

NELSON, S. A. X-ray crystallography. Disponível em: <<http://www.tulane.edu/~sanelson/geol211/x-ray.htm>>. Acesso em: 09 out. 2002.

OMAR, M.; ALI, H. M.; ABU, M. P. KONTOL, K. M.; AHMAD, Z.; AHMAD, S. H. S. S.; SULAIMAN, I.; HAMZAH, R. Distribution of radium in oil and gas industry wastes from Malaysia. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 60, p.779 - 782, 2004.

PAPASTEFANOU, C. Radioactivity in tobacco leaves. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 53, p. 67-73, 2001.

PASCHOA, A. S. Naturally occurring radioactive materials (NORM) and petroleum origin. **Applied Radiation Isotopes**, v. 48, n. 10-12, p. 1391-1396, 1997.

PASCHOA, A. S. Radiological impact due to oil and gas extraction. Business Briefing: Exploration and Production 2003. Disponível em: <http://www.wmrc.com/businessbriefing/pdf/expl_prod03/Refref11.pdf> Acesso em: 04 maio 2003.

PETROBRAS – PETROLEO BRASILEIRO SA. PETROBRAS marca novo recorde de produção. Nota à imprensa em 7 fev. 2003. Assessoria de imprensa.

PFEIFFER, W. C.; PENNA-FRANCA, E.; RIBEIRO, C. C.; NOGUEIRA, A. R.; LONDRES, H.; OLIVEIRA, A. E. Measurements of environmental radiation exposure dose rates at selected sites in Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 53, p. 683-691, 1981.

PIETRZAK-Flis, Z.; CHRANOWSKY, E.; DEMBINSKA, S. Intake of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po with food in Poland. **The Science of the Total Environment**, n. 203, p. 157-165, 1997.

RAJARETNAM, G.; SPITZ, H. B. Effect of leachability on environmental risk assessment for naturally occurring radioactive materials in petroleum oil fields. **Health Physics**, v. 78, n. 2, p. 191 - 198, 2000.

REYES, A. O.; MOORE, W. S.; STAKES, D. S. ^{228}Th / ^{228}Ra ages of a barite-rich chimney from the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 131, p. 99 – 113, 1995.

RITTER, U. Solubility of petroleum compounds in kerogen: implications for petroleum expulsion. **Organic Geochemistry**, n. 34, p. 319 - 326, 2003.

ROE, T. I. Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2593 – 2606, 1999.

ROOD, A. S.; WHITE, G. J.; KENDRICK, D. T. Measurement of ^{222}Rn flux, ^{222}Rn emanation and $^{226}, ^{228}\text{Ra}$ concentration from injection well pipe scale. **Health Physics**, v. 75, n. 2, p. 187 – 192, 1998.

ROSATO, Y. B. Biodegradação do Petróleo. In: Microbiologia Ambiental. p. 307-334. Melo, I. S. de; Azevedo, J. L. de (ed.). Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1997. 440p.

SAAD, S. **Aspectos Econômicos do Aproveitamento do Urânio Associado aos fosfatos do Nordeste**. Rio de Janeiro: Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1974. (Boletim nº 7).

SAN MIGUEL, E. G.; PÉREZ-MORENO, J. P.; BOLÍVAR, J. P.; GARCIA-TENORIO, R.; MARTÍN, J. E. ^{210}Pb determination by gamma spectrometry in voluminal samples (cylindrical geometry). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 493, p. 111 – 120, 2002.

SAVONENKOV, V. G.; SMIRNOVA, E. A.; TRIFONOV, V. A. Occurrence of radium in deposits from petroleum waters. **Radiochemistry**, v. 39, n. 1, p. 86-89, 1997.

SCHMIDT, A. P. Lead precipitates from natural gas production installations. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 62, p. 193-200, 1998.

SHAWKY, S.; AMER, H.; NADA, A. A.; ABD EL-MAKSoud, T. M.; IBRAHIEM, N. M. Characteristics of NORM in the oil industry from Eastern and Western deserts of Egypt. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 55, p. 135 – 139, 2001.

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, E. V. **Chumbo-210 e Polônio-210 em Águas Subterrâneas da Região Fosfática de Pernambuco**. 1995. 47 f. Tese (Mestrado) – Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1995.

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

SMITH, K. P.; BLUNT, D. L. Scrap metal management issues associated with naturally occurring radioactive material. In: BENEFICIAL REUSE 95. ANNUAL CONFERENCE ON THE RECYCLE AND REUSE OF RADIOACTIVE SCRAP METAL, 3., 1995, Knoxville (Tennessee). **Anais...** Knoxville: University of Tennessee and Oak Ridge National Laboratory, 1995. p. 1-8.

SMITH, K. P.; BLUNT, D. L.; WILLIAMS, G. P.; TEBES, C. L. Radiological Dose Assessment Related to Management of Naturally Occurring Radioactive Materials Generated by the Petroleum Industry. Relatório Técnico, 69 p. ANL/EAD-2, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, September, 1996.

SMITH, K. P.; BLUNT, D. L.; WILLIAMS, G. P.; ARNISH, J. J.; PFINGSTON, M.; HERBERT, J.; HAFFENDEN, R. A. An assessment of the disposal of petroleum industry NORM in nonhazardous landfills. Relatório Técnico, 77 p. Argonne National Laboratory; Environmental Assessment Division, Lakewood, Colorado, 1999. Disponível em: <<http://www.osti.gov/etde1servlets/purl/13061-YENfck/webviewable>> Acesso em: 22 maio 2003.

STEBBINGS, J. H. Dose-response analyses of osteonecrosis in New Jersey radium workers point to roles for other alpha emitters. **Health Physics**, v. 74, n. 5, p. 602 - 607, 1998.

STEINHÄUSLER, F.; PASCHOA, A. S.; ZAHOWSKI, W. Radiological impact due to oil-and gas extraction and processing: a comparative assessment between Asia-Pacific, Europe, and South America. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF THE INTERNATIONAL RADIATION PROTECTION ASSOCIATION, 10., 2000, Hiroshima (Japão). **Anais...** Tokyo: Japan Health Physics Society, 2000. 1 CD.

STRAND, T. NORM in the Norwegian oil and gas industry – activity levels, occupational doses and protective measures. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF THE INTERNATIONAL RADIATION PROTECTION ASSOCIATION, 11., 2004, Madrid (Espanha). **Anais....**, Madrid: ICRP, 2004. 1 CD.

TESTA, C.; DESIDERI, D.; MELI, M. A.; ROSELLI, C.; BASSIGNANI, A.; FINAZZI, P. B. Radium, uranium and thorium concentrations in low specific activity scales and in waters of some oil and gas production plants. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles**, v. 170, n. 1, p. 117-124, 1993.

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

UNSCEAR – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation, Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly. United Nations, New York. 2000. Disponível em: <<http://www.unscear.org/reports.htm>> Acesso em: 19 dez. 2003.

USEPA. United States Environmental Protection Agency Radioactivity distribution in phosphate products, by-products, effluents and wastes, ORP/CSD-75-3. 1975.

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

_____. United States Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Standards. 2000.

VALENTIM, E.; HAZIN, C. A.; KHOURY, H. J.; LIMA, R. A.; GODOY, J. M. Dose decorrente da ingestão de águas contendo ^{210}Pb e ^{210}Po na região fosfática de Pernambuco. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM APLICAÇÕES NUCLEARES, 4., 1997, Poços de Caldas, Brasil. **Proceedings...** Poços de Caldas: 1997. p. 278-282. Vol. 1.

VANDENHOVE, H. European sites contaminated by residues from the ore-extracting and – processing industries. **International Congress series**, n. 1225, p. 307 – 315, 2002.

VASCONCELOS, L. M. H.; AMARAL, E. C. S.; PENNA-FRANCA, E.; VIANNA, M. E. C. M. Concentrações de ^{226}Ra e ^{210}Pb em produtos agrícolas cultivados nas circunvizinhanças da mina e usina de urânio do planalto de Poços de Caldas, Minas Gerais. **Ciência e Cultura**, v.38, n. 8, p. 1422-1429, 1986.

VEGUERIA, 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, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, p. 29 – 38, 2002a.

VEGUERIA, S. F. J.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact in sediments and seawater due to discharges of Ba, ^{226}Ra , ^{228}Ra , V, Ni and Pb by produced water from the Bacia de Campos oilfield offshore platforms. **Environmental Forensics**, n. 3, p. 115 – 123, 2002b.

VEIL, J. A. Update on Cavern Disposal of NORM-Contaminated Oil Field Wastes. In: GROUND WATER PROTECTION COUNCIL 98 ANNUAL FORUM, 1998, Sacramento, California, EUA. **Anais...** Sacramento: OSTI ANL/EA/CP-97318, 1998.

WHICKER, F. W.; SCHULTZ, V. **Radioecology: Nuclear Energy and the Environment**, vol. 2, Boca Raton: CRC Press, 1982.

WILSON, A. J.; SCOTT, L. M. Characterization of radioactive petroleum piping scale with an evaluation of subsequent land contamination. **Health Physics**, v. 63 n. 6, p. 681 – 685, 1992.

X-RAY fluorescence spectrometry (XRF). Disponível em: <<http://www-3.ibm.com/chips/services/asg/capabilities/asweb44.html>> Acesso em: 20 out. 2002a.

X-RAY fluorescence spectrometer (RIX 3000). Disponível em: <<http://www.sv.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~kikibun/14English/list/rix.html>> Acesso em: 19 set. 2002b.

X-RAY fluorescence spectroscopy (XRF). Disponível em: <<http://www.amptek.com/xrf.html>> Acesso em: 16 dez. 2003a.

X-RAY fluorescence. Disponível em: <<http://www.omniiinstruments.com/fluorescence.html>> Acesso em: 20 dez. 2003b.

YANAKI, N. E.; ASHERY, D.; KRONFELD, J. Gamma-ray analysis of the sediments overlying the Helez and Kochav oil fields, Israel, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 66, p. 249 - 254, 1999.

YU, K. N.; YEUNG, Z. L. L.; LEE, L. Y. L.; STOKES, M. J.; KWOK, R. C. W. Determination of multi-element profiles of soil using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). **Applied Radiation and Isotopes**, v. 57, p. 279 – 284, 2002.

ZIELINSKI, R. A.; BUDAHN, J. R. Radionuclides in fly ash and bottom ash: improved characterization based on radiography and low energy gamma-ray spectrometry. **Fuel**, v. 77, n. 4, p. 259 – 267, 1998.

ZIELINSKY, R. A.; OTTON, J. K. Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Produced Water and Oil-Field Equipment – An Issue for the Energy Industry, 1999. U.S. Department of Interior. U.S. Geological Survey. Fact Sheet FS-142-99, Set. 1999. Disponível em: <<http://www.pubs.usgs.gov/fs/fs-0142-99/fs-0142-99.pdf>> Acesso em: 21 abr. 2003.

ZIELINSKI, R. A.; OTTON, J. K.; BUDAHN, J. R. Use of radium isotopes to determine the age and origin of radioactive barite at oil-field production sites. **Environmental Pollution**, v. 113, p. 299 - 309, 2001.

APÊNDICE A – Informações sobre as amostras de borras e incrustações

Amostra	Classificação inicial	Origem	Local de coleta	Taxa de dose equivalente ($\mu\text{Sv h}^{-1}$)
1	Borra	E. C. Jordão	Tambor nº 30	120
2	Borra	E. C. Jordão	Tambor nº 25	4
3	Incrustação	E.C. SZII	Tubulação de água produzida	4,5
4	Borra	E. C. Jordão	Tambor nº 26	7
5	Borra	E. C. Jordão	Tambor nº 24	5
6	Borra	E. C. Jordão	Tambor nº 31	75
7	Incrustação	E.C. SZII	Tubulação de água produzida	8
8	Incrustação	E.C. SZII	Tubulação de água produzida	11
9	Borra	Dique Jericó	Dique de Jericó	0,57
10	Borra	Dique Jericó	Dique de Jericó	0,13
11	Incrustação	E. C. Sitio Novo	Linha de Descarte	ND
12	Borra	E.C. Jordão	Tambor s/n	1,25
13	Borra	E.C. Jordão	Tambor s/n	1,70
14	Borra	E.C. Jordão	Tambor nº 33	1,10
15	Borra	E.C. Jordão	Tambor nº 21	1,65
16	Borra	Região Jordão	Resíduo do satélite 734 – Poços: CP - 1068 e CP-1054	0,13
17	Borra	Região Jordão	Satélite 1045 Poço: CP- 538	0,04
18	Borra	E.C. Sítio Novo	Poço: CP- 296 Manifold da Estação coletora	0,05
19	Borra	Região Jordão	Satélite 582 Poço: CP- 578 e CP- 1084	0,06
20	Borra	Região Sítio Novo	Satélite da Estação Sítio Novo Poço: CP- 1160	0,05
21	Borra	Região Sítio Novo	Satélite 734 Estação Sítio Novo	1,60
22	Borra	Região Jordão	Satélite SZ-14 Poço: SZ - 161	0,05
23	Incrustação	E. C. Jordão	Linha de descarte de água	14
24	Borra	Região Jordão	Satélite 582 CP- 578 + 1084	0,02
25	Borra	Região Jordão	Resíduo satélite CP 734	0,03
26	Borra	Região Jordão	Linha de conjunto 914	0,02
27	Borra	Região Jordão	Linha de conjunto, satélite 918	0,40
28	Borra	Região Jordão	Linha de conjunto 918, poços CP 578 e CP 1084	0,03

Amostra	Classificação inicial	Origem	Local de coleta	Taxa de dose equivalente ($\mu\text{Sv h}^{-1}$)
29	Borra	E. C. Jordão	Tanque 631102 de armazenamento antes de ir para Bonsucesso	0,05
30	Borra	E. C. Jordão	Costado do tanque Tanque 631102 de armazenamento antes de ir para Bonsucesso	0,05
31	Borra	E. C. Jordão	Costado do tanque Tanque 631102 de armazenamento antes de ir para Bonsucesso	0,04
32	Borra	E. C. Jordão	Fundo do tanque Tanque 631102 de armazenamento antes de ir para Bonsucesso	0,02
33	Borra	E. C. Jordão	Fundo do tanque Tanque 631102 de armazenamento antes de ir para Bonsucesso	0,08
34	Borra	E. C. Jordão	Lateral do tanque Tanque 631102 de armazenamento antes de ir para Bonsucesso	0,08
35	Borra	E. C. Jordão	Lateral do tanque Tanque 631102 de armazenamento antes de ir para Bonsucesso	0,12
36	Borra	E. C. Jordão	Piso do tanque Tanque 631102 de armazenamento antes de ir para Bonsucesso	0,12
37	Borra	E. C. Jordão	Piso do tanque Tanque 631103 Parede do tanque. 20/01/04	0,20
38	Borra	E. C. Jordão	Tanque 631103 Base do tanque. 20/01/04	0,13
39	Borra	E. C. Jordão	Jordão, JO 201 Fundo	0,17
40	Borra	E. C. Jordão	Jordão, JO 201 Fundo	0,20
41	Borra	E. C. Jordão	Tanque 631103 Sedimentos do fundo.	0,73
42	Borra	Região Jordão	CP 491 – Óleo	0,12
43	Borra	Região SZ II	Satélite SZ II - Borra do piso	1,07

Amostra	Classificação inicial	Origem	Local de coleta	Taxa de dose equivalente ($\mu\text{Sv h}^{-1}$)
44	Borra	E. C. Jordão	Tanque 631103 Sedimentos do fundo	0,33
45	Incrustação	E. C. Jordão	Tubulação de água produzida Camada interna	35
46	Incrustação	E. C. Jordão	Tubulação de água produzida Camada externa	35
47	Incrustação	E. C. Jordão	Tubulação de água produzida Todas as camadas	35
48	Borra	Dique Jericó	Borra oleosa centrifugada	10
49	Borra	Dique Jericó	Borra oleosa centrifugada	11

BG: $0,02 \mu\text{Sv h}^{-1}$ ($2 \mu\text{R h}^{-1}$)

ND: não determinada

APÊNDICE B – Informações sobre as amostras de água de produção

Amostra	Local de coleta	Procedência	Dose equivalente ($\mu\text{Sv h}^{-1}$)
1A	Estação SZ-II (Sirizinho)	Tubulação de água produzida	BG
2A	Estação SZ-II (Sirizinho)	Tubulação de água produzida	BG
3A	Bonsucesso / Vale do Rio Doce	Tubulação de água produzida	BG
4A	Bonsucesso / Vale do Rio Doce	Tubulação de água produzida	BG
5A	Vale do Rio Doce	Tubulação de água produzida	BG
6A	Vale do Rio Doce	Tubulação de água produzida	BG
7A	SZ-II	Linha pós-bomba tanque 631103	0,08
8A	Linha de transferência de SZ-II	Dreno no tanque 631103	0,13
9A	Retirada do satélite II, SZ-II- área de SZ	Adutora do satélite II, SZ-II – área de SZ	0,08

Amostras 1A a 6A: recebidas em julho de 2002 e amostras 7A a 9A recebidas em 17/02/04
 BG: $0,02 \mu\text{Sv.h}^{-1}$ ($2 \mu\text{Rh}^{-1}$)

APÊNDICE C - Concentração em atividade de ^{226}Ra em amostras de incrustações

e borras antes e depois da extração de óleo.

Amostra	Antes da extração do óleo (kBq kg ⁻¹)	Após a extração do óleo (kBq kg ⁻¹)	Variação na concentração em atividade do ^{226}Ra (%)
1	2.110,0	3.500,0	65,9
2	86,8	150,9	73,8
3	115,9	129,0	11,3
4	91,4	167,8	83,6
5	71,0	122,0	71,8
6	1.919,0	2.518,0	31,2
7	119,0	130,9	10,0
8	109,6	120,8	10,2
9	25,7	34,9	35,8
10	< LD	1,2	ND
11	NA	955,0	NA
12	91,0	118,0	29,7
13	77,9	110,0	41,2
14	42,7	50,0	17,1
15	88,3	127,0	43,8
16	3,4	ND	ND
17	1,2	3,8	202,4
18	1,0	ND	ND
19	21,6	ND	ND
20	1,1	ND	ND
21	413,4	567,8	37,4
22	0,8	ND	ND
23	839,9	1338,9	59,4
24	2,3	ND	ND
25	5,5	ND	ND
26	0,9	ND	ND
27	51,9	ND	ND

Amostra	Antes da extração do óleo (kBq kg ⁻¹)	Após a extração do óleo (kBq kg ⁻¹)	Variação na concentração em atividade do ²²⁶ Ra (%)
28	0,9	ND	ND
29	1,0	ND	ND
30	1,1	ND	ND
31	3,2	ND	ND
32	2,1	ND	ND
33	9,6	45,9	377,1
34	10,4	50,9	391,3
35	9,5	24,2	155,0
36	8,1	30,8	280,2
37	11,4	ND	ND
38	12,6	ND	ND
39	16,9	ND	ND
40	20,0	ND	ND
41	21,5	ND	ND
42	2,5	ND	ND
43	47,9	ND	ND
44	10,4	ND	ND
45	NA	1.145,8	NA
46	NA	1.108,5	NA
47	NA	1.369,0	NA
48	4,1	ND	ND
49	3,6	ND	ND

LD = limite de detecção

ND = não determinado

NA = não analisado

Apêndice D - Concentração em atividade de ^{228}Ra em amostras de incrustações
e borras antes e após a extração de óleo

Amostra	Antes da extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Após a extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Variação na concentração em atividade de ^{228}Ra (%)
1	1.550,0	2.195,0	41,7
2	83,8	139,4	66,3
3	193,3	207,6	7,4
4	89,3	149,5	67,4
5	69,6	152,4	119,0
6	1.305,0	1.737,0	33,1
7	144,0	151,4	5,1
8	133,8	147,9	10,5
9	35,8	35,9	0,3
10	< LD	2,2	ND
11	NA	807,7	NA
12	101,5	114,8	13,1
13	115,1	142,3	23,6
14	40,5	48,6	20,0
15	80,9	112,8	39,4
16	3,0	ND	ND
17	1,3	4,4	234,6
18	1,5	ND	ND
19	81,8	ND	ND
20	1,2	ND	ND
21	117,9	166,7	41,4
22	1,0	ND	ND
23	645,0	946,9	46,8
24	3,0	ND	ND
25	4,6	ND	ND

Amostra	Antes da extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Após a extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Variação na concentração em atividade de ²²⁸ Ra (%)
26	1,4	ND	ND
27	53,4	ND	ND
28	1,1	ND	ND
29	1,4	ND	ND
30	1,8	ND	ND
31	3,5	ND	ND
32	3,4	ND	ND
33	10,7	51,1	377,6
34	13,3	57,8	334,6
35	10,3	27,6	168,0
36	9,4	35,4	276,6
37	12,5	ND	ND
38	13,9	ND	ND
39	17,9	ND	ND
40	20,5	ND	ND
41	22,2	ND	ND
42	4,4	ND	ND
43	72,1	ND	ND
44	12,0	ND	ND
45	NA	799,3	NA
46	NA	714,0	NA
47	NA	799,1	NA
48	4,1	ND	ND
49	3,9	ND	ND

LD = limite de detecção

ND = não determinado

NA = não analisado

Apêndice E - Concentração em atividade de ^{228}Th em amostras de incrustações
e borras antes e depois da extração de óleo

Amostra	Antes da extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Após a extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Variação na concentração em atividade de ^{228}Th (%)
1	1.602,0	2248,6	40,4
2	63,8	105,0	64,5
3	71,8	109,2	51,9
4	68,6	110,8	61,4
5	55,9	97,4	74,2
6	1.280,0	1.715,4	34,0
7	115,4	124,9	8,2
8	104,9	121,6	16,0
9	17,8	24,7	38,5
10	< LD	1,6	ND
11	NA	731,2	NA
12	78,7	91,4	16,1
13	67,6	88,1	30,3
14	29,3	33,6	14,7
15	63,8	88,8	39,3
16	1,5	ND	ND
17	0,5	2,2	349,0
18	1,0	ND	ND
19	8,8	ND	ND
20	0,9	ND	ND
21	170,4	235,5	38,2
22	0,6	ND	ND
23	591,0	937,1	58,6
24	1,7	ND	ND
25	2,2	ND	ND
26	1,0	ND	ND

Amostra	Antes da extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Após a extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Variação na concentração em atividade de ²²⁸ Th (%)
27	12,5	ND	ND
28	0,8	ND	ND
29	0,8	ND	ND
30	1,0	ND	ND
31	2,5	ND	ND
32	2,1	ND	ND
33	5,4	25,8	374,6
34	7,5	31,2	318,9
35	6,9	19,7	185,1
36	5,5	21,6	291,3
37	6,5	ND	ND
38	6,8	ND	ND
39	8,6	ND	ND
40	10,6	ND	ND
41	10,2	ND	ND
42	2,4	ND	ND
43	27,3	ND	ND
44	7,5	ND	ND
45	NA	898,0	NA
46	NA	811,4	NA
47	NA	882,4	NA
48	2,8	ND	ND
49	2,9	ND	ND

LD = limite de detecção

ND = não determinado

NA = não analisado

Apêndice F - Concentração em atividade de ^{210}Pb em amostras de incrustações e borras antes e depois da extração de óleo.

Amostra	Antes da extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Após a extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Variação na concentração em atividade de ^{210}Pb (%)
1	107,5	122,6	14,0
2	< LD	< LD	ND
3	< LD	< LD	ND
4	< LD	< LD	ND
5	< LD	< LD	ND
6	155,5	201,0	29,3
7	< LD	< LD	ND
8	< LD	< LD	ND
9	< LD	< LD	ND
10	< LD	< LD	ND
11	NA	99,6	NA
12	4,9	7,1	43,7
13	< LD	< LD	ND
14	< LD	< LD	ND
15	< LD	15,1	ND
16	0,5	ND	ND
17	0,1	< LD	ND
18	0,2	ND	ND
19	< LD	ND	ND
20	< LD	ND	ND
21	48,9	90,6	85,2
22	< LD	ND	ND
23	38,8	77,6	100,3
24	< LD	ND	ND
25	< LD	ND	ND
26	< LD	ND	ND

Amostra	Antes da extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Após a extração de óleo (kBq kg ⁻¹)	Variação na concentração em atividade de ²¹⁰ Pb (%)
27	< LD	ND	ND
28	< LD	ND	ND
29	< LD	ND	ND
30	< LD	ND	ND
31	< LD	ND	ND
32	< LD	ND	ND
33	< LD	< LD	ND
34	< LD	< LD	ND
35	< LD	< LD	ND
36	< LD	< LD	ND
37	< LD	ND	ND
38	< LD	ND	ND
39	< LD	ND	ND
40	< LD	ND	ND
41	< LD	ND	ND
42	< LD	ND	ND
43	< LD	ND	ND
44	< LD	ND	ND
45	NA	101,5	NA
46	NA	116,2	NA
47	NA	85,4	NA
48	< LD	ND	ND
49	< LD	ND	ND

LD = limite de detecção

ND = não determinado

NA = não analisado

Apêndice G - Concentração em atividade de ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{228}Th e ^{210}Pb

na fração de óleo extraída das amostras

Amostra	Óleo extraído (%)	Massa de óleo extraída (g)	^{226}Ra (kBq kg ⁻¹)	^{228}Ra (kBq kg ⁻¹)	^{228}Th (kBq kg ⁻¹)	^{210}Pb (kBq kg ⁻¹)
1	11,2	5,7	1,1	0,4	15,0	3,3
2	41,6	16,8	0,1	0,1	0,2	0,1
3	9,2	4,5	< LD	0	0	0,1
4	35,7	12,1	0	0	0,1	0
5	53,0	26,3	0,1	0,1	0,2	0,1
6	20,7	9,5	0,6	0,4	15,0	1,8
7	4,2	2,8	1,2	1,4	1,2	0,5
8	4,0	2,6	5,8	7,7	5,8	1,5
9	29,1	11,7	0	0	0,1	0,2
10	35,0	12,9	< LD	0	0	0
12	13,7	6,5	0,1	0,8	0	0
13	13,0	6,0	0,5	0	0	0
14	32,1	13,1	< LD	0,1	0,1	0
15	40,7	14,8	0,2	0,3	0,2	0
16	96,3	19,9	0	0	0	0
17	81,5	17,6	< LD	0	0	0
18	98,7	18,2	0	0	0	0
19	93,0	19,1	0	0,1	0,1	0
20	99,0	19,6	0,1	0	0	0
21	19,2	----	0,1	0	0,2	0
22	97,7	31,0	0	< LD	0	0
23	27,4	12,2	0,1	0,3	0,4	0,2
24	97,6	21,7	0	0	0	0,2
25	93,5	25,2	0	0	0	0
26	98,0	23,4	0,1	0	0	0
27	97,7	25,2	0	0	0	0
28	98,2	37,2	0	0	0	0
33	71,4	24,4	0,1	0,1	0,1	0

Amostra	Óleo extraído (%)	Massa de óleo extraída (g)	^{226}Ra (kBq kg ⁻¹)	^{228}Ra (kBq kg ⁻¹)	^{228}Th (kBq kg ⁻¹)	^{210}Pb (kBq kg ⁻¹)
34	76,7	5,2	0,3	0,6	0,5	0
35	59,5	38,6	< LD	0,1	0,1	0
36	65,7	46,3	0,1	0,1	0,1	0

LD = limite de detecção

ND = não determinado