



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Tratamento de rejeito borra de petróleo pela técnica de pirólise com micro-ondas

CLAUDIA MONTEIRO PAIXÃO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

**Orientador:
Prof. Dr. Leandro Goulart de Araujo**

**São Paulo
2023**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Tratamento de rejeito borra de petróleo pela técnica de pirólise com micro-ondas

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

CLAUDIA MONTEIRO PAIXÃO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. Leandro Goulart de Araujo

São Paulo
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MONTEIRO PAIXÃO, C. ***Tratamento de rejeito borra de petróleo pela técnica de pirólise com micro-ondas***. 2023. 83 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Monteiro Paixão, Claudia

Tratamento de rejeito borra de petróleo pela técnica de pirólise com micro-ondas / Claudia Monteiro Paixão; orientador Leandro Goulart de Araujo. -- São Paulo, 2023. 83 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. Rejeitos Radioativos. 2. NORM. 3. Borra de Petróleo. 4. Tratamento. 5. Micro-ondas. I. Goulart de Araujo, Leandro , orient. II. Título.

Claudia Monteiro Paixão

Tratamento de rejeito borra de petróleo pela técnica de pirólise com micro-ondas.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Trabalho aprovado. São Paulo, 21 de novembro de 2023:

Leandro Goulart de Araujo
Orientador

Rafael Vicente de Padua Ferreira
Integrante da banca

Denise Bevilaqua
Integrante da banca

São Paulo
2023

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Leandro Goulart de Araujo pela orientação dada para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Vicente, pelo constante apoio, por toda colaboração técnica ao longo deste trabalho.

Ao Dr. Júlio Marumo, por toda a ajuda e acompanhamento durante a realização do trabalho.

Aos amigos do Serviço de Gestão de Rejeitos Radioativos (SEGRR/IPEN).

Ao SEGRR/IPEN pela estrutura para realização das análises e experimentos.

Ao Centro de Tecnologia das radiações - CETER do IPEN-CNEN/SP pela parceria na realização de ensaios.

Ao Laboratório Metrologia das Radiações – IPEN (GMA) pela parceria na realização de ensaios

Aos meus filhos Henrique Monteiro Paliari e Guilherme Monteiro Paliari, por entender minha ausência mesmo quando eu estava presente e ao meu marido Wilson Fernandes Paliari.

Aos meus pais e irmãos.

RESUMO

PAIXÃO, Claudia M. Tratamento de rejeito borra de petróleo pela técnica de pirólise com micro-ondas. 2023. 79 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

O rejeito borra oleosa é um grande passivo gerado pela indústria de petróleo, que contém radionuclídeos de origem natural (NORM) e é composto por água, petróleo bruto (frações mais pesadas) e sedimentos. Esse rejeito tem sido objeto de grande preocupação devido a seu grande volume, toxicidade química e radiológica e falta de regulamentação para deposição. O tratamento para secagem da borra oleosa por pirólise utilizando as micro-ondas é um método atraente para se fazer a retirada dos hidrocarbonetos e água, uma vez que fornece um processo de aquecimento rápido e seletivo, que pode ser utilizado para quebra de emulsão água/óleo, facilitando a separação dos hidrocarbonetos e água da fração sólida. O objetivo deste trabalho é desenvolver um método para secagem do rejeito borra oleosa gerado pela indústria de petróleo, por meio de pirólise utilizando micro-ondas, obtendo sedimento seco contendo radionuclídeos que poderão ser compactados e armazenados em menor volume e com maior segurança, e uma mistura de água/óleo que poderá ser destinada como resíduo não NORM. Foram tratadas utilizando as micro-ondas, amostras de rejeito borra oleosa *in natura* provenientes da indústria de extração de petróleo, os ensaios foram realizados adotando tempo e potência constantes. Os resultados mostraram que o tratamento utilizando o forno de micro-ondas se mostrou eficaz para tratamento de rejeito borra oleosa e obtenção de sedimento seco para as amostras que apresentavam maior teor de água e óleo.

Palavras-chave: rejeitos radioativos; NORM; radionuclídeos; borra de petróleo; tratamento; micro-ondas.

ABSTRACT

PAIXÃO, Claudia M. *Treatment of oil sludge waste using the microwave pyrolysis technique*. 2023. 80 p. Master Thesis. (Master's Degree in Nuclear Technology) – Nuclear and Energy Research Institute – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

Oily sludge waste is a significant liability generated by the oil industry that contains radionuclides of natural origin (NORM) and is composed of water, crude oil (heavier fractions) and sediments. This waste is of great concern due to its large volume, its chemical and radiological toxicity and the lack of regulations for its disposal. The treatment for drying oily sludge by microwave pyrolysis is an attractive method for the removal of hydrocarbons and water, since it provides a rapid and selective heating process that can be used to break the water/oil emulsion, facilitating the separation of hydrocarbons and water from the solid fraction. The objective of this work is to develop a process for drying the oily sludge produced by the petroleum industry by microwave pyrolysis, obtaining a dry sediment containing radionuclides that can be compacted and stored in a smaller volume and with greater safety, and a water/oil mixture that can be disposed of as non-NORM waste. Samples of raw oily sludge received from the oil extraction industry were treated with microwaves, and tests were carried out with constant time and power. The results showed that microwave treatment was in treating oily sludge waste and obtaining dry sediment, for samples with higher water and oil content.

Key words: radioactive waste; NORM; radionuclides; petroleum sludge; waste treatment; microwave.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica da borra oleosa	15
Tabela 2 - Constantes dielétricas de compostos presentes nas emulsões água e óleo	21
Tabela 3 - Energia associada as micro-ondas e ligações químicas	22
Tabela 4 - Identificação de amostras recebidas com relação a tamanho de frasco e peso... ..	28
Tabela 5 - Energias (E) e intensidade (I) dos radionuclídeos de interesse	29
Tabela 6 - Imagem e descrição do aspecto das amostras do rejeito borra oleosa <i>in natura</i> . ..	33
Tabela 7 - Resultados obtidos nos ensaios para determinação da potência do micro-	40
Tabela 8 - Resultados dos testes realizados com Termopar	43
Tabela 9 - Resultados da comparação entre padrões de referência: resultados em laudo	48
Tabela 10 - Análise radiométrica para Comparação interlaboratorial entre o GMA, SEGRR e SEGRR geometria e peso diferente (\neq).....	49
Tabela 11 - Resultado Atividade de Radionuclídeos de interesse – Amostras <i>in natura</i>	50
Tabela 12 - Resultado da caracterização química do rejeito borra oleosa <i>in natura</i>	54
Tabela 13 - Amostras escolhidas para tratamento utilizando as micro-ondas	58
Tabela 14 - Resultados relativos a retirada de água+óleo após tratamento utilizando as....	60
Tabela 15 - Temperaturas obtidas em monitoramento do tratamento utilizando as micro- ..	61
Tabela 16 - Resultado caracterização química após tratamento utilizando as micro-	62
Tabela 17 - Frações típicas de petróleo	66
Tabela 18 - Resultados análise radiométrica das amostras escolhidas, <i>in natura</i> e após o tratamento utilizando as micro-ondas	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos que influem no transporte dos isótopos de rádio na produção de óleo	14
Figura 2 - Etapas do tratamento de borra oleosa	16
Figura 3 - Fluxograma com principais etapas do gerenciamento de rejeitos radioativos	19
Figura 4 - Espectro eletromagnético e interação da radiação com a matéria	20
Figura 5 - Aquecimento (a) convencional; (b) utilizando as micro-ondas	21
Figura 6 - Fluxograma do processo de tratamento do rejeito borra oleosa utilizando as micro-ondas	26
Figura 7 - Variação do tempo de retenção em função do ponto de ebulição dos	31
Figura 8 - Processo de tratamento do rejeito borra oleosa utilizando as micro-ondas	39
Figura 9 - Teste com termopar (a) 1; (b) 2	44
Figura 10 - Sistema para purga de oxigênio utilizando Nitrogênio	45
Figura 11 - Sólidos cadinhos de 1 a 5 (a) ; cadinhos de 6 a 10 (b); cadinhos de 11 a 15	56
Figura 12 - Caracterização química, teor de água pela técnica Dean Stark.....	57
Figura 13 - Transferência de amostra para balão após homogeneização, antes do trata-	59
Figura 14 - Rejeito borra oleosa Lote 8155-2 (a) e (b) após tratamento utilizando as micro-ondas – imagens obtidas por MEV	64
Figura 15- Rejeito borra oleosa Lote 8155-2 após tratamento utilizando as micro-ondas – Espectro EDS mostrando os elementos presentes	64
Figura 16 - Rejeito borra oleosa Lote 9825-11 (a) e (b) após tratamento utilizando as micro-ondas – imagens obtidas por MEV	64
Figura 17 - Rejeito borra oleosa Lote 9825-11 após tratamento utilizando as micro-ondas – Espectro mostrando os elementos presentes	65
Figura 18 - Rejeito borra oleosa Lote 4579-14 (a) e (b) após tratamento utilizando as micro-ondas – imagens obtidas por MEV	65
Figura 19 - Rejeito borra oleosa Lote 4579-14 após tratamento utilizando as micro-ondas - mapa de distribuição de elementos químicos RA e U	65
Figura 20 - Rejeito borra oleosa Lote 4579-14 após tratamento utilizando as micro-ondas – Espectro EDS mostrando os elementos presentes	66
Figura 21 - Resultados análise TGA. Amostra 8155-2 in natura (a); Amostra 8155-2 após tratamento utilizando as micro-ondas (b)	68
Figura 22 - Resultados análise TGA. Amostra 9825-11 in natura (a); Amostra 9825-11 teste	

1 após tratamento utilizando as micro-ondas (b); Amostra 9825-11 teste 2 após tratamento utilizando as micro-ondas (c); Amostra 9825-11 teste 3 após tratamento utilizando as micro-ondas (d)	69
Figura 23 - Amostra 4579-14 in natura (a); Amostra 4579-14 após tratamento utilizando as micro-ondas (b).....	71

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Análise radiométrica para Comparação interlaboratorial entre o.....	50
Gráfico 2 - Resultados da caracterização radiométrica do rejeito borra oleosa <i>in natura</i> ...	53
Gráfico 3 - Caracterização Química rejeito borra oleosa <i>in natura</i>	55
Gráfico 4 - Resultados relativos a retirada de água+óleo após tratamento utilizando as	60
Gráfico 5 - Temperaturas obtidas em monitoramento do tratamento utilizando as micro- .	61
Gráfico 6 - Resultado caracterização química após tratamento utilizando as micro-.....	63
Gráfico 7 - Comparação entre perda de massa em relação a faixa de temperatura em amostra <i>in natura</i> e após tratamento lote 8155-2	68
Gráfico 8 - Comparação entre perda de massa em relação a faixa de temperatura em amostra <i>in natura</i> e após tratamento lote 9825-11	70
Gráfico 9 - Comparação entre perda de massa em relação a faixa de temperatura em amostra <i>in natura</i> e após tratamento lote 4579-14	72
Gráfico 10 - Resultados análise radiométrica das amostras escolhidas, <i>in natura</i> e após o tratamento utilizando as micro-ondas	76

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	Geral.....	11
2.2	Específicos	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	Gerenciamento de rejeito radioativo.....	18
3.2	O uso das micro-ondas para tratamento do rejeito borra oleosa.....	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Caracterização da borra	27
4.2	Caracterização radiométrica	28
4.3	Caracterização química.....	29
4.3.1	Teor de água.....	29
4.3.2	Sedimento	30
4.3.3	Teor de óleo	31
4.3.4	Densidade.....	31
4.3.5	Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	31
4.3.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	32
4.3.7	Caracterização e aspecto visual	33
4.4	Descrição do sistema micro-ondas	39
4.4.1	Forno de micro-ondas	39
4.4.2	Capacidade de penetração das micro-ondas e dimensionamento da amostra.....	41
4.4.3	Controle de temperatura.....	42
4.4.4	Purga de oxigênio utilizando Nitrogênio	44
4.4.5	Frasco coletor de condensado	45
4.4.6	Frasco lavador de gás contendo solvente (<i>thinner</i>)	45
4.4.7	Frasco lavador de gás contendo dietanolamina (DEA)	45
4.4.8	Frasco lavador de gás contendo carvão ativado imerso em gelo seco.....	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Exatidão em análise radiométrica	47
5.2	Comparação interlaboratorial	48
5.3	Caracterização radiométrica do rejeito borra oleosa das amostras <i>in natura</i>	50
5.4	Caracterização química.....	54

5.5 Tratamento das amostras utilizando as micro-ondas	57
5.6 Caracterização química após tratamento utilizando as micro-ondas	62
5.7 Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	63
5.8 Análise termogravimétrica (TGA).....	66
5.9 Análise radiométrica	72
6 CONCLUSÃO	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1 INTRODUÇÃO

Os rejeitos NORM referem-se aos rejeitos radioativos gerados a partir de atividades envolvendo materiais radioativos de ocorrência natural (NORM). Os rejeitos NORM podem ser produzidos em várias indústrias, incluindo extração de petróleo e gás, mineração, processamento mineral e certos processos de fabricação (IRD, 2016).

Na indústria de petróleo, o rejeito NORM pode estar na forma de incrustações que se formam nas tubulações e também na forma de uma borra composta por uma mistura de sedimentos, óleo e água que se depositam no fundo de equipamentos de separação e tanques de estocagem (IBP, 2019). Os radionuclídeos identificados nesses rejeitos pertencem às cadeias de decaimento dos radionuclídeos de ocorrência natural, ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th (IAEA, 2010). O óleo é composto principalmente por hidrocarbonetos, como benzeno, tolueno, xileno e compostos orgânicos pesados.

A borra oleosa tem seu destino definido de acordo com caracterização radiométrica, e quando apresenta atividade acima do limite de dispensa estabelecido na norma CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014), deve ser tratado como rejeito radioativo. O rejeito é, então, embalado e encaminhado para depósitos iniciais, onde ficará aguardando regulamentação para destinação final.

A geração de grandes quantidades de borra oleosa radioativa tem sido motivo de grande preocupação para as empresas que realizam a extração, órgãos reguladores e pesquisadores, pois (i) contêm radionuclídeos de meia vida longa e radiotoxicidade alta; (ii) compostos sulfurados que são responsáveis pela corrosividade; (iii) hidrocarbonetos e compostos sulfurados que são responsáveis pela toxicidade química (ROCHA, 2005); (iv) não há regulamentação para tratamento e destinação final; (v) o espaço de armazenamento é limitado; (vi) os compostos oxigenados que tendem a se concentrar em frações mais pesadas do petróleo, são corrosivos e auxiliam a formação de goma (ROCHA, 2005); (vii) é difícil caracterizá-la por apresentar composição complexa e variável; (viii) é inflamável.

No Brasil, todos os rejeitos provenientes da prospecção do petróleo, os chamados NORM, ficam armazenados em depósitos iniciais e o inventário atual conta com mais de 18.500 tambores (Amaral et al., 2021). Por conta desse grande volume e também pelos problemas descritos, é importante para o país que sejam desenvolvidos métodos de tratamento que possam reduzir o volume e facilitar sua gestão, reduzindo-se os custos operacionais e os riscos envolvidos. É crucial ressaltar que a questão dos NORM é um

problema significativo não apenas para o Brasil, mas também para outros países que abordam a questão de maneira semelhante. No entanto, é fundamental observar que as regulamentações relacionadas a esses rejeitos podem diferir entre os países, o que implica que sua gestão pode assumir diversas abordagens de acordo com a legislação específica de cada nação.

Vários métodos são descritos na literatura e muitos têm como objetivo a redução de volume pela separação da água, pela degradação dos hidrocarbonetos e, por fim, a lixiviação e extração dos radionuclídeos usando diferentes soluções. Um dos métodos emprega micro-ondas que remove a água e promove a degradação dos hidrocarbonetos.

No tratamento utilizando as micro-ondas, a energia das micro-ondas faz com que as moléculas orientem seus dipolos com o campo elétrico. Como o campo é oscilante, as moléculas polares ficam em constante movimento rotacional tentando se alinhar a ele, este movimento causa atrito entre as moléculas, o que como consequência gera superaquecimento localizado e o calor é rapidamente dissipado para o restante da amostra. O aquecimento provocado pelas micro-ondas apresenta maior eficiência em termos de energia utilizada, é mais rápido que métodos convencionais e produz maior homogeneidade de temperatura porque o aquecimento acontece no interior da amostra e não por transferência de calor. A energia associada aos fótons liberados pela radiação das micro-ondas é insuficiente para provocar a ruptura de ligações químicas e a consequente modificação da estrutura das moléculas (FORTUNY et al., 2008). No entanto, o rápido aumento de temperatura pode quebrar cadeias de hidrocarbonetos pesados (HU et al., 2013). A quebra das cadeias de hidrocarbonetos pesados em frações mais leves diminui o ponto de ebulição da fração oleosa facilitando sua evaporação com a água, favorecendo a separação da fração sólida.

Desta forma, este estudo visa avaliar o uso das micro-ondas no tratamento de borras oleosas, especificamente, como meio para redução de volume.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar a técnica empregando as micro-ondas, para secagem do rejeito borra oleosa gerado pela indústria de petróleo, por meio de pirólise utilizando micro-ondas, obtendo sedimento seco contendo radionuclídeos que poderão ser compactados e armazenados em menor volume e com maior segurança, e uma mistura de água/óleo que poderá ser destinado como resíduo não NORM.

2.2 Específicos

- Estudar alternativas para realizar ensaios de caracterização físico-química e radiométrica;
- Avaliar as condições de aplicação do tratamento utilizando as micro-ondas;
- Avaliar de acordo com os resultados obtidos em ensaios de caracterização físico-química e radiométrica a viabilidade da indicação e/ou continuação deste estudo em outras escalas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo é formado a partir das rochas sedimentares e essas rochas só são formadas pela desagregação de rochas pré-existentes. A atividade intempérica, erosiva e externa, envolvendo os agentes atmosféricos como calor do sol, chuvas, ventos, geleiras, também atuam sobre estas rochas, causando como consequência constantes alterações (TEIXEIRA et al., 2001). A ação de agentes de erosão e transporte - água, vento, geleiras – redistribui o material fragmentado através da superfície, depositando-os como sedimentos incoesos, no início, e transformando-os em rochas sedimentares pela compactação e cimentação dos fragmentos uns aos outros (TEIXEIRA et al., 2001).

A formação do petróleo ocorre a partir da deposição de matéria orgânica nesses sedimentos. A interação dos fatores matéria orgânica, sedimento e condições termoquímicas apropriadas é fundamental para o início da cadeia de processos que leva à formação de petróleo (TRIGGIA et al., 2001). Para se ter uma acumulação de petróleo é necessário que após o processo de geração, ocorra a migração e que esta tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica que o confine (TRIGGIA et al., 2001).

As formações geológicas onde foi gerado e posteriormente armazenado o petróleo, contém materiais radioativos de ocorrência natural, do inglês *Naturally Occurring Radioactive Materials* (NORM). As três séries de elementos radioativos que tem sua origem no decaimento do ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th são chamados radionuclídeos primordiais, tiveram sua origem em rochas e foram originados durante o processo de formação do universo (IRD, 2016). Rejeitos NORM são oriundos de processo industrial, contaminados com material radioativo de ocorrência natural e, que contém radionuclídeos de baixa atividade e meia vida longa (IRD, 2016).

As atividades antrópicas que envolvem extração de petróleo trazem ao meio ambiente um passivo importante gerado pela indústria petrolífera, e merece especial atenção por ser gerado em grande quantidade, é o resíduo borra oleosa, parte significativa deste resíduo é um rejeito que além da toxicidade química, apresenta toxicidade radiológica e não possui regulamentação para tratamento e para deposição.

A transferência dos radionuclídeos para o solo, ou para os sedimentos, ocorre principalmente pelo processo de erosão (IRD, 2016). ^{238}U e ^{232}Th são precursores do ^{224}Ra , ^{226}Ra e ^{228}Ra elementos encontrados no rejeito borra oleosa (IAEA, 2010).

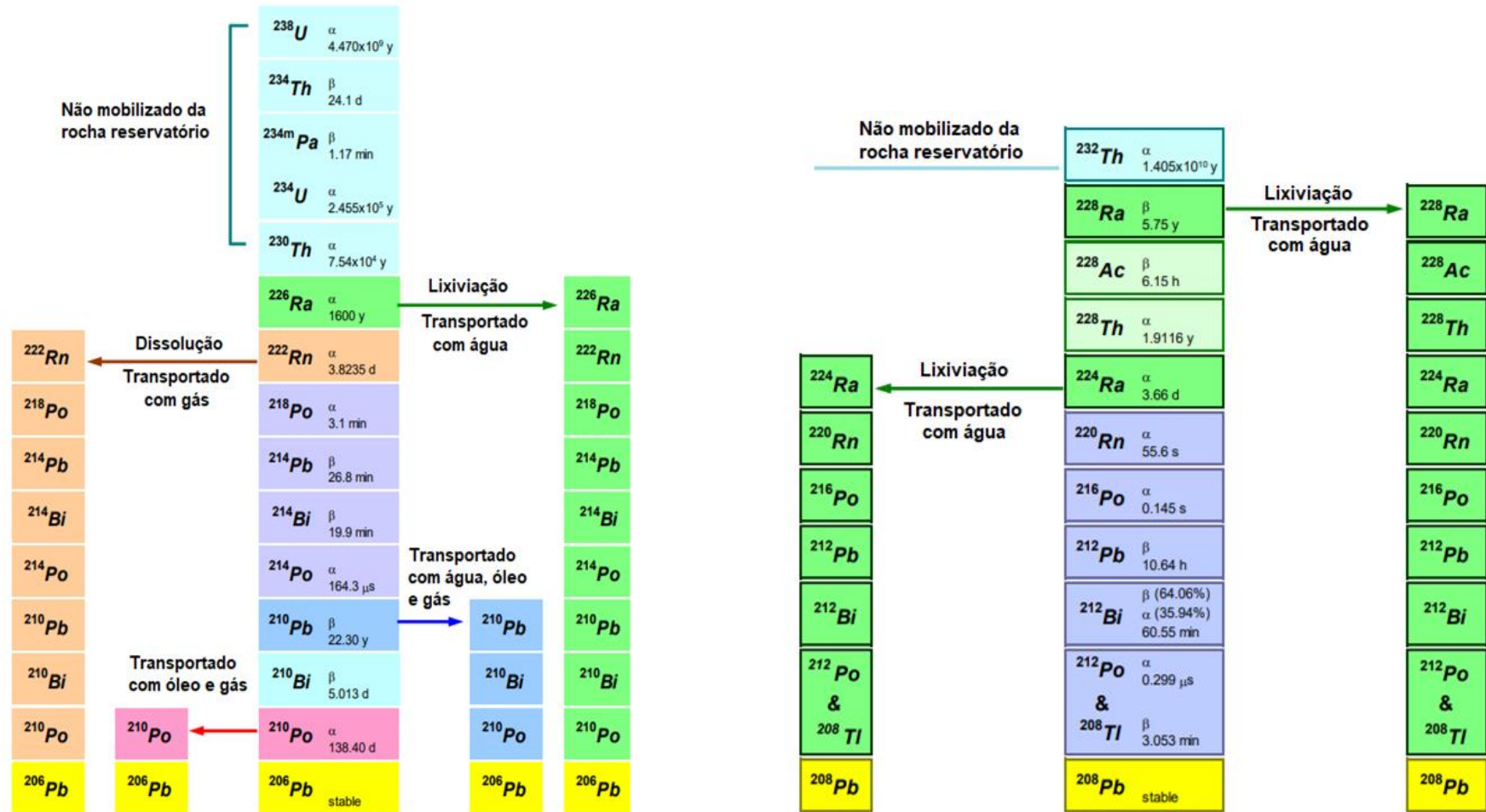
A composição geológica local e diferentes métodos de extração explicam a diferença de atividade entre diferentes reservatórios de petróleo. Os radionuclídeos

identificados nos fluxos de petróleo e gás pertencem às cadeias de decaimento dos radionuclídeos de ocorrência natural, ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th . Esses três elementos são pouco mobilizados a partir da rocha do reservatório que contém o óleo, gás e água de formação (IAEA, 2010).

A água da formação, ou intersticial, é a água armazenada nos interstícios de um sedimento inconsolidado ou de uma rocha sedimentar e é incorporada durante o processo deposicional. A água intersticial tem uma função de extrema importância no transporte de radionuclídeo. A rocha reservatária contém cálcio, estrôncio, bário, rádio e seus isótopos, que são parcialmente solúveis e por lixiviação se depositam na água em forma de cátions (IRD, 2016). Como consequência, a água da formação contém os isótopos de ^{226}Ra da série do ^{238}U e ^{228}Ra , ^{224}Ra da série do ^{232}Th , além de isótopos de outros elementos solúveis (IAEA, 2010). A salinidade da água influencia no comportamento do Ra, pois a lixiviação do Ra é induzida pela alta salinidade (LAURIA e GODOY, 2000).

O rádio é um metal alcalino terroso, com características químicas similares às observadas em outros elementos do grupo, como cálcio, bário e estrôncio, que se precipitam facilmente com carbonatos e sulfatos. Durante o processo de extração, ocorre a precipitação dos elementos radioativos (IBP, 2019). Embora estejam também presentes alguns dos radionuclídeos da cadeia de decaimento do ^{235}U , devido à sua baixa concentração, são usualmente desconsiderados. Em virtude disso os isótopos de rádio aparecem na água produzida com o óleo ou gás. O tório e o urânio são pouco solúveis neste meio e permanecem na matriz rochosa, conforme ilustrado na Figura 1 (IAEA, 2010).

Figura 1 - Processos que influem no transporte dos isótopos de rádio na produção de óleo



Fonte: IAEA, 2010 (adaptado)

A extração de petróleo traz à superfície, além de petróleo e água da formação, frações da composição geológica local e parte dos radionuclídeos ali existentes. Os sedimentos das formações geológicas, juntamente com petróleo bruto, água e resíduos de produtos químicos utilizados durante a extração, formam no fundo dos tanques de armazenamento um resíduo denominado borra de petróleo (IBP, 2019). Periodicamente, os tanques são limpos e a borra oleosa é retirada (IBP, 2019).

No petróleo existem tensoativos naturais, os quais são normalmente componentes de alto ponto de ebulição e alto peso molecular, tais como os asfaltenos, resinas, bases e ácidos orgânicos, compostos de enxofre e fenóis (CUNHA, 2007). Os tensoativos naturais aliados a outros fatores como idade da emulsão, conferem a borra oleosa grande estabilidade.

Os radionuclídeos mais importantes que normalmente se depositam em borra oleosa e material arenoso são ^{226}Ra e ^{228}Ra (GODOY, 1996). A Tabela 1 lista a composição típica de borra oleosa em três estudos diferentes, o que colabora para ilustrar a composição complexa e variável.

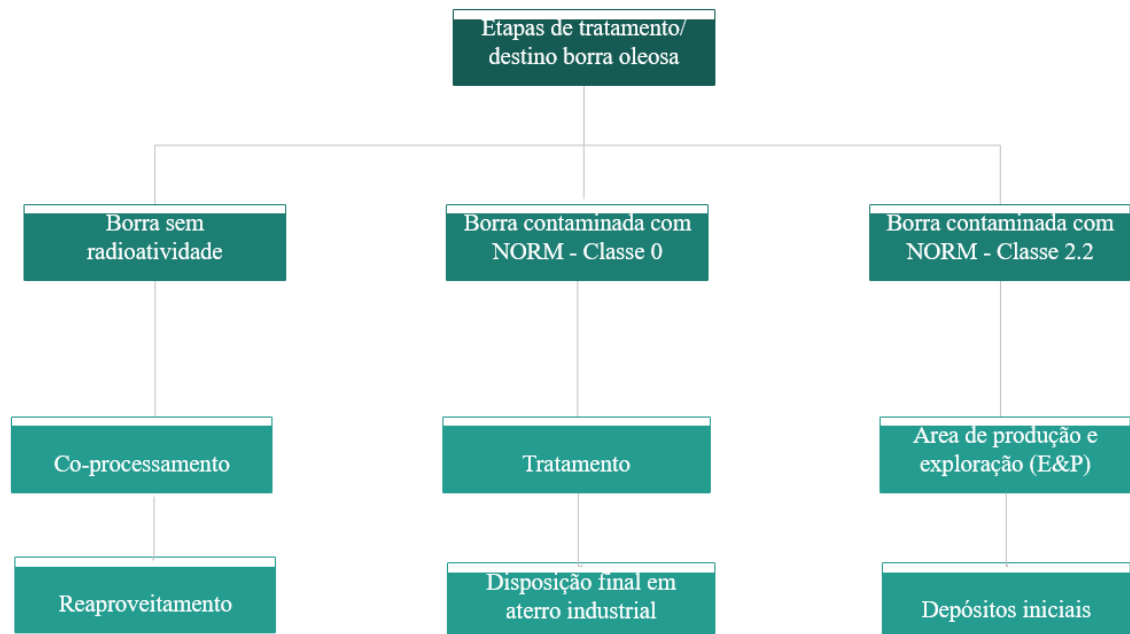
Tabela 1 - Composição típica da borra oleosa

Composição	Porcentagem %		
	OLIVEIRA, 2002	GUANGJI et al., 2013	GUIMARÃES et al., 2016
Água	22	30 - 85	40
Sedimento	62	5 - 46	17
Óleo	17	5 - 86	43
Enxofre	1	-	-

A geração de grandes quantidades de rejeito borra oleosa tem sido motivo de grande preocupação para as empresas que realizam a extração, órgãos reguladores e pesquisadores.

No Brasil, o resíduo borra oleosa é dividido em três tipos e encaminhadas para diferentes destinações, conforme caracterização radiométrica apresentada no fluxograma mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Etapas do tratamento de borra oleosa



Fonte: MARTINS et al., 2008 (adaptado)

Quando a concentração de atividade na borra oleosa estiver acima do limite de dispensa, estabelecido na norma CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014), o tipo correspondente à classe II do fluxograma, o material deve ser tratado como rejeito radioativo. O rejeito embalado deve ser segregado e encaminhado para depósitos iniciais, sendo transportado por via marítima e terrestre até as bases terrestres conforme estabelece a Norma CNEN NN 5.01 (CNEN, 2021), onde ficará aguardando regulamentação para destinação final.

A concentração de materiais radioativos pode variar em algumas ordens de grandeza entre diferentes bateladas de rejeito borra oleosa, seja por diferenças nas características das formações geológicas, seja por diferentes métodos de extração.

No Brasil, ainda não existe indicação de tratamento ou deposição pelo órgão regulador, então os locais de armazenamento desse rejeito borra oleosa classe 2.2 são depósitos iniciais, de acordo com a definição de depósitos da Lei 10358 de 2001, são inspecionados pela CNEN, e estão localizados em bases terrestres em Macaé-RJ, Serra-ES e Sergipe-SE (Petronotícias, 2019).

O tipo de tratamento e/ou deposição para a borra oleosa depende da caracterização radiométrica, além de regulamentação de cada país e são descritas a seguir.

Técnicas utilizadas para tratamento da borra oleosa sem radioatividade (MELO et al., 2013):

- Tratamentos térmicos por pirólise;
- Gaseificação e incineração;
- Reciclagem e incorporação à massa argilosa na fabricação de blocos cerâmicos

para a construção civil;

- Landfarming.

Métodos utilizados para deposição da borra oleosa radioativa (IAEA, 2010):

- Descarte de rejeitos offshore, com limites de hidrocarbonetos residuais e controle do diâmetro das partículas (método em uso no Reino Unido e Noruega).

- Injeção do rejeito em fraturas geológicas (método em uso no Golfo do México).

- Deposição em poços abandonados. O método consiste em encapsular a borra e depositá-la em poços que esgotaram suas oportunidades para uso.

- Landfarming. Método de biorremediação que consiste na degradação biológica de resíduos em uma camada superior de solo.

- Aterro em solo raso.

- Deposição subterrânea em solo profundo.

- Deposição em caverna de sal.

O inventário brasileiro do rejeito borra oleosa, informado por Amaral et al. (2021), é de 18.500 tambores. Segundo estimativa para inventário mundial de rejeitos da IAEA (2019), o rejeito classe II representa cerca de 7% do volume mundial e tem 4% da radioatividade de todos os rejeitos radioativos.

Com a dificuldade de armazenamento, devido a grande quantidade de rejeito borra oleosa já estocada em depósitos iniciais e a preocupação com a que ainda vai ser gerada, se faz necessário reduzir o volume.

De acordo com Amaral et al. (2021), atualmente a única solução é a exportação do rejeito borra oleosa com autorização dos órgãos reguladores CNEN e IBAMA. A empresa Shell exportou seu passivo de rejeito borra oleosa e a Petrobras iniciou processo para transporte e exportação de seu passivo (Amaral et al., 2021).

O teor elevado de água + óleo no rejeito borra oleosa é condição favorável para tratamento térmico. Desta forma o tratamento para secagem do rejeito borra oleosa por pirólise utilizando as micro-ondas é um candidato atraente para se fazer a retirada dos hidrocarbonetos e água, pois fornece um processo de aquecimento rápido e seletivo, que pode ser utilizado para quebra de emulsão água/óleo, facilitando a separação dos hidrocarbonetos e água da fração de sedimento.

O tratamento visa diminuir o volume de rejeito, tornar o gerenciamento mais seguro em depósitos, pode facilitar a liberação de licenças para exportação, diminuir custos de armazenamento e exportação.

3.1 Gerenciamento de rejeito radioativo

O gerenciamento de rejeitos radioativos (GRR) no Brasil é regulamentado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, que em sua Norma CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014) estabelece os critérios gerais e requisitos básicos de segurança e proteção radiológica relativos à gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação, bem como de rejeitos radioativos de meia-vida muito curta.

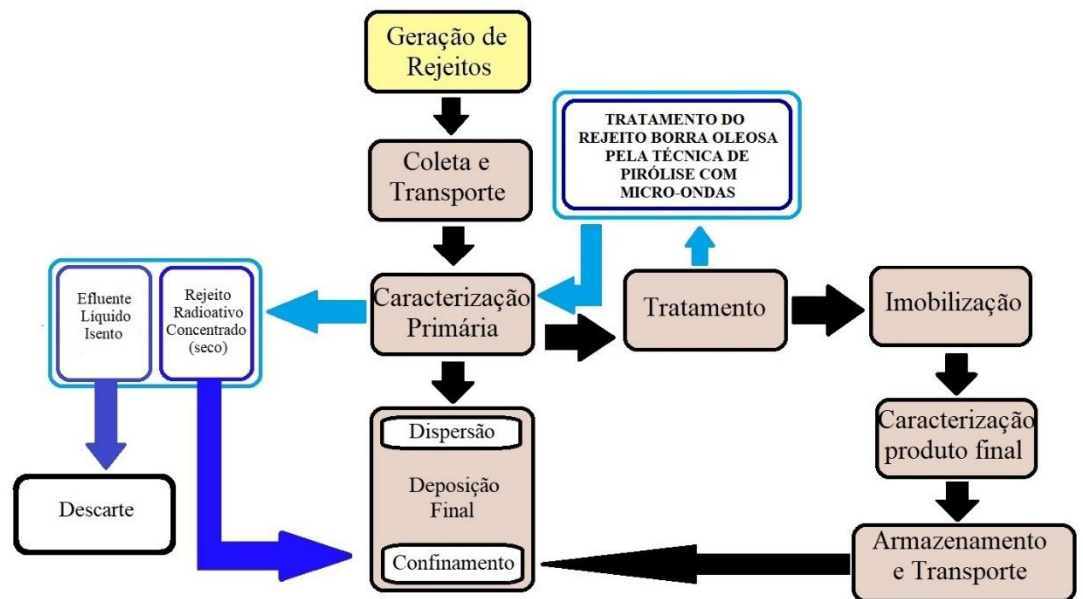
O GRR tem por objetivo garantir proteção aos seres humanos, preservação do meio ambiente, além de limitar malefícios a gerações futuras. O GRR inclui além de caracterização radioquímica, sua associação com periculosidade como: combustibilidade, inflamabilidade, corrosividade. Inclui também possíveis alternativas para redução de volume e tratamento utilizando processos físicos, químicos e biológicos.

Os rejeitos são classificados segundo seus níveis e natureza da radiação, bem como suas meias-vidas (CNEN, 2014). O art. 3º da Norma CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014) classifica o rejeito borra oleosa como classe 2.2, “Classe 2.2: Rejeitos Contendo Radionuclídeos Naturais (RBMN-RN): rejeitos de extração e exploração de petróleo, contendo radionuclídeos das séries do urânio e tório em concentrações de atividade ou atividades acima dos níveis de dispensa”.

A destinação do rejeito borra oleosa está indefinida na legislação e regulamentação nacionais. Apesar de indefinido o destino, a Norma CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014) cita em seu artigo Art. 9º da seção 1 que “O local de armazenamento inicial de rejeitos deve ser incluído no projeto da instalação nuclear, instalação radiativa, instalação minero-industrial ou depósito inicial de rejeitos radioativos”. Portanto o rejeito borra oleosa deve ser mantido em armazenamento inicial, sob responsabilidade do gerador, até que uma instalação de descarte adequada seja definida por legislação e regulamentação nacionais.

A Figura 3 apresenta o fluxograma com um esquema com as principais etapas para GRR (HIROMOTO et al., 1999). Sempre que existir possibilidade de algum tipo de tratamento para redução de volume de rejeito, este deve ser indicado. Está destacado em azul as etapas nas quais se encaixam o tratamento de rejeito borra oleosa. Com o tratamento, espera-se obter uma fração com efluente líquido que pode ser descartada como resíduo isento de radionuclídeos e uma fração com rejeito radioativo concentrado seco, com posterior destino. Por falta de regulamentação, esse rejeito seria armazenado em depósitos iniciais, diminuindo a possibilidade de perigos relacionados.

Figura 3 - Fluxograma com principais etapas do gerenciamento de rejeitos radioativos

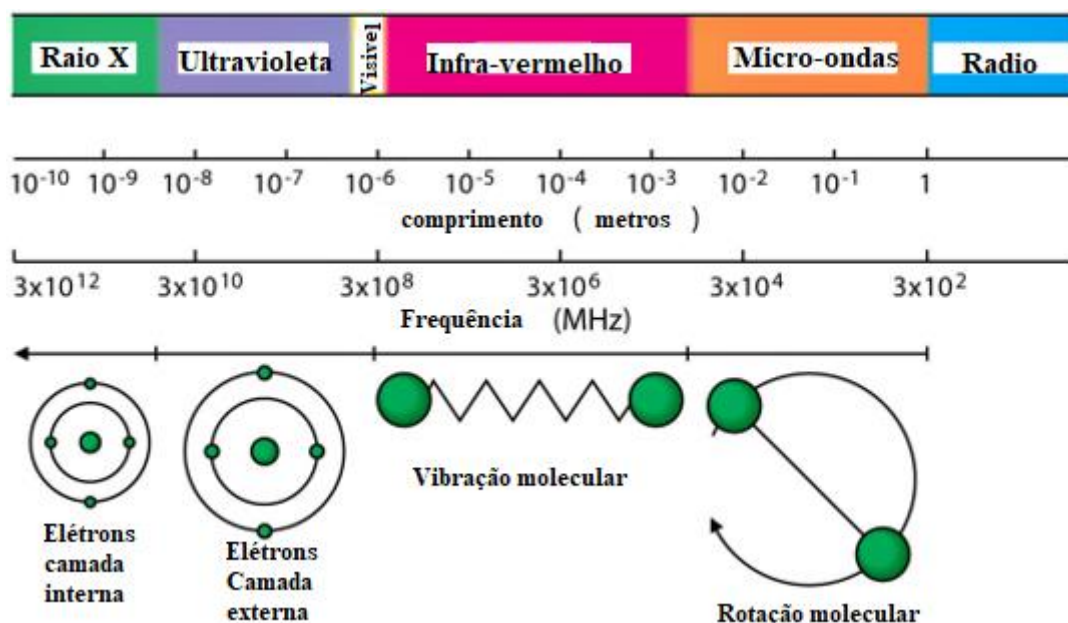


Fonte: HIROMOTO et al., 1999 (adaptado)

3.2 O uso das micro-ondas para tratamento do rejeito borra oleosa

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com frequência entre 0,3 e 300 GHz. Nesta região do espectro eletromagnético a estrutura molecular não é afetada pela interação com os fótons, ocorrendo somente a rotação molecular (HAYES, 2002) de moléculas polares, conforme mostrado na Figura 4. A rotação resulta da busca, pelos dipolos das moléculas polares, de se alinhar ao campo eletromagnético da radiação. Como o campo oscila, as moléculas fazem um movimento de rotação oscilante. As moléculas não polares são pouco ou nada afetadas pela passagem das micro-ondas.

Figura 4 - Espectro eletromagnético e interação da radiação com a matéria



Fonte: HAYES, 2002 (adaptado)

A energia das micro-ondas faz com que as moléculas orientem seus dipolos com o campo elétrico e como o campo elétrico das micro-ondas oscila bilhões de vezes por segundo, as moléculas ficam em constante movimento tentando se alinhar ao campo elétrico. Este movimento causa atrito, que gera calor em torno da molécula (COLLINS, 2010).

O aquecimento utilizando as micro-ondas é o resultado da sua interação com os componentes polares existentes na amostra a ser tratada. Quanto maior a porcentagem de componentes polares, maior a capacidade de transformar a energia das micro-ondas em calor e mais rápido a temperatura aumenta (HAYES, 2002). Muitos fatores caracterizam a polaridade de uma substância, entre eles a constante dielétrica. A constante dielétrica mede a capacidade do solvente em armazenar cargas elétricas e está relacionada com a habilidade da substância em absorver energia das micro-ondas (HAYES, 2002).

O aquecimento utilizando as micro-ondas causa polarização por orientação, que envolve a movimentação de toda uma estrutura molecular, e por isso é mais lenta, ocorrendo somente a baixas frequências (como a do micro-ondas), em altas frequências não há tempo suficiente para que as moléculas consigam se realinhar.

As moléculas de água apresentam grande capacidade de transformar a energia das micro-ondas em calor. As frações asfaltenos e resinas possuem polaridade bastante inferior à da água, sendo então as moléculas de água as principais responsáveis pelo

aquecimento dielétrico nas emulsões de petróleo (FORTUNY et al., 2008), como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Constantes dielétricas de compostos presentes nas emulsões água e óleo

Composto	ϵ (constante dielétrica)
Água	76,7
Asfaltenos	5,5 – 18,4
Resinas	3,8 – 5,1
Petróleo	2,1 – 2,6

Fonte: FORTUNY et al., 2008.

No método convencional de aquecimento, a amostra é aquecida através de transferência de energia térmica, como mostrado na Figura 5 (a).

Figura 5 - Aquecimento (a) convencional; (b) utilizando as micro-ondas



Fonte: HAYES, 2002 (adaptado)

No método proposto, as micro-ondas atingem diretamente o material a ser tratado, levando a um rápido aumento de temperatura. O resultado é um rápido superaquecimento localizado (Figura 5 (b)). O calor gerado é rapidamente dissipado para a amostra (COLLINS, 2010). O calor dissipado para a amostra, produz perturbações na camada tensoativa, diminui a viscosidade da emulsão água e óleo, favorecendo a coalescência entre as gotas dispersas e a quebra da emulsão.

A energia associada aos fótons liberados pela radiação das micro-ondas é insuficiente para provocar a ruptura de ligações químicas e a consequente modificação da estrutura das moléculas (Tabela 3), (SOUZA e MIRANDA, 2011).

Tabela 3 - Energia associada as micro-ondas e ligações químicas

Radiação	Energia (eV)	Ligação química	Energia (eV)
Raios Gama	$1,24 \times 10^6$	Simples C-C	3,61
Raios X	$1,24 \times 10^5$	Dupla C-C	6,35
Ultravioleta	4,1	Simples C-O	3,74
Luz Visível	2,5	Dupla C-O	7,71
Infravermelho	0,012	C-H	4,28
Micro-ondas	0,0016	O-H	4,80
Radiofrequência	$4,0 \times 10^{-9}$	De Hidrogênio	0,04 – 0,44

Fonte: SOUZA e MIRANDA, 2011

O rápido aumento de temperatura pode quebrar cadeias de hidrocarbonetos pesados (HU et al., 2013). A quebra das cadeias de hidrocarbonetos pesados em frações mais leves, diminui o ponto de ebulição da fração oleosa facilitando sua evaporação com a água, favorecendo a separação da fração sólida.

Há alguns relatos na literatura de estudos envolvendo o emprego de micro-ondas, no qual o principal objetivo é a recuperação do óleo ou sua transformação em frações com maior valor agregado. É importante observar que as características do petróleo são diferentes dependendo do poço de extração, desta forma seria esperado que os tratamentos abordados a seguir tivessem resultados diferentes para características de petróleo diferentes.

Pang et al. (2011) estudaram a pirólise utilizando as micro-ondas em borra oleosa e cloreto de polialumínio como absorvedor de micro-ondas. O absorvedor acelerou a pirólise, resultando em um tempo de tratamento reduzido. Quando foi adicionado 3% de absorvedor o tempo de pirólise foi reduzido em 80%. Quando foi adicionado 5% de absorvedor o tempo de pirólise diminuiu 90%. O rendimento de óleo recuperado foi maior com 3% de absorvedor e atingiu cerca de 80%.

Wang et al. (2012) avaliaram o processo de conversão térmica por micro-ondas da borra de petróleo usando o resíduo inorgânico produzido a partir do próprio tratamento térmico de micro-ondas da borra oleosa como um absorvente de micro-ondas. Verificou-se que a utilização do resíduo como absorvente reduziu o tempo da pirólise completa da borra. Quando a borra oleosa foi misturada com 4% de resíduos, o tempo total necessário do tratamento térmico de micro-ondas foi reduzido em cerca de 80%. A taxa de recuperação de óleo aumentou em 82,22% com a adição de 2% de resíduo. Entretanto, quando o resíduo foi

adicionado à borra oleosa em mais de 4%, foi observada uma queda na eficiência de recuperação de óleo (71,41%). O óleo recuperado foi produzido principalmente nos estágios de evaporação e pirólise de micro-ondas, consistindo em 89% de óleo leve e 11% de óleo pesado.

Chen (2016) utilizou da pirólise catalítica com micro-ondas em borra oleosa oriunda de tanque de armazenamento de petróleo, utilizando carvão ativado granular como catalisador, que desempenhou um papel importante na transferência de calor para a borra de petróleo, auxiliando no aumento da temperatura da pirólise e diminuindo o tempo de tratamento. O tempo de pirólise e a duração de todo o tratamento de aquecimento foram reduzidos cerca de 90% e 67%, respectivamente, com 15% de carvão ativado granular na borra oleosa. No estudo foi concluído também que a adição de carvão ativado granular, aumentou o rendimento de produtos de pirólise.

Prasharith et al. (2021) estudaram a pirólise utilizando as micro-ondas em borra oleosa e carvão ativado como catalisador para recuperar seletivamente hidrocarbonetos. Como resultado houve desoxigenação significativa e a seletividade de hidrocarbonetos na faixa de óleo diesel (C8 a C20) aumentou em mais de 10% em frações contendo parafinas, iso-parafinas e hidrocarbonetos aromáticos.

Liu et al. (2021) também avaliaram a pirólise utilizando as micro-ondas como forma de tratamento de borra oleosa. Foram testados diferentes catalisadores para melhorar a qualidade da pirólise: CaO, NiO, KOH, β -zeólito ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Foram empregadas temperaturas entre 350–850 °C entre 15-60 minutos. O maior rendimento de óleo, 85,93 %, foi alcançado com tempo de pirólise de 15 minutos a 500 °C, utilizando β -zeólito como catalisador.

Abualnaja et al. (2021) estudaram os efeitos de diferentes vazões de nitrogênio e temperaturas na utilização de micro-ondas para o tratamento de borra oleosa. Para a vazão de nitrogênio foi usado o intervalo de 50-1000 mL min⁻¹ e temperaturas entre 400–800 °C. De acordo com esses autores, 600 °C é a temperatura ideal para recuperação de óleo e que o fluxo de hidrogênio não aumenta o rendimento de sua recuperação.

Abdulqader et al. (2022) estudaram a pirólise utilizando as micro-ondas para obtenção de carvão a partir da borra oleosa. Foram estudadas potências entre 200-800 W e tempos de irradiação entre 5-25 minutos. O melhor resultado foi obtido utilizando-se 800 W de potência e 10 minutos de irradiação.

Linhares et al. (2022) investigaram o potencial de surfactante não iônico para remover Ra de NORM. Foram realizados testes com amostras *in natura* e com rejeito

concentrado seco obtido após tratamento utilizando as micro-ondas. Foram testadas concentrações de surfactantes entre 0,5-7,5 %, temperatura entre 25-60 °C e tempo de contato entre 30-60 min. Eles observaram que o melhor resultado foi obtido em rejeito concentrado seco com concentração de surfactante 2,5%. Tempo de contato e temperatura não tiveram influência no resultado do tratamento.

Chen et al. (2023) avaliaram quatro catalisadores no processo de tratamento de borra oleosa por meio de micro-ondas: nano-CuO, nano- γ -Al₂O₃, nano-MgO e nano-NiO. O estudo mostrou que, quando utilizados os catalisadores nano-CuO, nano- γ -Al₂O₃ e nano-MgO, o processo gerou um aumento na quantidade de hidrocarbonetos de cadeias curtas (C4, C12, C13-C18). No entanto, houve diminuição na quantidade de hidrocarbonetos de cadeia longa (maior que C19). Concluiu-se que esses catalisadores podem promover a pirólise de asfaltenos, gerando hidrocarbonetos de cadeia linear e álcool com baixo número de carbonos.

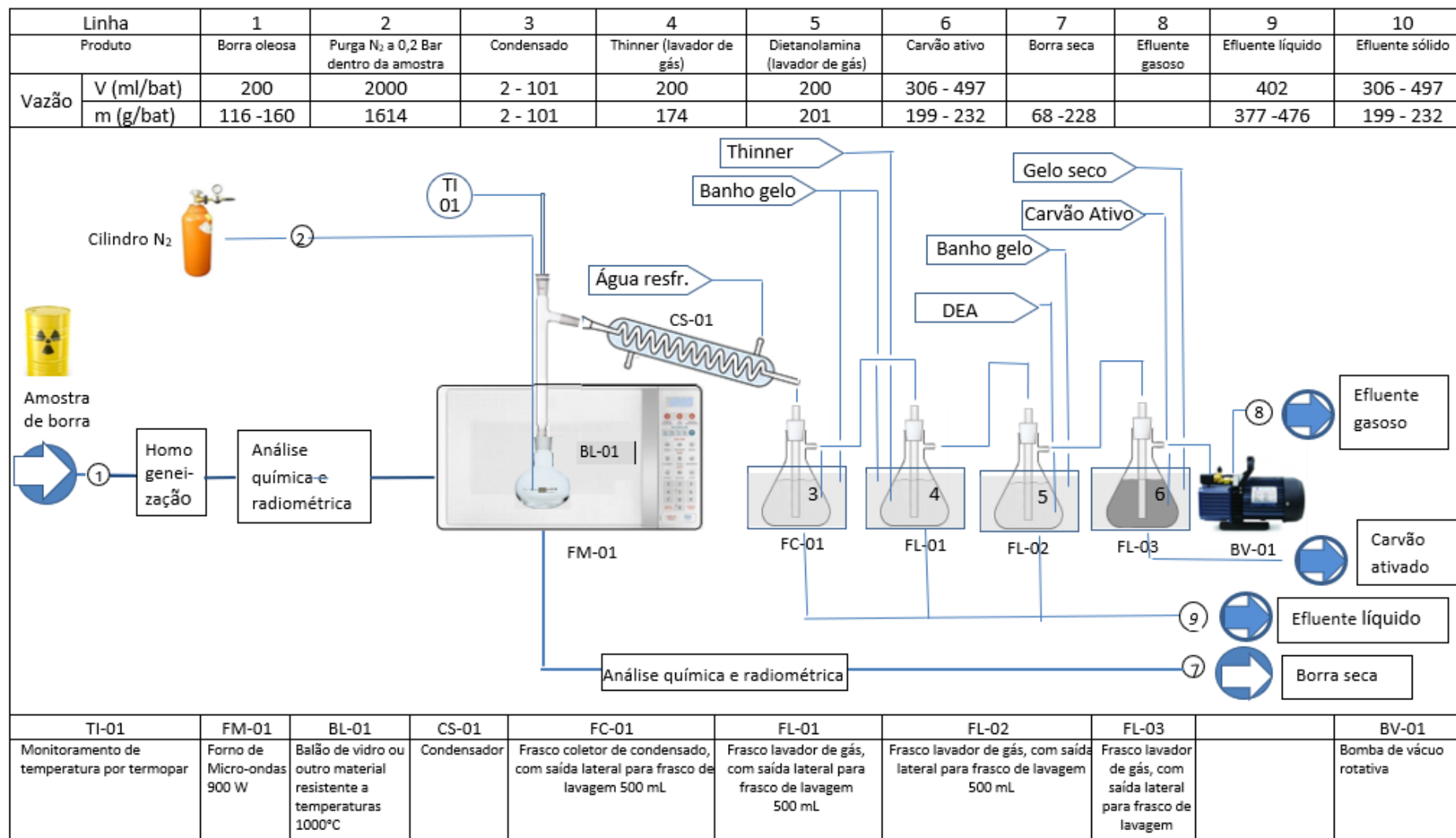
Xie et al. (2023) estudaram o uso de micro-ondas e SiC, composto que apresenta grande capacidade de absorção de micro-ondas, no tratamento de borra oleosa. Para isso, os autores utilizaram um leito de cerca de 700 g de SiC. Por meio do uso de um forno, o SiC foi aquecido até a temperatura de 500 °C e as amostras de borra foram então adicionadas no leito de SiC já aquecido. O rápido processo de aquecimento da amostra resultou principalmente na formação de produtos hidrocarbonetos aromáticos. Os resíduos da pirólise foram separados do SiC e posteriormente tratados por vitrificação térmica com plasma para imobilização.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Um dos objetivos desse trabalho foi desenvolver uma metodologia para tratamento de rejeito borra oleosa, que fosse seguro para os operadores e o meio ambiente, além de eficaz na separação de água e óleo do sedimento. O trabalho foi conduzido com vazão de nitrogênio dentro do balão no micro-ondas com função de manter o ambiente inerte. As amostras do rejeito borra oleosa *in natura*, passaram por análise radiométrica, processo de homogeneização e análise química, após foram escolhidas três amostras com características diferentes entre si que foram submetidas a irradiação. O condensado foi coletado no Frasco 3. No frasco 4, um solvente teve a função de reter qualquer volátil, no frasco 5 uma amina foi responsável por reter compostos sulfurados termo instáveis e, finalmente, o frasco 6 contendo carvão ativado em banho de gelo seco, ficou responsável em reter qualquer radionuclídeo.

A análise química foi realizada no rejeito *in natura* e no rejeito seco. Já a análise radiométrica foi realizada no rejeito *in natura*, no rejeito seco, no condensado, e nos três lavadores de gás. Para aumentar o número de amostras *in natura* analisadas levando em conta a composição complexa e variável, decidiu-se realizar todos os testes em todas as amostras. Para ilustrar o estudo foi desenhado o fluxograma representado na Figura 6, que mostra todas as etapas de execução do método.

Figura 6 - Fluxograma do processo de tratamento do rejeito borra oleosa utilizando as micro-ondas



Fonte: autora do trabalho

A parte experimental pode ser dividida em:

- Caracterização das borras de petróleo *in natura*;
- Adaptação do forno micro-ondas para saída e coleta de vapores condensáveis e colocação do absorvedor;
- Realização de testes com água para ajustar a vazão de sucção dos vapores e gases;
- Realização de testes com amostras de borras de petróleo;
- Caracterização borra seca, efluentes líquidos e carvão ativado.

4.1 Caracterização da borra

O Serviço de Gestão de Rejeitos Radioativos (SEGRR) recebeu vinte e uma amostras de rejeito borra oleosa provenientes da indústria de extração de petróleo, dividida em doze lotes, aproximadamente 3 kg por lote, nove lotes com duas amostras e três lotes com uma amostra. Não há informação sobre o método utilizado na amostragem. Massas variadas de amostras vieram em frascos de polietileno, conforme apresentadas na Tabela 4. Informações sobre a altura, diâmetro e material do frasco são importantes para calibração de espectrômetro gama, usado na caracterização radiométrica.

Tabela 4 - Identificação de amostras recebidas com relação a tamanho de frasco e peso

Identificação do tambor	Peso da amostra (g)	Altura do frasco (cm)	Diâmetro do frasco (cm)
10012 - 01	1074	13	10
10012 - 07	2307	18	12
8155 - 02	877	13	10
8155 - 13	2232	18	12
9901 - 03	1062	13	10
9901 - 10	2075	18	12
427 - 04	2143	18	12
427 - 19	1159	13	10
9825 - 05	1156	13	10
9825 - 11	2046	18	12
8628 - 06	2330	18	10
8628 - 21	826	13	10
1033 - 08	3084	18	12
10008 - 09	815	13	10
10008 - 12	2655	18	12
4579 - 14	3299	18	12
10018 - 15	2091	18	12
10018 - 20	1004	13	10
3129 - 16	3168	18	12
1019 - 17	2117	18	12
1019 - 18	955	13	10

Fonte: autora do trabalho

4.2 Caracterização radiométrica

As amostras foram analisadas de forma não destrutiva por espectrometria de raios gama com detector Canberra caracterizado (Canberra Industries, 2002), com cristal de germânio de alta pureza (HPGe). O detector HPGe apresenta alta resolução para discriminar a energia de radiação gama, proporcionando menor incerteza. O detector é acoplado à eletrônica convencional que utiliza o programa Genie-2000 que utiliza um analisador multicanal (MCA) instalado em um computador, que identifica no espectro os picos

característicos únicos de cada radionuclídeo emissor gama e, através da extensa biblioteca do programa, é possível identificar e quantificar cada radionuclídeo.

Para definir os radionuclídeos de interesse para o trabalho, foi estudada a origem do petróleo, identificada as séries de decaimento e a norma CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014). Essa norma contém a classificação dos rejeitos radioativos segundo seus níveis e natureza de radiação, bem como suas meias-vidas. Além disso, estabelece em seu anexo VI os níveis de dispensa e quais radionuclídeos são de interesse para o gerenciamento de rejeitos radioativos e por consequência os que serão de interesse para o estudo.

A Norma CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014) estabelece limites para ^{228}Ac , ^{212}Bi e ^{212}Pb , então se fez necessário observar os nuclídeos pais e seus filhos incluídos em equilíbrio secular listados na Norma. Através do ^{228}Ac pode-se caracterizar o ^{228}Ra , através do ^{212}Pb pode-se caracterizar o ^{228}Th e através dos ^{214}Bi e ^{214}Pb pode-se caracterizar o ^{226}Ra .

Com os radionuclídeos de interesse definidos, foi montada uma biblioteca com as energias e suas maiores abundâncias, Tabela 5.

Tabela 5 - Energias (E) e intensidade (I) dos radionuclídeos de interesse

^{212}Pb		^{214}Bi		^{214}Pb		^{228}Ac	
E (keV)	I (%)	E (keV)	I (%)	E (keV)	I (%)	E (keV)	I (%)
238,6	43,3	609,3	44,8	351,8	35,8	911,2	26,5

Fonte: NUDAT 3.0

Na análise radiométrica foram detectados ^{208}Tl , ^{212}Bi , ^{212}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Pb e ^{228}Ac . Para correta medição da concentração de atividade e manutenção do equilíbrio entre os radionuclídeos de interesse, já que a medida é feita de maneira indireta entre radioelementos alvo, as amostras *in natura* foram acondicionadas em embalagens plásticas herméticas e permaneceram fechadas por 30 dias.

4.3 Caracterização química

4.3.1 Teor de água

O teor de água foi determinado pela técnica Dean Stark, baseado na Norma ASTM D 4006 (DREWS, 1998), que segue o princípio da imiscibilidade de solventes tolueno e água. Esse método foi escolhido por ser de baixo custo e por ser indicado para

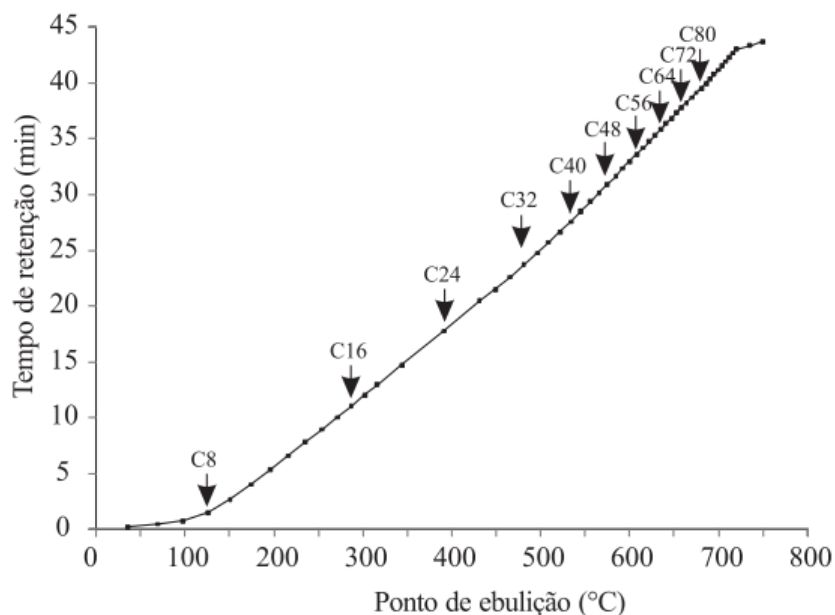
amostras que contenham compostos voláteis e não ter restrição para faixa de umidade.

A amostra foi previamente homogeneizada e aproximadamente 10 g foram transferidas para um balão de fundo redondo com capacidade de 250 mL. Ao balão, foi adaptado o aparelho Dean Stark e, sobre este, o condensador precedido da conexão ao sistema de refrigeração. Por meio do condensador foram adicionados 60 mL de tolueno. Em seguida, o balão com a mistura, foi aquecido com uma manta aquecedora até o ponto de ebulição do tolueno, em torno de 110,6 °C. A análise termina quando não é mais observada a saída de água, o que ocorre em cerca de 90 minutos. A quantidade de água é, então, lida na escala volumétrica do Dean Stark.

4.3.2 Sedimento

O teor de sedimento foi determinado por gravimetria (KRUG e ROCHA, 2019). Em um cadinho de porcelana tarado, previamente seco em mufla a 600 °C e resfriado em dessecador até temperatura ambiente, foi adicionado aproximadamente 2 g de amostra homogeneizada. A amostra foi carbonizada com auxílio de bico de bunsen e incinerada em mufla a 850 °C por 6 horas, resfriada em dessecador e pesada. Para a escolha da temperatura de trabalho da mufla foi levada em conta a composição multielementar e complexa da amostra e a possibilidade de conter hidrocarbonetos de cadeia longa e consequente ponto de ebulição alto, conforme mostra a Figura 7.

Figura 7 - Variação do tempo de retenção em função do ponto de ebulição dos compostos orgânicos



Fonte: FERREIRA e ALQUINO, 2005

4.3.3 Teor de óleo

O teor de óleo foi determinado por balanço de massa, pela diferença entre a massa total e soma das massas de água e de sedimento.

4.3.4 Densidade

A densidade aparente foi realizada a partir dos dados de massa e volume da amostra, sendo essa última medida a partir da geometria do frasco, ou seja, altura e diâmetro.

4.3.5 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O MEV é um instrumento utilizado para a análise de características micro e nano estrutural de materiais sólidos, em que um elétron do feixe eletrônico ao atingir a superfície da amostra irá interagir com os átomos dessa amostra.

A técnica permite a irradiação da superfície da amostra, onde os sinais elétricos produzidos são traduzidos na forma de imagem e a coleta dos raios X característicos pode ser empregada para estudar sua composição elementar composicional e semi quantitativo.

Possui alta tensão de aceleração, o que permite análises utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) de alta velocidade, que é uma técnica não destrutiva, de análise semi-quantitativa e qualitativa elementar de elementos químicos que estão distribuídos na superfície do material, sendo possível analisar somente amostras secas.

O equipamento da marca Hitachi, modelo TM4000Plus, foi operado com tensão de aceleração de até 20 Kv.

4.3.6 Análise termogravimétrica (TGA)

O ensaio de TGA, ou simplesmente análise termogravimétrica, mede a variação de massa da amostra em função da variação de temperatura imposta ao material analisado. O equipamento é composto por uma micro balança que mede a massa da amostra do início ao fim do ensaio. Com a mudança de temperatura, diversos fenômenos podem ocasionar a perda e/ou ganho de massa, em relação ao valor inicial.

Essa técnica permite conhecer os efeitos que o aquecimento pode ocasionar no material e depende da atmosfera escolhida, oxidante ou inerte, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc.

O procedimento operacional visou garantir a integridade do equipamento, por este motivo a faixa de trabalho foi fixada em 850°C. O objetivo da análise foi medir a perda de massa devido a evaporação de componentes voláteis, água e compostos orgânicos, sendo ideal para este processo o uso de nitrogênio como gás de arraste. O equipamento da marca TA Instruments, modelo SDTQ600, foi operado nas seguintes condições:

- Injeção do gás de arraste, nitrogênio, com vazão de 50 mL min⁻¹;
- Aquecimento do forno: 20 até 850°C;
- Taxa de aquecimento: 20°C min⁻¹;
- Material do cadinho: cadinho de alumina 90 µL sem tampa;
- Massa da amostra: aproximadamente 10 mg.

As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia das Radiações – CETER do IPEN-CNEN/SP.

4.3.7 Caracterização e aspecto visual

O rejeito borra oleosa apresenta uma composição complexa e variável. Para facilitar o trabalho, as amostras *in natura* foram classificadas de acordo com aspecto visual, ou seja, por aparentarem possuir mais óleo, óleo sobrenadante ou sedimento. A Tabela 6 apresenta as imagens dessas amostras sendo possível ver notáveis diferenças entre elas.

Tabela 6 - Imagem e descrição do aspecto das amostras do rejeito borra oleosa *in natura*

(*continua*)




Borra oleosa	Descrição
<p>Tambor 10012-01</p> 	<p>Aspecto seco com sedimento sem compactação, sem óleo sobrenadante.</p>
<p>Tambor 10012-07</p> 	<p>Aspecto seco com sedimento sem compactação, sem óleo sobrenadante.</p>
<p>Tambor 8155-02</p> 	<p>Aspecto seco com sedimento sem compactação, sem óleo sobrenadante.</p>

Tabela 6 - Imagem e descrição do aspecto das amostras do rejeito borra oleosa *in natura*
(continuação)

Tambor 8155-13



Aspecto seco com
sedimento sem
compactação, sem
óleo sobrenadante.

Tambor 9901-03



Aspecto oleoso,
bem compactado,
sem óleo
sobrenadante.

Tambor 9901-10



Aspecto oleoso,
bem compactado,
sem óleo
sobrenadante.

Tambor 427-04



Aspecto seco,
levemente
compactado, sem
óleo sobrenadante
e com algumas
pedras.

Tabela 6 - Imagem e descrição do aspecto das amostras do rejeito borra oleosa *in natura*
(continuação)


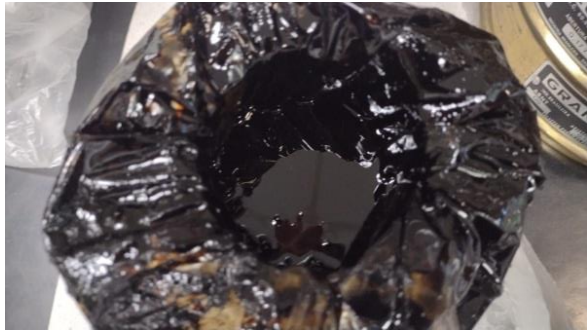
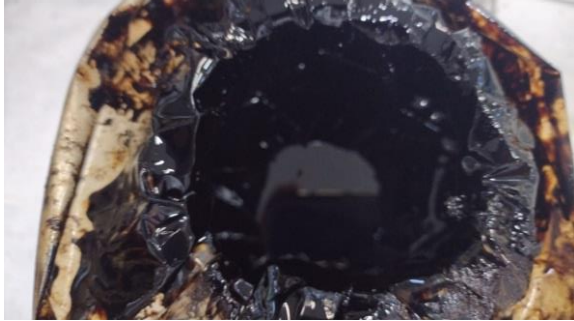

Tambor 427-19		Aspecto seco, levemente compactado, sem óleo sobrenadante e com algumas pedras.
Tambor 9825-05		Aspecto de oleoso, com óleo sobrenadante. Após homogeneização, apresenta aspecto de graxa arenosa.
Tambor 9825-11		Aspecto de oleoso, com óleo sobrenadante. Após homogeneização, apresenta aspecto de graxa arenosa.
Tambor 8628-06		Aspecto de graxa, com óleo sobrenadante. Após homogeneização, apresenta aspecto de graxa.

Tabela 6 - Imagem e descrição do aspecto das amostras do rejeito borra oleosa *in natura*
(continuação)


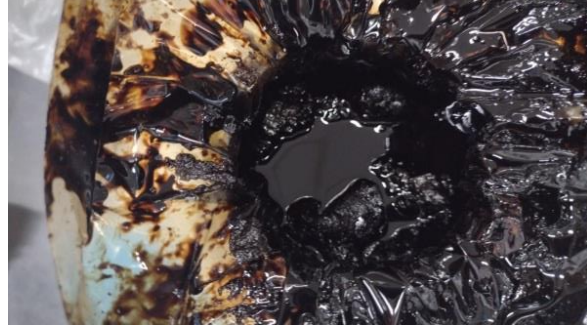


Tambor 8628-21		Aspecto de graxa, não apresenta óleo sobrenadante. Após homogeneização, apresenta aspecto de graxa.
Tambor 1033-08		Aspecto de graxa, com óleo sobrenadante. Após homogeneização, apresenta aspecto de graxa arenosa.
Tambor 10008-09		Aspecto seco com sedimento sem compactação, sem óleo sobrenadante. Apresenta pontos brancos.
Tambor 10008-12		Aspecto seco com sedimento sem compactação, sem óleo sobrenadante. Apresenta pontos brancos.

Tabela 6 - Imagem e descrição do aspecto das amostras do rejeito borra oleosa *in natura*
(continuação)

Tambor 4579-14



Aspecto arenoso com grânulos maiores que outras amostras, apresenta sobrenadante de cor mais clara, Amostra de difícil homogeneização, sobrenadante volta rapidamente.

Tambor 10018-15



Aspecto oleoso, bem compactado, sem óleo sobrenadante.

Tambor 10018-20



Aspecto oleoso, bem compactado, sem óleo sobrenadante.

Tabela 6 - Imagem e descrição do aspecto das amostras do rejeito borra oleosa *in natura*
(continuação)

Tambor 3129-16



Aspecto seco com sedimento sem compactação, sem óleo sobrenadante. Apresenta muitos pontos brancos.

Tambor 1019-17



Aspecto meio oleoso, meio compactado, sem óleo sobrenadante.

Tambor 1019-18



Aspecto meio oleoso, meio compactado, sem óleo sobrenadante.

Fonte: autora do trabalho

4.4 Descrição do sistema micro-ondas

O processo de tratamento do rejeito borra oleosa foi conduzido em um sistema composto por um forno micro-ondas, um balão de vidro com adaptador e condensador, um frasco coletor de condensado, três lavadores de gases, um tubo de vidro com água acoplado a um condensador (absorvedor de micro-ondas) e um purgador, conforme mostrado na Figura 8.

Figura 8 - Processo de tratamento do rejeito borra oleosa utilizando as micro-ondas



Fonte: autora do trabalho

4.4.1 Forno de micro-ondas

O trabalho experimental foi iniciado com algumas alterações em um forno de micro-ondas de uso doméstico da marca Spicy, modelo 409284000S. A parte superior foi perfurada, para permitir a passagem de um tubo adaptador com três juntas, para monitoramento da temperatura, saída do condensado e purga de oxigênio, além de um furo para conexão de um tubo de ensaio contendo água acoplado a um condensador para refluxo para garantir que tivesse um absorvedor de micro-ondas e o magnétron fosse preservado. O diâmetro das perfurações foi de 3,5 cm para o adaptador e 0,5 cm para a conexão do absorvedor de micro-ondas. Nessas condições, foi possível monitorar a temperatura do experimento.

Todos os ensaios foram realizados na potência máxima do forno. Adotou-se tempo fixo de 15 minutos de experimento levando em consideração experimentos anteriores no SEGRR. O sistema foi operado dentro de uma capela de exaustão de gases. Antes de realizar qualquer teste experimental, foi necessário realizar a calibração do micro-ondas. A calibração é importante para verificar a reprodutibilidade do aquecimento e para validar a potência real de trabalho do aparelho.

A determinação da potência de saída do forno de micro-ondas foi realizada utilizando a Portaria 174/2012 - INMETRO. Para tal, resfriou-se 2 L de água em garrafa PET até aproximadamente 10 °C. Com auxílio de uma balança, mediu-se a massa do béquer vazio e seco e com água potável. A temperatura da água foi aferida com um termômetro de mercúrio. Mediu-se também a temperatura ambiente. O micro-ondas foi configurado com potência máxima, adicionou-se o béquer com água e aqueceu-se por 1 minuto. A temperatura da água no béquer foi aferida. O procedimento foi repetido para o segundo béquer e os dados obtidos foram registrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados obtidos nos ensaios para determinação da potência do micro-Ondas, tempo do experimento 60 segundos

	Ensaio 1	Ensaio 2
Massa da água (g)	999,62	1000,66
Massa do béquer (g)	315,60	316,94
Massa do béquer com água (g)	1315,22	1317,60
Temperatura inicial (°C)	10	9,5
Temperatura final (°C)	21	20,5
Temperatura Ambiente (°C)	26	26
Resultado (W)	992	994

Fonte: autora do trabalho

A potência do micro-ondas foi calculada utilizando a equação (1):

$$P = \frac{4,187m_w(T_2-T_1)+0,55m_c(T_2-T_0)}{t_{total} - t_{aq}} \quad (1)$$

onde:

m_w : massa de água, em gramas;

m_c : massa do recipiente usado, em gramas;

T_2 : Temperatura final da água, em °C;

T_1 : Temperatura inicial da água, em °C;

T_0 : Temperatura ambiente, em °C;

t_{total} : tempo total, em segundos;

t_{aq} : tempo de aquecimento do magnétron

O valor médio de potência do micro-ondas marca Spicy utilizado no experimento foi de 993 W. De acordo com a norma INMETRO nº 174/2012, o valor de potência de saída deve ser arredondado conforme estabelecido na norma NBR 5891.

4.4.2 Capacidade de penetração das micro-ondas e dimensionamento da amostra

O dimensionamento da amostra foi importante para garantir que toda a amostra fosse irradiada, já que as micro-ondas interagem de forma diferente, com diferentes materiais, sua capacidade de penetração depende da frequência e da constante dielétrica do material escolhido como absorvedor e o micro-ondas de uso doméstico não irradia uniformemente.

A profundidade de penetração das microondas foi calculada, utilizando a equação (2), descrita em *Puschener Microwave Power Systems*.

$$PD = \frac{\lambda \sqrt{\epsilon_r}}{2\sqrt{\epsilon_r}} \quad (2)$$

Onde:

PD: profundidade de penetração

λ : comprimento de onda, calculado como $\lambda = c/f$

c : velocidade da luz, $3 \times 10^{10} \text{cm s}^{-1}$,

f: frequência em Hz

ϵ_r : constante dielétrica

Foi obtido o valor de 2,217 cm de profundidade de penetração na amostra, utilizando-se de água como absorvedor de micro-ondas. Um balão de fundo chato de 500 mL foi utilizado como referência para dimensionar o tamanho da amostra a ser tratada. A altura média encontrada da parte esférica do balão foi 10 cm. Como os balões têm dimensões diferentes que variam de acordo com fornecedor, o volume de cada tipo foi calculado de acordo com a equação (3).

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (3)$$

Onde:

V= volume

r= raio

Em seguida, a massa foi determinada por meio da equação (4):

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4)$$

Onde:

ρ = densidade

m= massa

V= volume

4.4.3 Controle de temperatura

Em qualquer ensaio para estudo ou desenvolvimento de métodos, a medição e controle de temperatura são importantes para ganhos de produtividade e eficiência. Conhecendo-se a temperatura do experimento, consegue-se determinar o tempo de ensaio. O conhecimento da temperatura é importante também para garantir a segurança durante o ensaio e posteriormente durante a implantação do método, garantindo que todo o instrumental utilizado e métodos para segurança estejam como esperado para a faixa de temperatura do método desenvolvido. Para determinar o método de medição e controle de

temperatura, foi importante analisar a interação das micro-ondas com a matéria, que dependendo do tipo do meio podem ser transparentes as micro-ondas, absorvidas pelas micro-ondas ou refletidas pelas micro-ondas. A temperatura do experimento foi estimada em torno de 300 °C. Para estimativa levou-se em conta a composição multielementar e complexa da amostra e a possibilidade de conter hidrocarbonetos de cadeia longa e consequente ponto de ebulição alto.

As opções encontradas foram as seguintes:

- Termopares com diferentes combinações de metais. Termopares são sensores de temperatura, constituídos por dois fios metálicos que suportam alta temperatura;
- Termômetros de fibra óptica, parecidos com termopar, utilizam filamentos flexíveis em materiais transparentes para as micro-ondas, suportam temperaturas entre -80 °C a 250 °C. Apresentam alto custo e faixa de trabalho de temperatura fora da estimada para o experimento;
- Termômetro infravermelhos, para medição sem contato. O infravermelho é refletido pelo vidro, o que acarreta muitos erros na medição.

Para o experimento foi escolhido o termopar. O termopar foi alojado em um tubo metálico, que por ser metal reflete as micro-ondas. Foi realizado teste com as micro-ondas, onde foi observado faíscas que poderiam danificar o magnetron. O problema foi resolvido aterrando-se o termopar. Apesar de não mais refletir as micro-ondas, ainda havia interferência e não foi possível fazer a leitura de temperatura durante todo o experimento, adotou-se então parada no equipamento a cada cinco minutos para leitura da temperatura.

Como o termopar que foi utilizado não vem calibrado, foi feita uma verificação em estufa comparando com termômetro de vidro calibrado, conforme mostrado na Tabela 8 e na Figura 9.

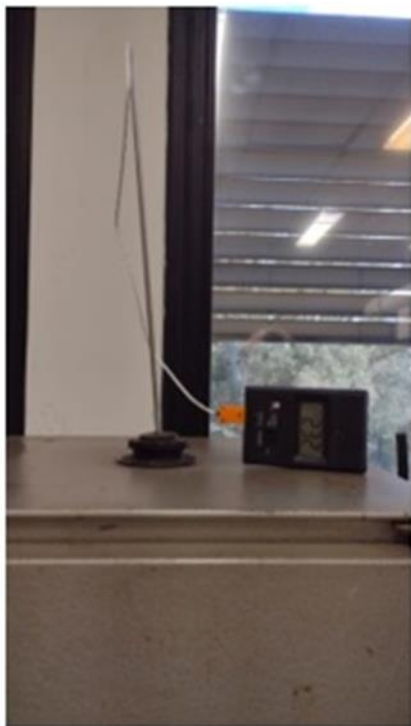
Tabela 8 - Resultados dos testes realizados com Termopar

	Temperatura Teste 1 (°C)	Temperatura Teste 2 °C	Temperatura Teste 3 °C
Termômetro	100	155	226
Termopar 1	107	161	232
Termopar 2	110	164	234

Fonte: autora do trabalho

Figura 9 - Teste com termopar (a) 1; (b) 2

(a)



(b)



Fonte: autora do trabalho

4.4.4 Purga de oxigênio utilizando Nitrogênio

Para construção do sistema para purga, foram utilizadas duas garrafas térmicas de aço inox com capacidade de 1 L cada. O sistema foi conectado através de mangueiras ligadas através de sistema pneumático e válvula para controle de vazão, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Sistema para purga de oxigênio utilizando Nitrogênio



Fonte: autora do trabalho

4.4.5 Frasco coletor de condensado

Foi utilizado um balão para coletar o condensado do rejeito borra oleosa durante a irradiação. Foi observado que a temperatura do condensado estava muito alta, então utilizou-se um banho gelado para acelerar a condensação.

4.4.6 Frasco lavador de gás contendo solvente (*thinner*)

Frasco lavador de gás contendo thinner, com função de reter hidrocarbonetos voláteis. O *thinner* foi escolhido como solvente para o primeiro lavador de gás por ser orgânico e capaz de reter outros compostos orgânicos.

4.4.7 Frasco lavador de gás contendo dietanolamina (DEA)

Os compostos sulfurados são termoinstáveis, tóxicos por inalação, poluentes e corrosivos. A escolha foi baseada na capacidade de soluções de etanolaminas como a DEA de solubilizar H_2S , formando produtos estáveis em temperaturas próximas a ambiente (PORTELA, 2011).

4.4.8 Frasco lavador de gás contendo carvão ativado imerso em gelo seco

As propriedades do carvão ativo influenciam a taxa e a capacidade de adsorção,

sendo necessário levá-las em conta na escolha do carvão. Adsorção é a adesão de moléculas a uma superfície sólida; o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície (NASCIMENTO et al, 2014). A temperatura pode afetar a energia cinética das moléculas e a sua capacidade de interagir e se ligar à superfície sólida. A pressão pode influenciar a concentração das moléculas na fase gasosa e, assim, a quantidade de moléculas que podem ser adsorvidas. É importante destacar que quanto maior a área da superfície, maior será a quantidade de moléculas que podem se ligar a ela. O interesse do carvão ativado no fluxograma é reter possível gás ^{220}Rn , então a forma escolhida foi granular de origem vegetal (casca de coco) que é mais duro, menos friável e indicado para ser utilizado como adsorbato para fase gasosa. Para potencializar a adsorção, o carvão granular foi mantido resfriado em recipiente contendo gelo seco, aumentando desta forma o tempo de contato do gás com o carvão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Exatidão em análise radiométrica

Exatidão é o grau de concordância entre o resultado de uma medição e o valor verdadeiro. Um modo de avaliar a exatidão do método é por meio do cálculo do erro relativo (ER), expresso em percentagem conforme a equação (INMETRO, 2020):

$$ER = \frac{X_{lab} - X_v}{X_v} \times 100\% \quad (5)$$

Onde:

X_{lab} = valor obtido experimentalmente

X_v = valor admitido como verdadeiro (valor certificado do MRC)

A exatidão da análise radiométrica foi verificada por meio de dois materiais de referência certificados pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). O primeiro foi o IAEA-RGU-1, Uranium Ore, o qual contém o seguinte Radionuclídeo ^{238}U , que não é emissor gama, mas é analisado considerando o equilíbrio radioativo através de seus descendentes: ^{214}Bi com emissão em 609,312 keV e ^{214}Pb com emissão em 351,921 keV. O segundo foi o IAEA-RGTh-1, Thorium Ore, o qual contém o seguinte Radionuclídeo ^{232}Th , que não é emissor gama, mas é analisado considerando o equilíbrio radioativo através de seus descendentes: ^{212}Pb com emissão em 238,632 keV e ^{228}Ac com emissão em 911,20 keV. O material de referência foi acondicionado e sua geometria foi calibrada em eficiência utilizando o software de calibração ISOCS (Sistema de Contagem de Objetos in situ), o software combina a caracterização do detector produzida pelo código de modelagem matemática chamado Monte Carlo N-Particle Transport (MCNP), modelos de geometria matemática e alguns parâmetros da amostra analisada (Canberra, 2013), os resultados são apresentados na Tabela 9.

Para calcular as Atividades dos Radionuclídeos nos materiais de referência foi aplicada a equação (5):

$$A = \frac{A_p}{\epsilon(E) \times I_\gamma \times T} \quad (6)$$

Onde:

A = Atividade (Bq)

A_p = Área do pico (já corrigido subtraindo Background)

I_{γ} = Probabilidade de emissão de energia

$\epsilon(E)$ = Eficiência do detector

T = Tempo de análise

Tabela 9 - Resultados da comparação entre padrões de referência: resultados em laudo e análises no SEGRR

	IAEA- RGU-1 Laudo - Bq	IAEA- RGTh-1 Laudo - Bq	IAEA- RGU-1 Análise - Bq	IAEA- RGTh-1 Análise - Bq	Erro Relativo (ER) - %
²¹² Pb	-	1,44E+02	-	1,49E+02	3,36
²¹⁴ Bi	2,52E+02	-	2,30E+02	-	9,57
²¹⁴ Pb	2,52E+02	-	2,61E+02	-	3,45
²²⁸ Ac	-	1,43E+02	-	1,37E+02	4,38

Fonte: autora do trabalho

5.2 Comparação interlaboratorial

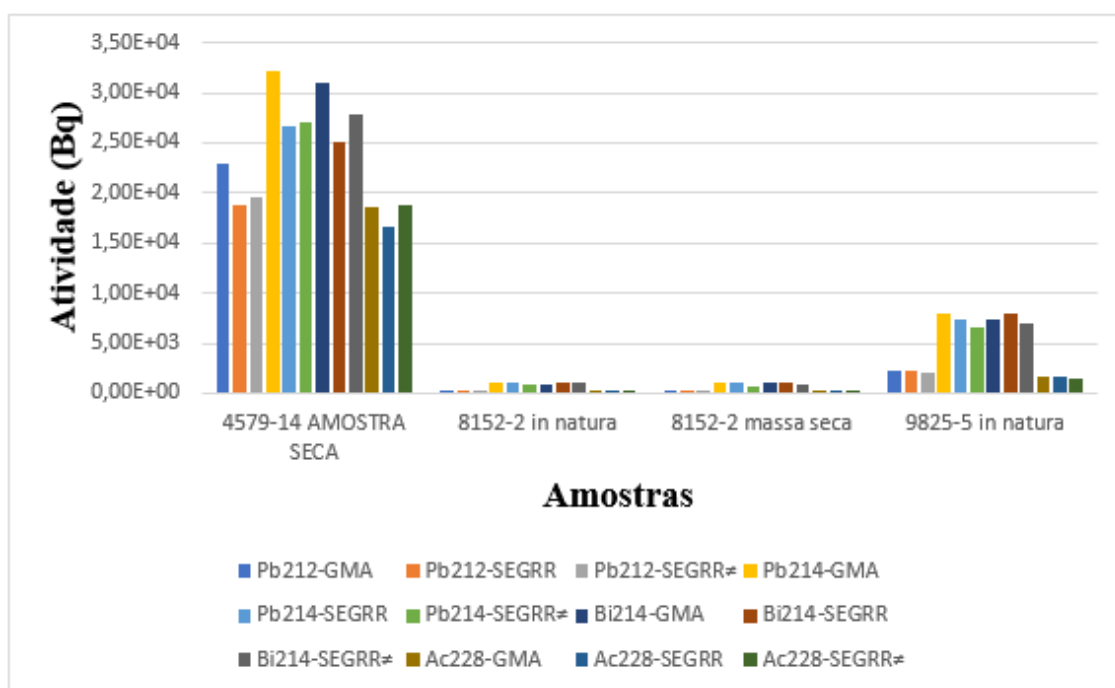
Para garantir a qualidade analítica dos resultados obtidos na análise radiométrica, foi realizada comparação interlaboratorial. O laboratório parceiro para realizar os ensaios foi a Gerência de Metrologia das Radiações – IPEN (GMA). Todas as análises utilizando espectrometria gama realizadas no GMA foram acondicionadas em frascos padrão, com medidas e capacidade fixas e realizadas com peso de 100 g por amostra. Foram encaminhadas quatro amostras para comparação, duas *in natura* e dois rejeitos secos. As amostras foram separadas pelo SEGRR após o recebimento dos frascos padrão. O procedimento adotado para a amostragem foi realizar a transferência total das amostras para um béquer homogeneizar e transferir para um frasco padrão. O frasco foi fechado, recebeu etiqueta com identificação de lote, peso e data e foi encaminhado para o GMA, onde foi lacrado e permaneceu por 30 dias antes da análise para correta medição da concentração de atividade e manutenção do equilíbrio entre os radionuclídeos de interesse. Após a realização da análise, as amostras foram encaminhadas lacradas para SEGRR realizar as análises e ser possível a comparação. Na Tabela 10 e Gráfico 1 são mostrados os resultados do GMA e SEGRR para uma mesma amostra, com mesma geometria e mesmo peso, além do resultado SEGRR para mesma amostra, geometria e peso diferente.

Tabela 10 - Análise radiométrica para Comparação interlaboratorial entre o GMA, SEGRR e SEGRR geometria e peso diferente (\neq)

Amostra	Bq kg ⁻¹											
	Pb-212			Pb-214			Bi-214			Ac-228		
	GMA	SEGRR	\neq	GMA	SEGRR	\neq	GMA	SEGRR	\neq	GMA	SEGRR	\neq
4579-14 Amostra seca	22,9E+03	18,7E+03	19,5E+03	32,1E+03	26,6E+03	27,1E+03	31,0E+03	25,0E+03	27,9E+03	18,6E+03	16,6E+03	18,7E+03
8152-2 in natura	0,20E+03	0,21E+03	0,17E+03	1,03E+03	1,01E+03	0,82E+03	0,96E+03	1,05E+03	0,85E+03	0,15E+03	0,15E+03	0,13E+03
8152-2 amostra seca	0,21E+03	0,21E+03	0,18E+03	1,08E+03	1,05E+03	0,768E+03	0,99E+03	1,09E+03	0,84E+03	0,17E+03	0,14E+03	0,13E+03
9825-5 in natura	2,26E+03	2,32E+03	2,09E+03	8,00E+03	7,29E+03	6,55E+03	7,41E+03	7,95E+03	6,98E+03	1,62E+03	1,66E+03	1,51E+03

Fonte: autora do trabalho

Gráfico 1 - Análise radiométrica para Comparação interlaboratorial entre o GMA, SEGRR e SEGRR geometria e peso diferente (\neq)



Fonte: autora do trabalho

5.3 Caracterização radiométrica do rejeito borra oleosa das amostras *in natura*

A análise radiométrica foi realizada em todas as amostras porque a composição química não era conhecida, os critérios para escolha das amostras ainda não tinham sido definidos e para aproveitar que os radionuclídeos estavam em equilíbrio pois as amostras ainda não tinham sido abertas. Os lotes recebidos apresentaram variação de atividade, o que pode ser explicado seja por diferenças nas características das formações geológicas, seja por diferenças nos métodos de extração.

As amostra foram analisadas e sua geometria foi calibrada em eficiência utilizando o software de calibração ISOCS, o software combina a caracterização do detector produzida pelo código de modelagem matemática MCNP, modelos de geometria matemática e alguns parâmetros da amostra analisada, os resultados apresentados na Tabela Tabela 11 e Gráfico 2.

Tabela 11 - Resultado Atividade de Radionuclídeos de interesse – Amostras *in natura*

(continua)

Identificação amostra/peso	Radionuclídeo	Atividade Bq	Incerteza
Tambor 10012-01 1074 g	Th-228	1,87E+04	1,35E+03
	Ra-226	1,81E+04	7,78E+02
	Ra-228	1,88E+04	5,64E+02
Tambor 10012-07 2307 g	Th-228	4,87E+03	3,91E+02
	Ra-226	7,02E+03	2,81E+02
	Ra-228	7,11E+03	2,28E+02
Tambor 8155-02 877 g	Th-228	2,35E+01	1,51E+00
	Ra-226	1,16E+02	2,18E+01
	Ra-228	1,77E+01	5,77E+00
Tambor 8155-13 2232 g	Th-228	4,37E+03	2,87E+02
	Ra-226	1,67E+04	4,65E+02
	Ra-228	5,83E+03	1,57E+02
Tambor 9901-03 1062 g	Th-228	4,29E+04	2,53E+03
	Ra-226	1,04E+05	3,18E+03
	Ra-228	3,08E+04	7,15E+02
Tambor 9901-10 2075 g	Th-228	1,92E+04	1,04E+03
	Ra-226	5,86E+04	1,43E+03
	Ra-228	2,40E+04	4,58E+02
Tambor 427-04 2143 g	Th-228	2,73E+04	1,77E+03
	Ra-226	2,34E+05	6,11E+03
	Ra-228	2,50E+04	5,71E+02
Tambor 427-19 1159 g	Th-228	5,43E+04	3,35E+03
	Ra-226	5,65E+05	1,45E+03
	Ra-228	3,99E+04	9,37 E+02
Tambor 9825-05 1156 g	Th-228	4,22E+02	5,21E+01
	Ra-226	1,40E+03	6,41E+02
	Ra-228	3,09E+02	1,98E+01

Tabela 11 - Resultado Atividade de Radionuclídeos de interesse – Amostras *in natura*
(continuação)

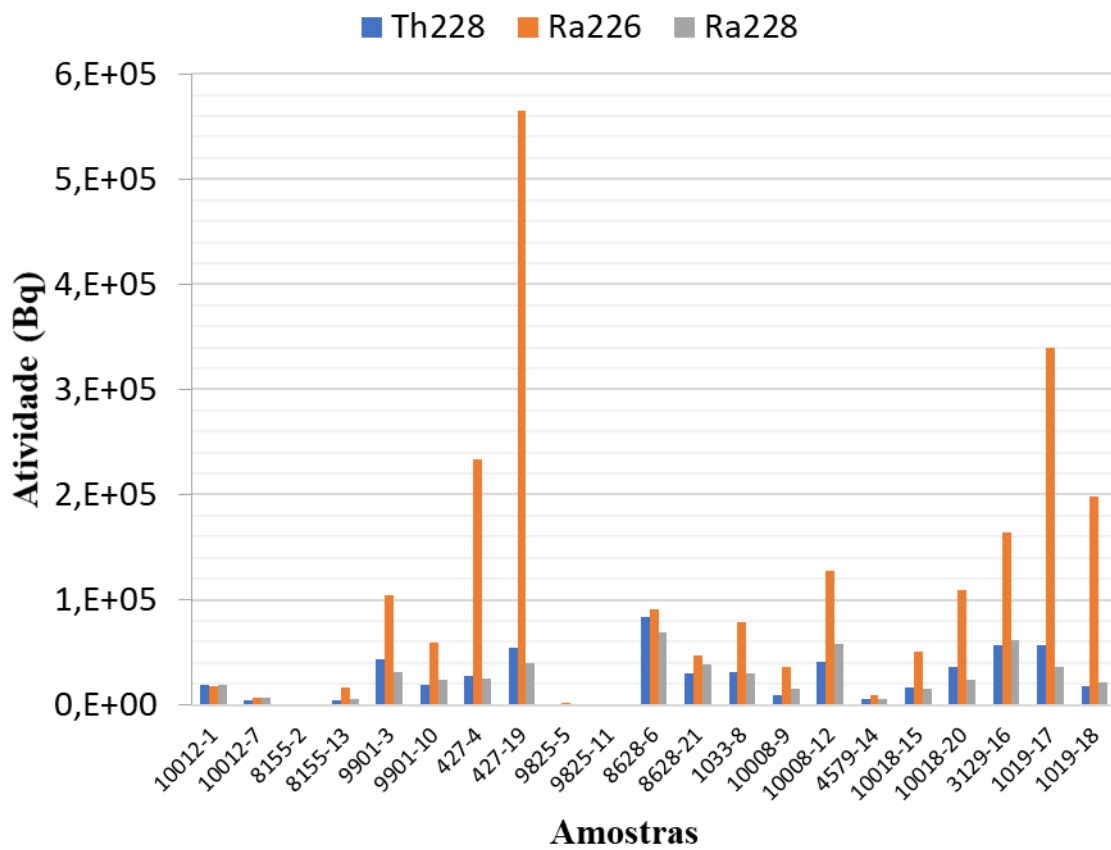
9825-11 2046 g	Th-228	4,22E+02	5,21E+01
	Ra-226	1,40E+03	6,41E+02
	Ra-228	3,09E+02	1,98E+01
Tambor 8628-06 2330 g	Th-228	8,37E+04	2,60E+03
	Ra-226	9,07E+04	2,42E+03
	Ra-228	6,95E+04	1,42E+03
Tambor 8628-21 826 g	Th-228	2,97E+04	1,73E+03
	Ra-226	4,73E+04	1,35E+03
	Ra-228	3,90E+04	7,98E+02
Tambor 1033-08 3084 g	Th-228	3,10E+04	1,61E+03
	Ra-226	7,90E+04	2,90E+03
	Ra-228	3,03E+04	6,84E+02
Tambor 10008-09 815 g	Th-228	9,48E+03	7,21E+02
	Ra-226	3,56E+04	1,03E+03
	Ra-228	1,57E+04	3,51E+02
Tambor 10008-12 2655 g	Th-228	4,04E+04	2,06E+03
	Ra-226	1,27E+05	3,25E+03
	Ra-228	5,84E+04	1,02E+03
Tambor 4579-14 3299 g	Th-228	5,98E+03	1,81E+02
	Ra-226	9,02E+03	1,58E+02
	Ra-228	5,96E+03	8,14E+02
Tambor 10018-15 2091 g	Th-228	1,71E+04	9,33E+02
	Ra-226	5,06E+04	1,27E+03
	Ra-228	1,58E+04	4,01E+02
Tambor 10018-20 1004 g	Th-228	3,61E+04	2,11E+03
	Ra-226	1,09E+05	2,63E+03
	Ra-228	2,44E+04	5,69E+02
Tambor 3129-16 3168 g	Th-228	5,67E+04	4,15E+03
	Ra-226	1,64E+05	5,65E+03
	Ra-228	6,13E+04	1,39E+03

Tabela 11 - Resultado Atividade de Radionuclídeos de interesse – Amostras *in natura*
(continuação)

Tambor 1019-17 2117 g	Th-228	5,67E+04	4,15E+03
	Ra-226	3,39E+05	7,22E+03
	Ra-228	3,58E+04	7,58E+02
Tambor 1019-18 955 g	Th-228	1,75E+04	1,14E+03
	Ra-226	1,98E+05	3,98E+03
	Ra-228	2,16E+04	5,60E+02

Fonte: autora do trabalho

Gráfico 2 - Resultados da caracterização radiométrica do rejeito borra oleosa *in natura*



Fonte: autora do trabalho

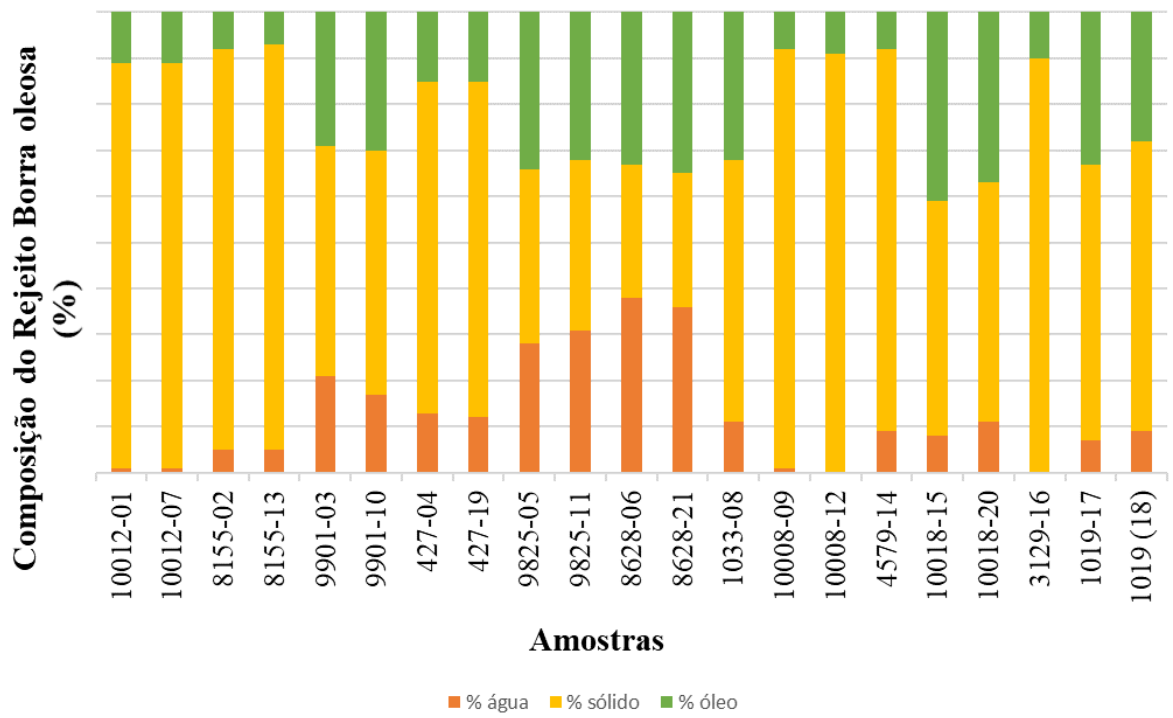
5.4 Caracterização química

Os resultados da análise química estão apresentados na Tabela 12 e ilustrados no Gráfico 3 e nas Figuras 11 e 12.

Tabela 12 - Resultado da caracterização química do rejeito borra oleosa *in natura*

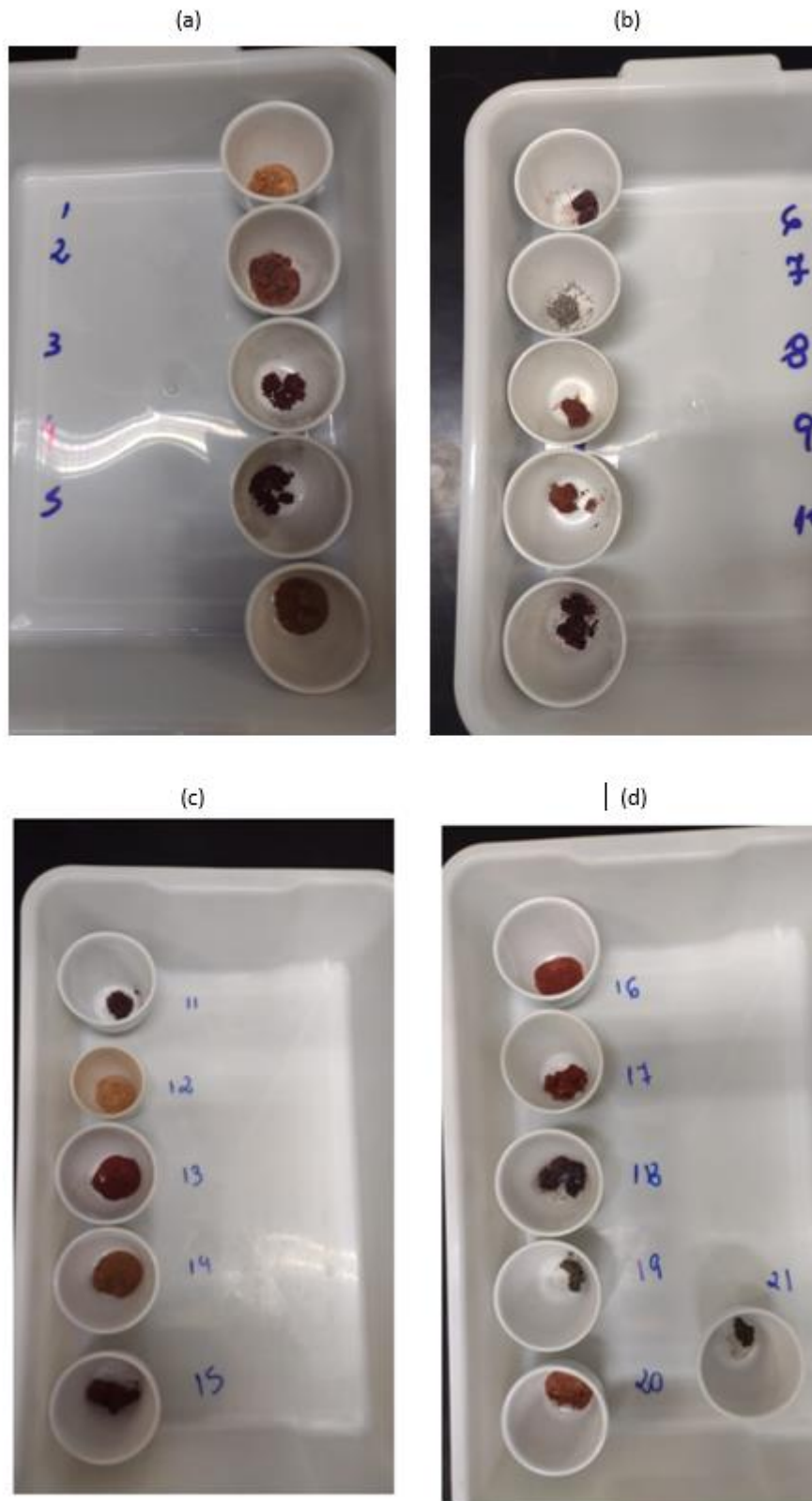
Amostra	% água	% sedimento	% óleo	Densidade (g cm ⁻³)
10012 (01)	1	88	11	1,244
10012 (07)	1	88	11	1,458
8155 (02)	5	87	8	1,330
8155 (13)	5	88	7	1,410
9901 (03)	21	50	29	1,230
9901 (10)	17	53	30	1,412
427 (04)	13	72	15	1,458
427 (19)	12	73	15	1,342
9825 (05)	28	38	34	1,473
9825 (11)	31	37	32	1,392
8628 (06)	38	29	33	1,472
8628 (21)	36	29	35	1,315
1033 (08)	11	57	32	1,705
10008 (09)	1	91	8	1,298
10008 (12)	0	91	9	1,566
4579 (14)	9	83	8	1,717
10018 (15)	8	51	41	1,423
10018 (20)	11	52	37	1,161
3129 (16)	0	90	10	1,752
1019 (17)	7	60	33	1,441
1019 (18)	9	63	28	1,217

Fonte: autora do trabalho

Gráfico 3 - Caracterização Química rejeito borra oleosa *in natura*

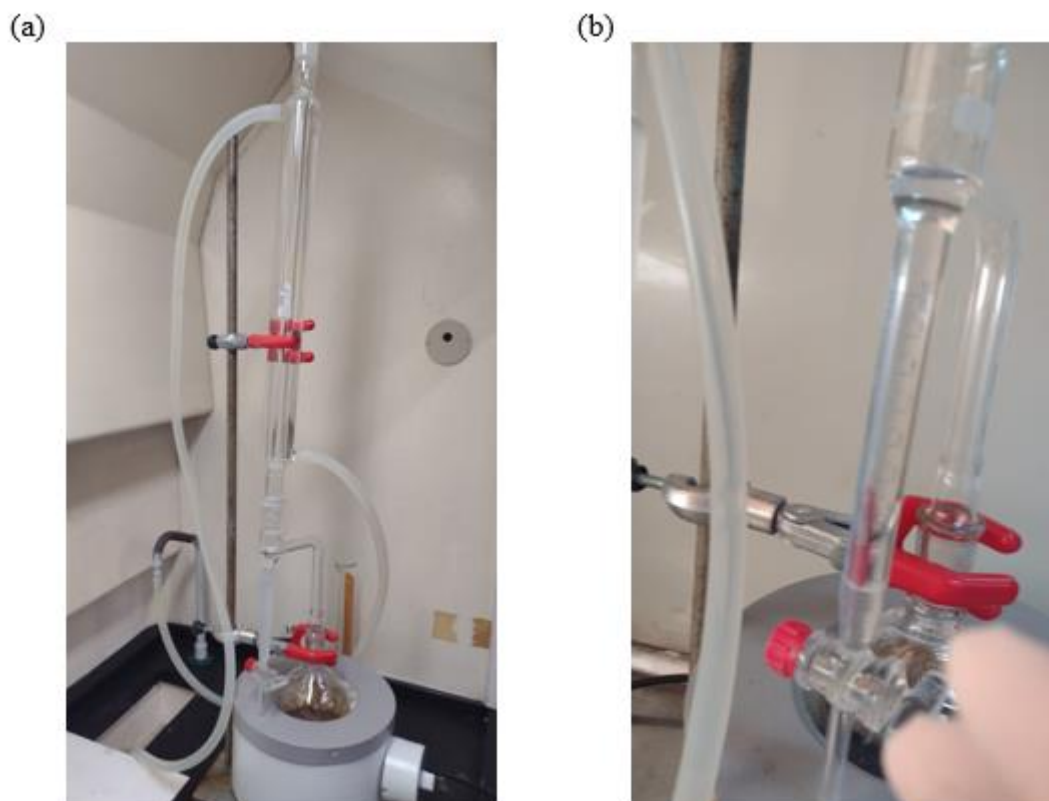
Fonte: autora do trabalho

Figura 11 - Sólidos cadinhos de 1 a 5 (a) ; cadinhos de 6 a 10 (b); cadinhos de 11 a 15 (c); cadinhos de 16 a 21 (d)



Fonte: autora do trabalho

Figura 12 - Caracterização química, teor de água pela técnica Dean Stark



Fonte: autora do trabalho

5.5 Tratamento das amostras utilizando as micro-ondas

O Sistema de micro-ondas foi testado com 3 amostras, selecionadas por apresentarem os maiores teores de água e óleo ou por apresentar os maiores teores de sedimento, Tabela 13. Todos os experimentos foram realizados com a potência máxima e o tempo fixado em 15 min. A temperatura das amostras foi medida em intervalos de 5, 10 e 15 min. Para essa leitura, o processo era interrompido para que as micro-ondas não interferissem no equipamento de medição de temperatura.

Tabela 13 - Amostras escolhidas para tratamento utilizando as micro-ondas

Amostra	% água	% sedimento	% óleo
8155 (02)	5	87	8
9825 (05)	28	38	34
9825 (11)	31	37	32
4579 (14)	9	83	8

Fonte: autora do trabalho

A primeira amostra testada foi a 8155-2, sendo essa a amostra com maior porcentagem de sedimento. Concluiu-se que o tratamento utilizando as micro-ondas para borra com baixo teor de água e óleo não é eficaz por ter retirado somente 2,5 g em forma de condensado, que corresponde a 10% do teor de água + óleo da amostra, conforme mostrado nas Tabelas 14, 15 e Gráficos 4, 5. O teste poderia ter sido interrompido aos 4 min, quando não se observou mais coleta de condensado.

A segunda amostra a ser tratada foi a 9825-5. Amostras com maior teor de água e óleo apresentam maior dificuldade para a GRR, porque além da toxicidade radiológica, apresentam também toxicidade química, compostos corrosivos e inflamabilidade, o que pode comprometer a integridade do embalagem expondo o rejeito, por isso são amostras de maior interesse e os testes foram realizados em triplicata. Os resultados para este lote não foram satisfatórios pois notou-se variação de temperatura, sugerindo problemas na forma de homogeneização, Tabela 15. Apesar da variação de temperatura, a porcentagem de retirada de água+óleo foi em média 70%, Tabela 14. Os testes poderiam ter sido interrompidos aos 9 min, quando não se observou mais coleta de condensado.

Decidiu-se repetir o teste utilizando o lote 9825 modificando o método de homogeneização e alíquotagem das amostras para serem tratadas. Como o frasco contendo amostra 9825-5 foi totalmente utilizado, os testes foram repetidos com amostra do frasco 9825-11. A amostra 9825-11 foi totalmente transferida para um béquer e homogeneizada, a cada retirada de alíquota para transferência para o balão, a amostra era novamente homogeneizada, Figura 13. Os teste foram repetidos em triplicata e as temperaturas dos experimentos ficaram mais uniformes, Tabela 15 e Gráfico 4. Novamente, os testes poderiam ter sido interrompidos aos 9 min, quando não se observou mais coleta de condensado. A continuação do tratamento mesmo sem continuação de coleta de condensado elevou consideravelmente a temperatura do experimento, gerando vapores acastanhados que não condensavam, provocando contaminação química em todo o sistema em decorrência dos

vapores. A quantidade de água + óleo retirada em forma de condensado foi satisfatória, em média de 73%, e reproduziu os testes com as amostras do frasco 9825-5. Os testes 2 e 3 apresentaram alguns *flash points*, mostrando que o sistema montado para a purga de oxigênio utilizando nitrogênio não foi eficiente. Ficou muito resíduo aderido no balão onde a amostra *in natura* foi tratada. Para minimizar a perda foi adicionado 10 mL de HNO₃ e colocado em chapa com aquecimento até começar a soltar a borra, foi adicionada água destilada e mantido novamente sob aquecimento, o líquido com a borra oleosa que desgrudou foi transferida para um béquer até completa evaporação da fase líquida, o precipitado foi transferido para um vial de plástico, mantida selada por 30 dias e foi realizada análise radiométrica.

Figura 13 - Transferência de amostra para balão após homogeneização, antes do tratamento utilizando as micro-ondas



Fonte: autora do trabalho

A última amostra tratada foi a 4579-14, que apresentava grande quantidade de sedimento, além de características diferentes das demais, maior densidade, grânulos maiores e parte líquida mais clara. O teste poderia ter sido interrompido aos 11 min, quando não se

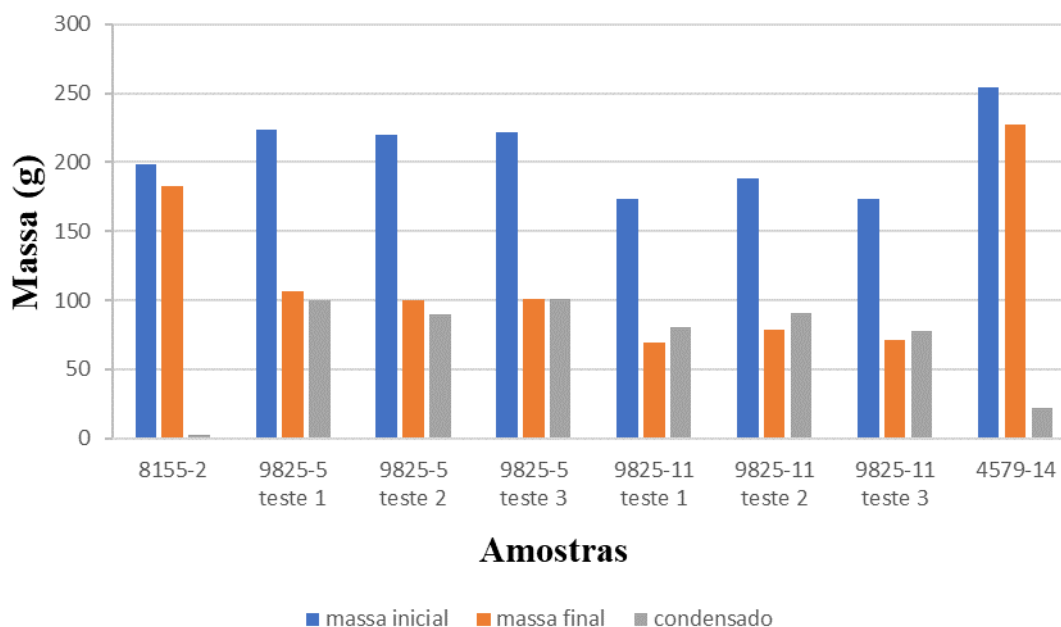
coletou mais condensado.

Tabela 14 - Resultados relativos a retirada de água+óleo após tratamento utilizando as micro-ondas

Amostra	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda (%)	Condensado (g)	Retirada água + óleo (%)
8155-2	199,0	182,9	6,8	2,5	10
9825-5 teste 1	223,8	106,5	8,5	100,3	72
9825-5 teste 2	219,8	99,9	13,3	90,2	66
9825-5 teste 3	221,8	100,9	9,1	100,8	73
9825-11 teste 1	173,4	69,8	13,5	80,3	73
9825-11 teste 2	188,4	78,6	10,2	90,5	76
9825-11 teste 3	173,7	71,0	14,5	77,5	70
4579-14	254,7	227,8	1,9	22,2	54

Fonte: autora do trabalho

Gráfico 4 - Resultados relativos a retirada de água+óleo após tratamento utilizando as micro-ondas



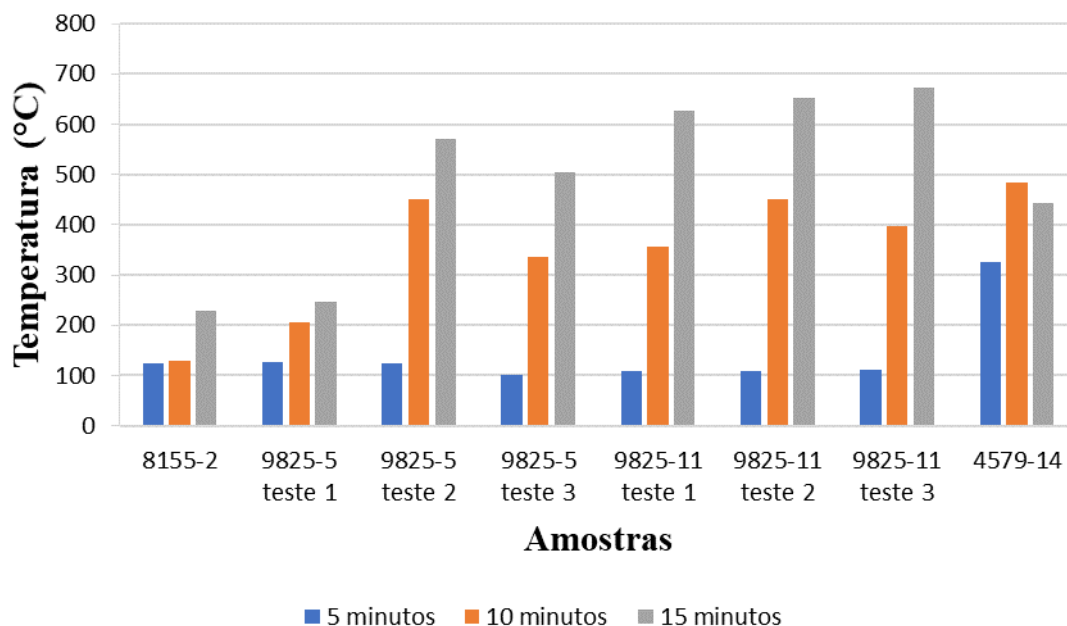
Fonte: autora do trabalho

Tabela 15 - Temperaturas obtidas em monitoramento do tratamento utilizando as micro-ondas

Amostra	Temperatura (°C)		
	5 min	10 min	15 min
8155-2	125	130	229
9825-5 teste 1	126	207	245
9825-5 teste 2	125	450	570
9825-5 teste 3	102	335	505
9825-11 teste 1	109	357	628
9825-11 teste 2	109	450	652
9825-11 teste 3	112	397	674
4579-14	325	485	442

Fonte: autora do trabalho

Gráfico 5 - Temperaturas obtidas em monitoramento do tratamento utilizando as micro-ondas



Fonte: autora do trabalho

Após cada tratamento, o sistema foi todo desmontado e lavado com álcool. O álcool foi recolhido e armazenado em frasco plástico, fechado hermeticamente para ser monitorado radiométricamente após 30 dias. Toda a vidraria foi lavada com água e sabão, deixada em banho de extran 10% por 1 dia, lavado novamente e deixado em banho de HNO_3

por 1 dia e enxaguado em seguida. Os resultados de monitoramento radiométrico do álcool utilizado para enxague foram abaixo do limite de detecção (<LD).

5.6 Caracterização química após tratamento utilizando as micro-ondas

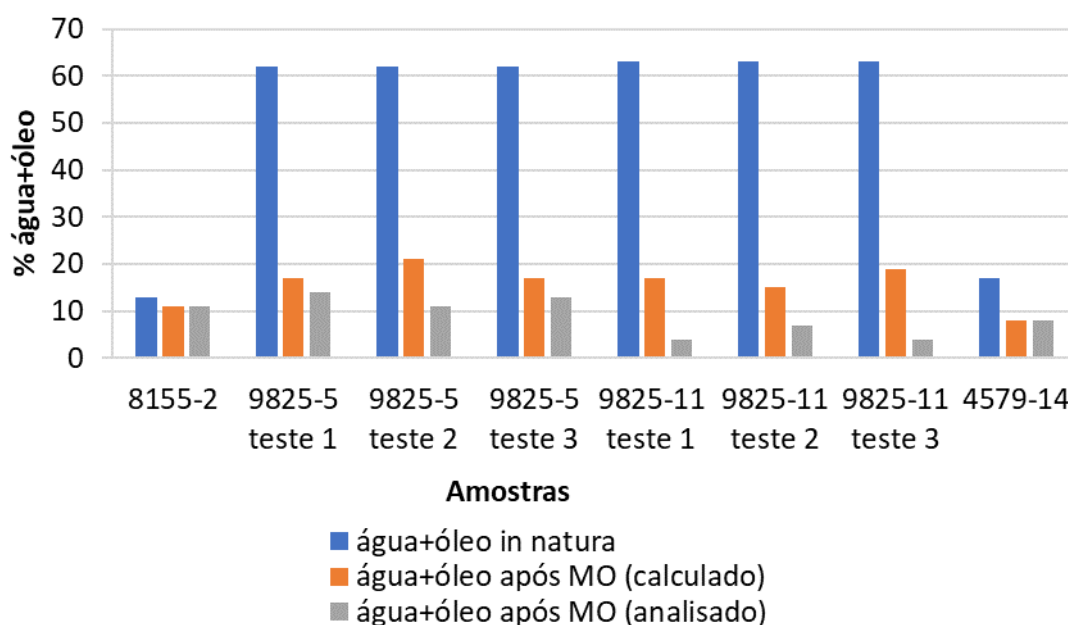
Após o tratamento do rejeito borra oleosa utilizando as micro-ondas, foi realizada a análise de sedimento para determinar o óleo residual, os resultados são apresentados na Tabela 16 e gráfico 6. Os valores analisados dos testes 1, 2 e 3 do lote 9825-11 serem mais baixos, pode ser justificado pela temperatura alta que o experimento atingiu e formação de vapores que não condensavam.

Tabela 16 - Resultado caracterização química após tratamento utilizando as micro-ondas, residual de óleo

Amostras	% água + óleo amostra <i>in natura</i>	% óleo após tratamento com micro-ondas, no sedimento (calculado)	% óleo após tratamento com micro-ondas, no sedimento (analisado)
8155-2	13	11	11
9825-5 teste 1	62	17	14
9825-5 teste 2	62	21	11
9825-5 teste 3	62	17	13
9825-11 teste 1	63	17	4
9825-11 teste 2	63	15	7
9825-11 teste 3	63	19	4
4579-14	17	8	8

Fonte: autora do trabalho

Gráfico 6 - Resultado caracterização química após tratamento utilizando as micro-ondas, residual de óleo

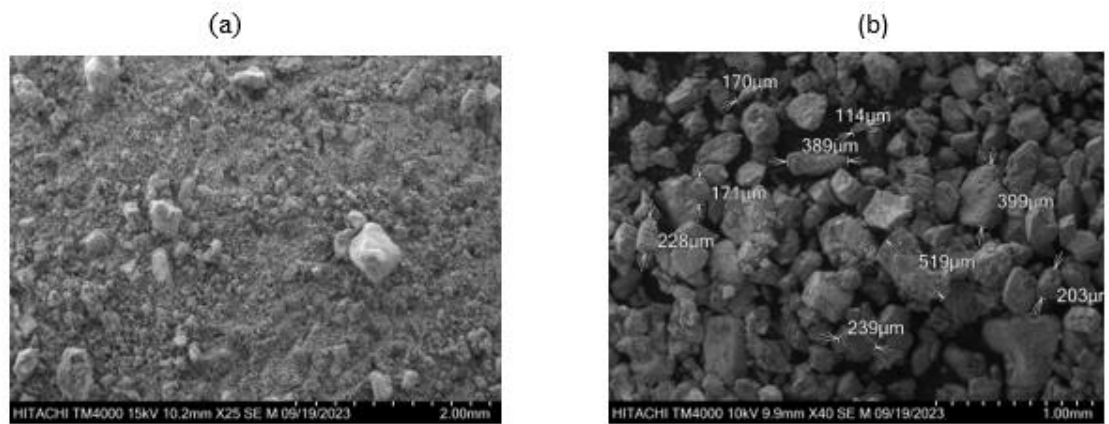


Fonte: autora do trabalho

5.7 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

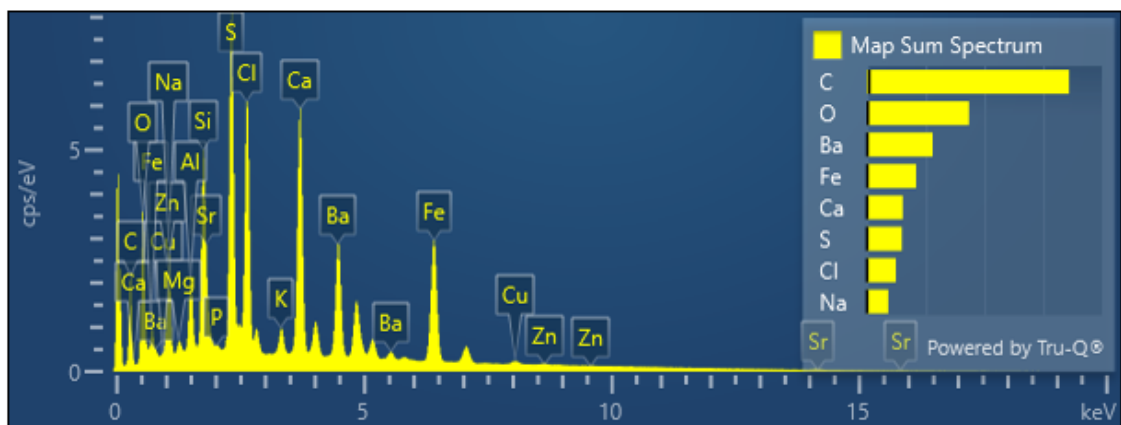
A análise MEV teve dois propósitos: o primeiro foi corroborar para ilustrar a composição complexa e variável do rejeito borra oleosa, por meio da composição elementar e distribuição do tamanho de partículas da fração de sedimento; o segundo foi verificar se era possível utilizar o método como complementar para identificação dos radionuclídeos de interesse para o estudo. Pode-se observar nas Figuras 14, 16 e 18 que a distribuição do tamanho de partículas é diferente entre as amostras. Nas Figuras 15, 17 e 20 foi possível verificar a diferença entre a composição elementar. Foi possível identificar U e Ra somente na amostra 4579-14, conforme ilustrado na Figura 19. Esta amostra é a que apresentou maior atividade durante análise radiométrica. Foi possível verificar que a distribuição desses elementos no amostra analisada é praticamente idêntica, como esperado, uma vez que o Ra é um produto decaimento do U. No entanto, esperava-se também que os isótopos de U, especificamente o U-238 e U-234, estivessem em menor quantidade na borra de petróleo, permanecendo na rocha do reservatório onde ocorre a extração. No caso dos isótopos de Ra, nomeadamente Ra-226 e Ra-228, a sua presença era esperada devido à lixiviação e transporte juntamente com a fração aquosa.

Figura 14 - Rejeito borra oleosa Lote 8155-2 (a) e (b) após tratamento utilizando as micro-ondas – imagens obtidas por MEV



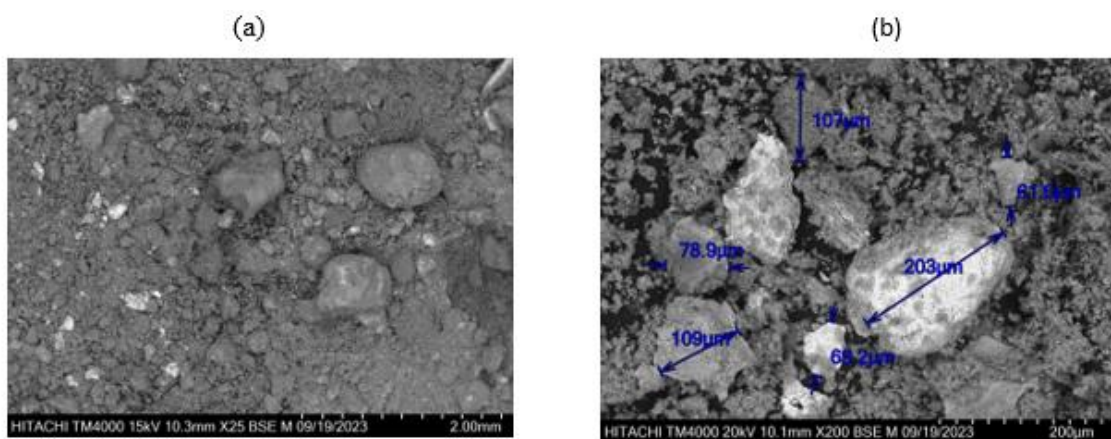
Fonte: autora do trabalho

Figura 15- Rejeito borra oleosa Lote 8155-2 após tratamento utilizando as micro-ondas – Espectro EDS mostrando os elementos presentes



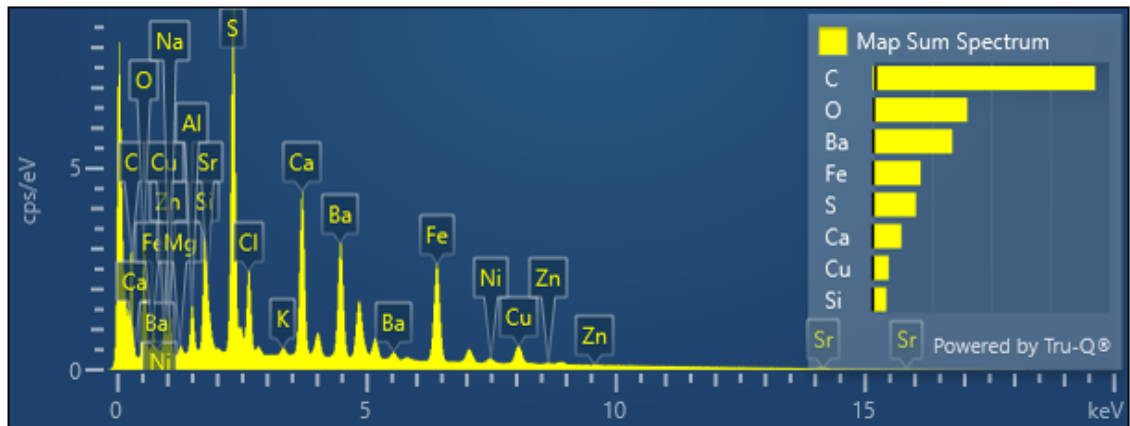
Fonte: autora do trabalho

Figura 16 - Rejeito borra oleosa Lote 9825-11 (a) e (b) após tratamento utilizando as micro-ondas – imagens obtidas por MEV



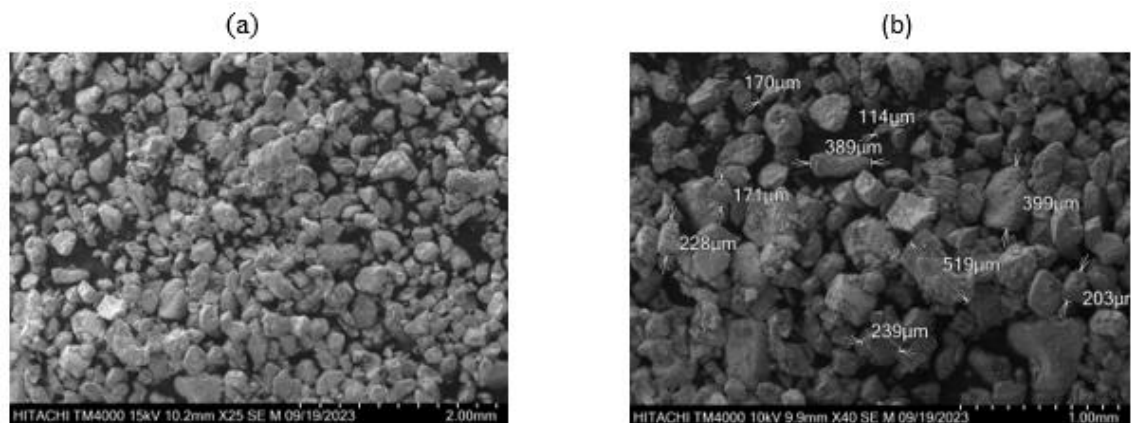
Fonte: autora do trabalho

Figura 17 - Rejeito borra oleosa Lote 9825-11 após tratamento utilizando as micro-ondas – Espectro mostrando os elementos presentes



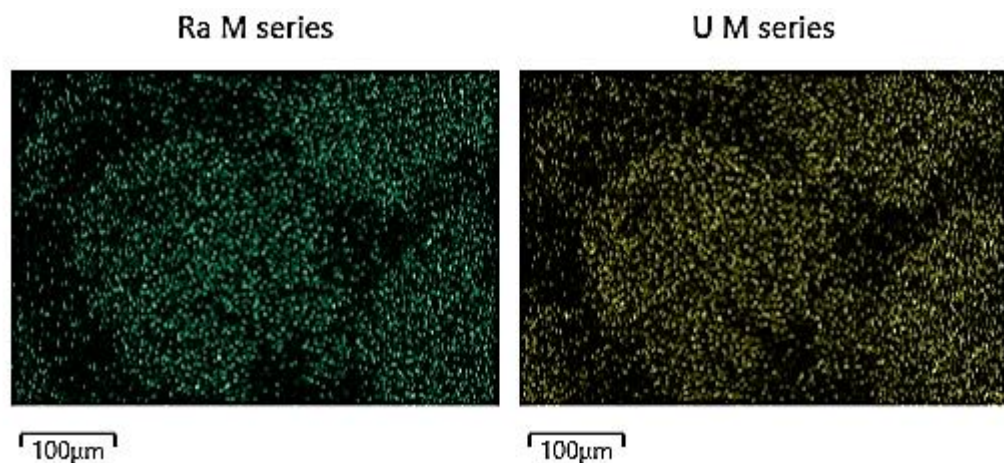
Fonte: autora do trabalho

Figura 18 - Rejeito borra oleosa Lote 4579-14 (a) e (b) após tratamento utilizando as micro-ondas – imagens obtidas por MEV



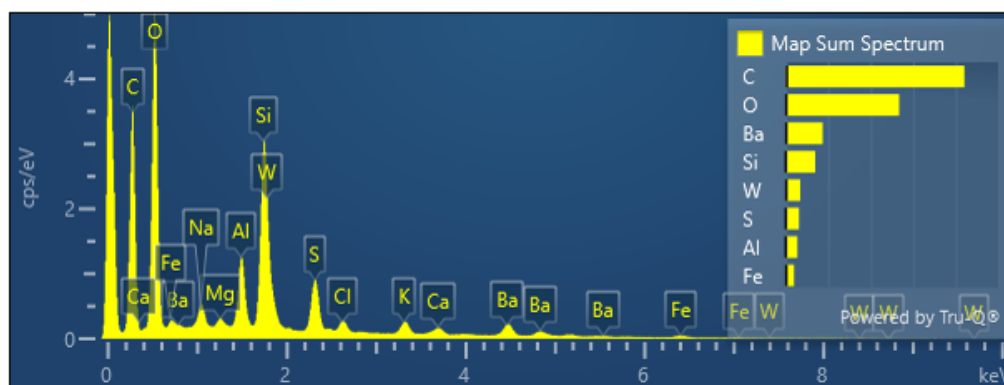
Fonte: autora do trabalho

Figura 19 - Rejeito borra oleosa Lote 4579-14 após tratamento utilizando as micro-ondas - mapa de distribuição de elementos químicos RA e U



Fonte: autora do trabalho

Figura 20 - Rejeito borra oleosa Lote 4579-14 após tratamento utilizando as micro-ondas – Espectro EDS mostrando os elementos presentes



Fonte: autora do trabalho

5.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A importância da análise TGA é conhecer melhor a composição do rejeito borra oleosa *in natura* e avaliar a eficiência do tratamento utilizando as micro-ondas através da comparação da perda de peso entre faixas de temperatura. Como a amostra utilizada para a análise possui massa muito pequena e o rejeito é de difícil homogeneização é esperado que os resultados sejam aproximados e apresentem erros.

A partir da observação da Tabela 17 foi possível conhecer a composição aproximada das amostras *in natura* e após o tratamento, além de indicar o ponto de ebulição pela faixa de carbonos.

Tabela 17 - Frações típicas de petróleo

Fração	Temperatura de ebulição °C	Composição aproximada
Gás	Até 40	C ₁ - C ₂ C ₃ - C ₄
Gasolina	40 - 175	C ₅ - C ₁₀
Querosene	175 - 235	C ₁₁ - C ₁₂
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ - C ₁₇
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ - C ₂₅
Lubrificantes	400 - 510	C ₂₆ - C ₃₈
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊

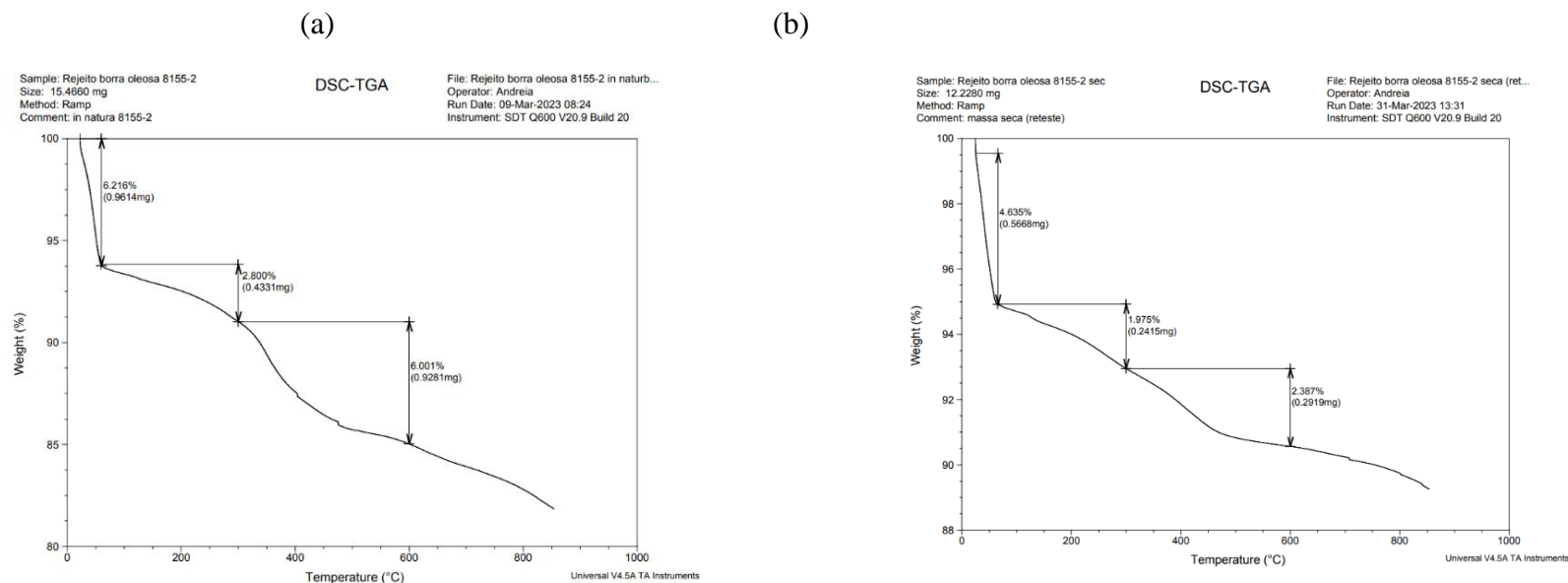
Fonte: TRIGGIA et al., 2001

A análise TGA foi realizada em amostras *in natura* e na massa seca após tratamento utilizando as micro-ondas, através da variação de perda de massa em decorrência do aumento de temperatura. Na Figura 14 (a), (b) e Gráfico 7 é possível observar que a amostra 8155-2 *in natura* e após o tratamento tiveram sua primeira perda de massa entre 20 e 50°C (C₅ - C₁₀ e água), a segunda perda de massa ocorreu entre 50 e 300°C (C₅ - C₁₇ e água) e a terceira entre 300 e 600°C (C₁₈ - C₃₈₊), as amostras apresentaram perfis térmicos semelhantes, afirmando que o tratamento para amostras com baixo teor de água+óleo não é eficaz.

Na Figura 15 (a), (b), (c), (d) e Gráfico 8 observa-se a amostra 9825-11 *in natura* teve sua primeira perda de massa entre 20 e 100°C (C₅ - C₁₀ e água), a segunda perda de massa ocorreu entre 100 e 275°C (C₅ - C₁₇), a terceira entre 275 e 475°C (C₁₃ - C₃₈), a quarta entre 475 e 700°C (C₂₆ - C₃₈₊) e a quinta entre 700 e 850°C (C₃₈₊). Os testes 1, 2 e 3 após tratamento tiveram sua primeira perda de massa entre 20 e 250°C (C₅ - C₁₇), a segunda perda de massa ocorreu entre 250 e 500°C (C₁₃ - C₃₈), a terceira entre 500 e 600°C (C₂₆ - C₃₈₊), a quarta entre 600 e 700°C (C₃₈₊) e a quinta entre 700 e 850°C (C₃₈₊), as amostras apresentam perfis térmicos distintos, afirmando que o tratamento para as amostras com alto teor de água+óleo é eficaz.

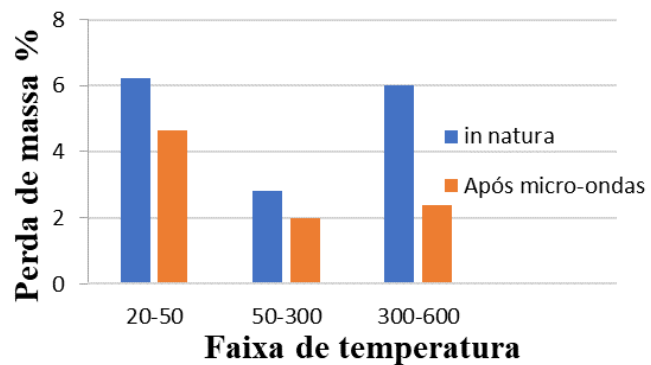
Na Figura 16 (a), (b) e Gráfico 9 observa-se a amostra 4579-14 *in natura* teve sua primeira perda de massa entre 20 e 50°C (C₅ - C₁₀ e água), a segunda perda de massa ocorreu entre 50 e 400°C (C₅ - C₂₅), a terceira entre 400 e 600°C (C₂₆ - C₃₈₊) e a quarta entre 600 e 850°C (C₃₈₊). Os testes com amostra após tratamento teve sua primeira perda de massa entre 20 e 225°C (C₅ - C₁₂), a segunda perda de massa ocorreu entre 225 e 425°C (C₁₁ - C₃₈), a terceira entre 425 e 650°C (C₂₆ - C₃₈₊) e a quarta entre 650 e 850°C (C₃₈₊), as amostras apresentam perfis térmicos distintos, afirmando que com o aumento de água+óleo na amostra a eficácia do tratamento aumenta.

Figura 21 - Resultados análise TGA. Amostra 8155-2 in natura (a); Amostra 8155-2 após tratamento utilizando as micro-ondas (b)



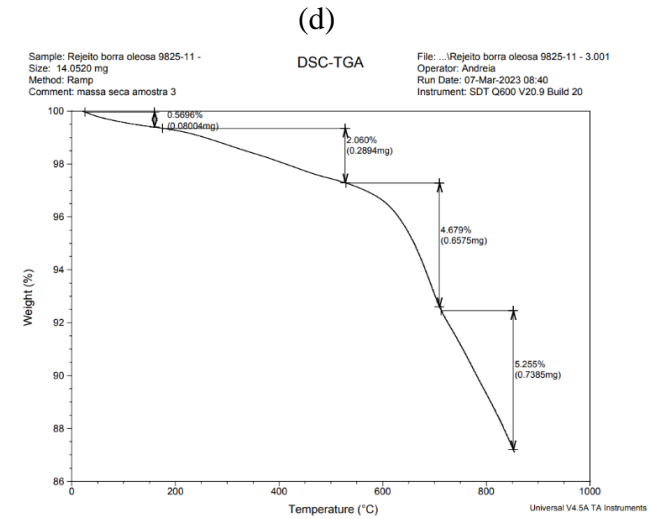
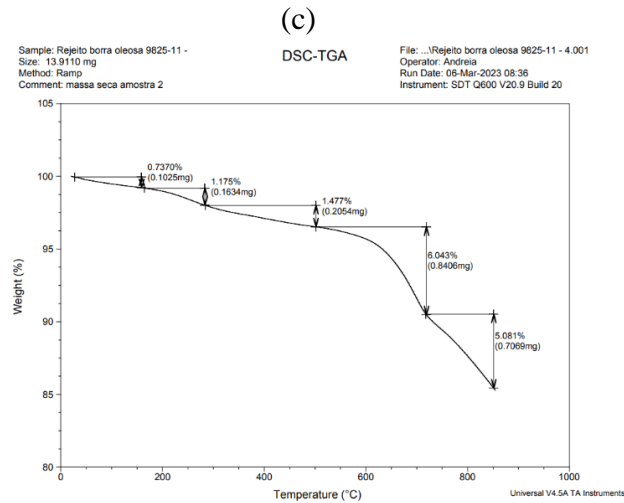
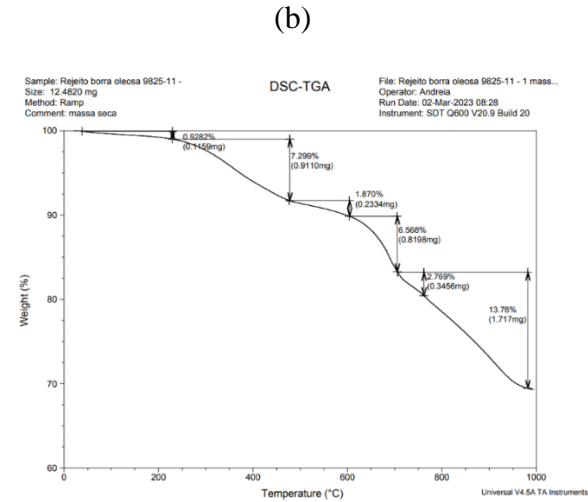
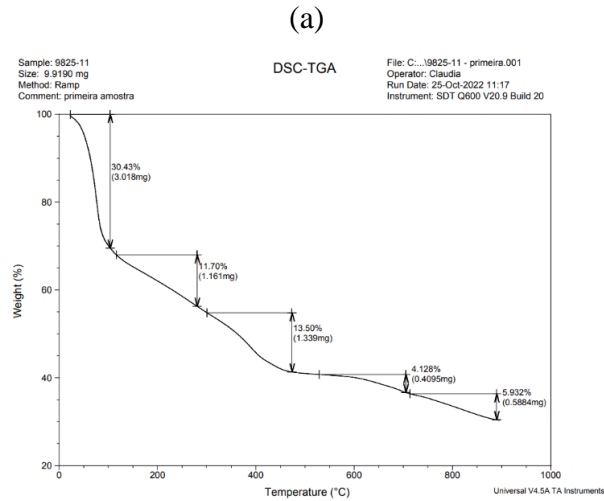
Fonte: autora do trabalho

Gráfico 7 - Comparação entre perda de massa em relação a faixa de temperatura em amostra *in natura* e após tratamento lote 8155-2



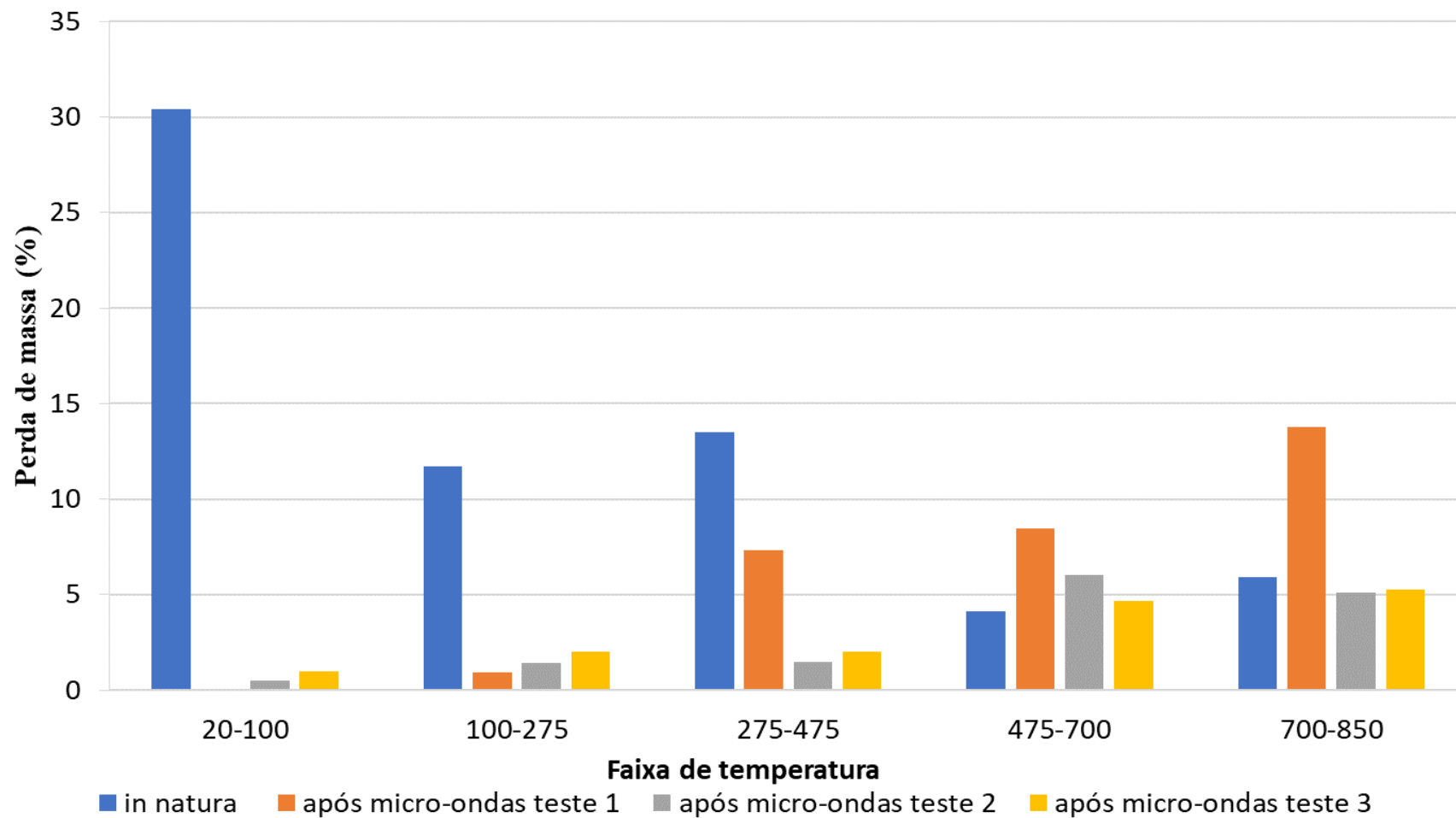
Fonte: autora do trabalho

Figura 22 - Resultados análise TGA. Amostra 9825-11 in natura (a); Amostra 9825-11 teste 1 após tratamento utilizando as micro-ondas (b); Amostra 9825-11 teste 2 após tratamento utilizando as micro-ondas (c); Amostra 9825-11 teste 3 após tratamento utilizando as micro-ondas (d)



Fonte: autora do trabalho

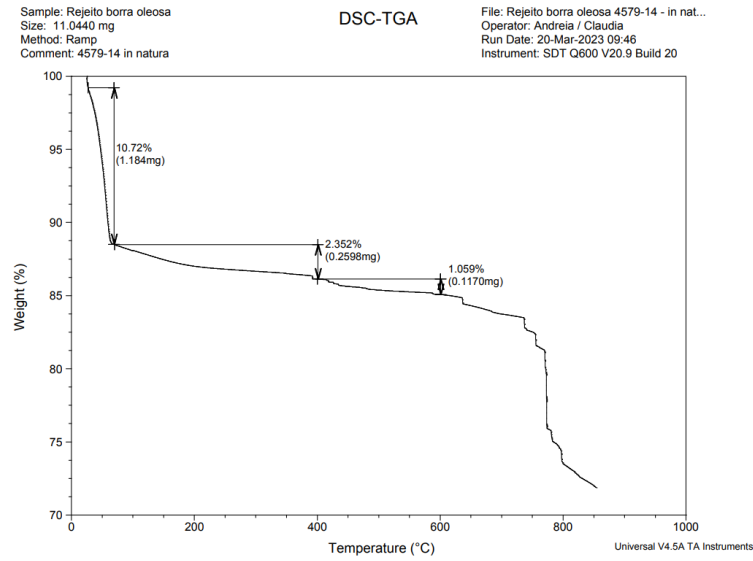
Gráfico 8 - Comparação entre perda de massa em relação a faixa de temperatura em amostra *in natura* e após tratamento lote 9825-11



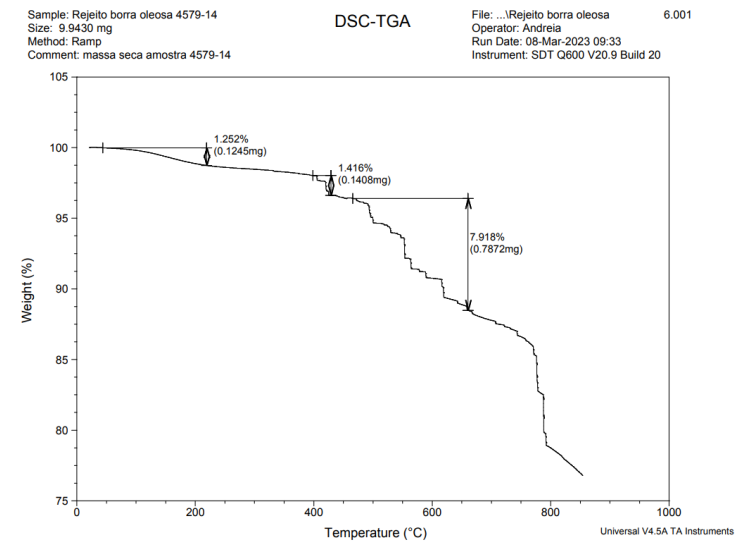
Fonte: autora do trabalho

Figura 23 - Amostra 4579-14 in natura (a); Amostra 4579-14 após tratamento utilizando as micro-ondas (b)

(a)

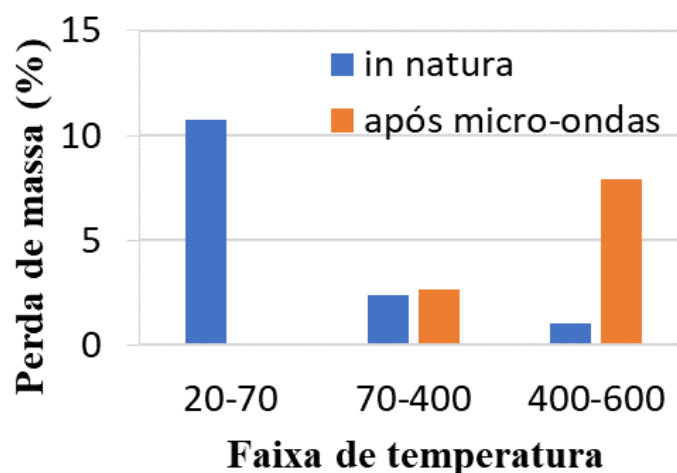


(b)



Fonte: autora do trabalho

Gráfico 9 - Comparação entre perda de massa em relação a faixa de temperatura em amostra *in natura* e após tratamento lote 4579-14



Fonte: autora do trabalho

5.9 Análise radiométrica

As amostras *in natura* foram analisadas e seus resultados reportados na Tabela 12 e repetidos na Tabela 18. As amostras obtidas após o tratamento utilizando as micro-ondas: rejeito seco, condensado e lavadores de gás, foram transferidas para um frasco e hermeticamente fechadas por 30 dias para garantir que o equilíbrio entre radionuclídeos fosse atingido, após este tempo todas as amostras foram analisadas e sua geometria foi calibrada em eficiência utilizando o software de calibração ISOCS (sistema de contagem de objetos *in situ*), o *software* combina a caracterização do detector produzida pelo código de modelagem matemática MCNP, modelos de geometria matemática e alguns parâmetros da amostra analisada, os resultados são apresentados na Tabela 18 e ilustrados no Gráfico 10.

A caracterização radiométrica teve o objetivo de avaliar a distribuição do radionuclídeos nos produtos de irradiação obtidos após o tratamento utilizando as micro-ondas – rejeito seco, condensado e lavadores de gás. Verificou-se que a atividade da amostra *in natura* é muito próxima da soma das atividades nos produtos de irradiação, sendo muito próxima do rejeito seco, mostrando que os radionuclídeos ficam retidos e concentrados no rejeito seco. Houve arraste de radionuclídeos para o condensado e lavadores de gás apesar de os pontos de fusão e ebulição dos radionuclídeos estarem acima da temperatura máxima do experimento, apesar da detecção os valores para o condensado e lavadores de gás ficaram abaixo do limite de dispensa estabelecido na norma CNEN NN 8.01 (CNEN, 2014) sendo possível seu descarte como rejeito não NORM.

Foi possível estabelecer um balanço de massa com relação aos radionuclídeos, não de forma exata e sim aproximada, o que pode ser explicado pelo fato do rejeito borra oleosa não apresentar composição homogênea e não ser possível realizar a análise com geometrias iguais.

Tabela 18 - Resultados análise radiométrica das amostras escolhidas, *in natura* e após o tratamento utilizando as micro-ondas

(continua)

Etapas				1	2	3	4	5		
Amostra	Repetição	Radionuclídeo	Rejeito borra oleosa <i>In Natura</i> atividade Bq	Rejeito seco Atividade Bq	Condensado Atividade Bq	Thinner Atividade Bq	Dietanolamina Atividade Bq	Carvão ativado Atividade Bq	Soma etapas após Micro-ondas 1+2+3+4+5 Bq	% perda de processo em peso
8155-2	1	Th-228	2,35E+01	3,28E+01	6,33E-02	7,00E-02	2,09E-01	3,10E+00	3,32E+01	6,83
		Ra-226	1,16E+02	1,46E+02	2,42E-02	2,13E-02	1,10E-01	9,34E+00	1,49E+02	
		Ra-228	1,77E+01	2,39E+01	1,08E-01	2,52E-01	3,76E-01	3,23E+00	2,50E+01	
9825-5	1	Th-228	4,22E+02	4,88E+02	1,01E-01	4,04E-02	1,40E-01	4,82E+00	4,90E+02	8,54
		Ra-226	1,40E+03	1,57E+03	4,59E-02	2,91E-02	8,65E-01	2,86E+02	1,85E+03	
		Ra-228	3,09E+02	3,58E+02	< LD (5,87E-03)	1,76E-01	4,35E-01	2,91E+00	3,59E+02	
	2	Th-228	4,22E+02	4,83E+02	1,43E-01	1,13E-01	9,75E-02	3,99E+00	4,85E+02	13,51
		Ra-226	1,40E+03	1,45E+03	7,38E-02	2,57E-02	5,74E-02	3,11E+02	1,75E+03	
		Ra-228	3,09E+02	3,62E+02	9,18E-02	1,41E-01	< LD (2,95E-03)	2,78E+00	3,62E+02	
	3	Th-228	4,22E+02	4,49E+02	1,88E-01	1,60E-01	1,24E-01	3,78E+00	4,50E+02	9,06
		Ra-226	1,40E+03	1,43E+03	1,50E-01	1,22E-01	9,36E-02	3,86E+00	1,81E+03	
		Ra-228	3,09E+02	3,27E+02	3,13E-01	< LD (4,55E-03)	< LD (3,59E-03)	1,94E+00	3,27E+02	

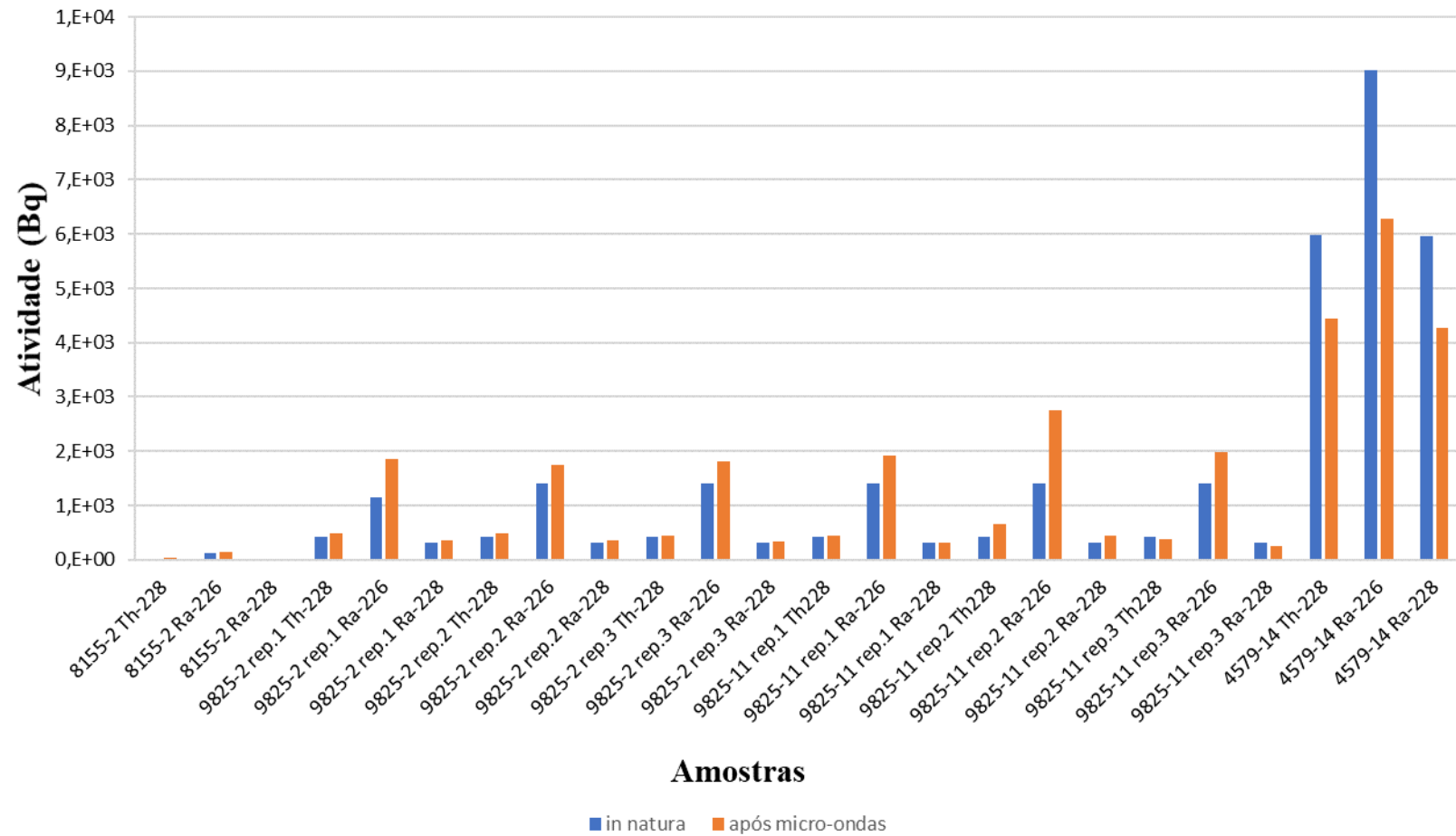
Tabela 18 - Resultados análise radiométrica das amostras escolhidas, *in natura* e após o tratamento utilizando as micro-ondas

(continuação)

9825-11	1	Th-228	4,22E+02	4,41E+02	7,68E-02	8,73E-02	2,20E-01	3,85E+00	4,42E+02	13,46
		Ra-226	1,40E+03	1,37E+03	1,65E-01	1,25E-02	1,21E-01	5,48E+02	1,91E+03	
		Ra-228	3,09E+02	3,10E+02	< LD (4,45E-03)	1,12E-01	3,46E-01	4,12E+00	3,11E+02	
	2	Th-228	4,22E+02	6,50E+02	2,07E-01	1,67E-01	1,16E-01	3,33E+00	6,51E+02	10,24
		Ra-226	1,40E+03	1,97E+03	2,48E-01	7,02E-02	5,65E-03	7,87E+02	2,75E+03	
		Ra-228	3,09E+02	4,36E+02	< LD (7,21E-03)	< LD (4,47E-03)	2,23E-01	2,45E+00	4,36E+02	
	3	Th-228	4,22E+02	3,56E+02	8,67E-02	1,47E-01	2,82E-01	4,32E+02	3,85E+02	14,51
		Ra-226	1,40E+03	1,13E+03	1,73E-01	1,38E-01	9,47E-02	8,53E+02	1,98E+03	
		Ra-228	3,09E+02	2,60E+02	8,73E-05	8,04E-02	0,00E+00	2,09E-01	2,58E+02	
4579-14	1	Th-228	5,98E+03	4,45E+03	5,81E-02	8,05E-02	1,30E-01	3,19E+00	4,45E+03	1,85
		Ra-226	9,02E+03	6,27E+03	8,18E-02	4,25E-02	7,49E-02	1,47E+01	6,28E+03	
		Ra-228	5,96E+03	4,27E+03	6,32E-02	1,65E-01	0,00E+00	2,83E+00	4,27E+03	

Fonte: autora do trabalho

Gráfico 10 - Resultados análise radiométrica das amostras escolhidas, in natura e após o tratamento utilizando as micro-ondas



Fonte: autora do trabalho

6 CONCLUSÃO

O tratamento utilizando o forno de micro-ondas se mostrou eficaz para tratamento de rejeito borra oleosa e obtenção de sedimento seco, para as amostras que apresentavam maior teor de água e óleo.

O experimento é totalmente dependente de um absorvedor de micro-ondas, sendo que para o nosso experimento foi considerado a água, por isso a temperatura do experimento foi estimada em 300°C, mas notou-se que existem outros absorvedores de micro-ondas no rejeito borra oleosa, isto fica claro verificando as temperaturas dos experimentos que atingiu o máximo de 674°C. A importância de realizar a caracterização das amostras *in natura* foi definir uma faixa de teor de água e óleo que fosse de interesse para o trabalho e, após o tratamento para confirmar a porcentagem de retirada de água + óleo. Observamos que para a amostra tratada com teor de água + óleo 12 % o tratamento não é eficaz pois recuperou-se somente 10 % em forma de condensado. Para a amostra com teor de água + óleo 17 % recuperou-se 50% em forma de condensado. Para as amostras com teor de água + óleo 62 % e 63 % a média de recuperação foi 71 %.

Durante o tratamento utilizando as micro-ondas a temperatura do experimento teve comportamento de destilação fracionada, com patamares bem definidos. Este comportamento ficou bem nítido nos 5 primeiros minutos de teste nos quais a temperatura se manteve em média 118 °C, provavelmente em razão do principal absorvedor do micro-ondas no rejeito ter sido a água.

Avaliando a distribuição dos radionuclídeos pode-se observar que estes ficaram concentrados no rejeito seco. Apesar de seus pontos de fusão e ebulição estarem acima da temperatura máxima do experimento, foi observado arraste de radionuclídeo com os produtos de irradiação – condensado e lavadores de gás. No entanto, apesar de detectados, os valores ficaram abaixo do limite de dispensa

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULQADER, M. A.; ABDULHAMEED, A. S.; JAWAD, A. H.; SYED-HASSAN. S. S. A. Conversion of oily sludge into char via pyrolysis and microwave processes: physicochemical property and energy characteristic. *Biomass Conversion and Biorefnery*. 2022. Doi.org/10.1007/s13399-022-03519-5.

ABUALNAJA, K. M.; ABO-DIEF, H. M.; ALI, O. A. A.; AL-ANAZI, A.; MOHAMED, A. T. Oily Sludge Recovery using Microwave Pyrolysis Technique. *Oriental Journal of Chemistry*. Volume 37, 40-45. 2021 <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/370104>.

AMARAL, E. C. S.; FERNANDES, H. M.; Telleria, D.; ZHRER, D. Implemented under the Technical Cooperation Project BRA 0024 - Developing Human Resources in Nuclear Technology. In: VIRTUAL NATIONAL WORKSHOP ON HOLISTIC APPROACH TO NORM MANAGEMENT, May 3-7, 2021. Disponível em : < https://www.gov.br/cnen/pt-br/assunto/ultimas-noticias/reporte-final-teste/copy2_of_ReportfromtheWorkshop_Final_Version_2.pdf > Acesso em : 13 maio 2023.

CANBERRA INDUSTRIES. **Genie™ 2000 Tutorials**. Connecticut, 2013.

CANBERRA INDUSTRIES. Validation of the accuracy of the LabSOCS software for mathematical efficiency calibration of Ge detectors for typical laboratory samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 255, n. 1 p. 137–141. 2002

CHEN Y. R. Microwave pyrolysis of oily sludge with activated carbon. *Environ Technol*, 37(24), 3139-3145. 2016.

CHEN, X.; WANG, I.; WANG, X.; WANG, R.; SU, W. Effect of nano-metal oxides types on oil sludge during microwave pyrolysis. *Revista Matéria*, v. 28 n. 2 . 2023. doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2023-0072.

COLLINS Jr, M. J. (2010). Future trends in microwave synthesis. *Future Medicinal Chemistry*, 2 (2), p. 151-155. doi:10.4155/fmc.09.133

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Regulamento para o transporte seguro de materiais radioativos**. 2021. Norma CNEN NN 5.01. Disponível em:<<http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm571.pdf>>. Acesso em: 04 out 2021.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. **Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação**. 2014. Norma CNEN NN 8.01. Disponível em: <<http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/normas/pdf/Nrm801.pdf>>. Acesso em: 28 abr 2021.

CUNHA R. E. P. **Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo**. 2007. 151 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Sergipe. Disponível em: <<http://livros01.livrosgratis.com.br/cp043492.pdf>> Acesso em 13 abr 2021.

DREWS, A. W. **Manual on hydrocarbon analysis** – 6th Edition – ASTM Manual Series: MNL3. 1998.

FERREIRA, A. de A.; ALQUINO NETO, F. R. de. A destilação simulada na indústria do petróleo. *Química Nova*, p. 478-482. 2005.

FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. DA S.; SANTOS, A. F.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, v. 31 (6), p. 1553-1561. 2008. doi:10.1590/s0100-40422008000600046.

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

GUANGJI H.; JIANBING L. A; GUANGMING, Z. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. 2013. **Journal of Hazardous Materials**. 470-490. 2013.

GUIMARÃES, A. K. V.; CHIAVONE, O.; NASCIMENTO, C. A. O. DO; TEIXEIRA, A. C. S. C.; MELO, H. N. DE S. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração de óleo. *Eng Sanit Ambient*, v. 21, n. 2, p. 265-274. 2016 .doi: 10.1590/S1413-41522016139564.

HAYES, B. L. *Microwave Synthesis*: Chemistry at the speed of light. 2002.

HIROMOTO, G; DELLAMANO, J. C.; MARUMO, J. T.; ENDO, L. S.; VICENTE. R.; HIRAYAMA, T. “**Introdução à gerência de rejeitos radioativos**”, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Departamento de Rejeitos Radioativos São Paulo. 1999.

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Harzadous Materials*, v. 261, p. 470-490. 2013. doi:

10.1016/j.jhazmat.2013.07.069

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiation Protection and the Management of Radioactive Waste in the Oil and Gas Industry*. VIENNA, 2010. Disponível em: <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TCS-40_web.pdf>. Acesso em: 18 de mai 2020.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Predisposal management of radioactive waste from the use of radioactive material in medicine, industry, agriculture, research and education*. (IAEA SSG-45), Vienna: IAEA, 2019. Disponível em: <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/PUB1758_web.pdf>. Data de acesso 21 abr 2023.

IBP – INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Caderno de Boas práticas de E&P. Diretrizes para gerenciamento de materiais radioativos de ocorrência natural (NORM)**. 2019. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2021/06/cadernoboaspraticasep-versaodigital-v2.pdf>>. Acesso em 21/07/2021.

INMETRO - COORDENAÇÃO GERAL DE ACREDITAÇÃO. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. 2020. DOQ-CGCRE-008.

IRD - INSTITUTO DE RADIOPROTEÇÃO E DOSIMETRIA. **NORM: guia prático**. 1. ed. Rio de Janeiro. 2016. Disponível em: <<https://www.gov.br/ird/pt-br/central-de-conteudo/publicacoes/norm.pdf>>. Acesso em: 25 mar 2023.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. **Anexo A**. Rio de Janeiro: INMETRO. 2012. (Portaria nº 174)

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de Preparo de Amostras Para Análise Elementar – 2ª edição. Editora EditSBQ. São Paulo. Brasil. 2019. Pg 395-401. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5824130/mod_resource/content/1/Livro-Preparo%20de%20amostras_completo.pdf. Acesso em 20 fev 2022.

LAURIA, D. C.; GODOY, J. M. Origem e transporte de rádio nas águas subterrâneas de Buena/R.J. **Águas Subterrâneas**, [S. l.], 2000. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/23928>. Acesso em: 28 jun. 2021.

LINHARES, V. do N.; ARAUJO, L. G. de; VICENTE, R.; MARUMO, J. T. Enhanced removal of radium from radioactive oil sludge using microwave irradiation and non-ionic surfactante. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v, 211. 2022. doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110168

LIU, Y.; SONG, Y.; ZHANG, T.; JIANG, Z.; SIYAL, A. A.; DAI, J.; FU, J.; ZHOU, C.; WANG, L.; LI, X.; AO, W.; JIN, X.; TENG, D.; FANG, J. Microwave-assisted pyrolysis of oily sludge from offshore oilfield for recovery of high-quality products, *Journal of Hazardous Materials*, v. 420. 2021. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126578.

MARTINS, A. A. B.; RABELO, S. K. L.; FREIRE, M. das G. M. Estudo de caso aplicado ao gerenciamento de resíduos sólidos em instalações marítimas de produção de petróleo da Bacia de Campos. *Perspectivas online*, v. 5, n. 2, p. 117-134. 2008. Disponível em: <https://ojs3.perspectivasonline.com.br/revista_antiga/article/view/307/220>. Acesso em 04 jun 2021.

MELO, P. M. G. de; CORIOLANO, A. C. F.; ARAÚJO, A. S. de. Análise e proposta de destinação de resíduo de petróleo, borra oleosa e seu impacto no meio ambiente. **Revista educação ambiental em ação**. Nº 43 março – maio 2013. Disponível em: <http://www.revistaea.org/pf.php?idartigo=1439>. Acesso em 10/08/2020.

NASCIMENTO, R. F. Do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>>. Acesso em: 13 out 2022.

NUDAT 3.0 – **National Nuclear Data Center**. Disponível em: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/> - Data de acesso: 22 set 20.

OLIVEIRA, S. H. **Avaliação do uso de borra oleosa processada em sistemas de impermeabilização de aterros**. 2002. 170 p. Dissertação (Mestrado em engenharia Civil). Geotecnia, Departamento de Engenharia Civil, Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PANG, X.; ZHANG, J.; QU, Y.; ZHU, W.; WANG, J.; HOU, Y.; YONG, X.. **Acceleration of the microwave pyrolysis of oily sludge**. 38. p.105-110. 2011.

PETRONOTÍCIAS. Petrobrás busca dar destino definitivo para milhares de barris com toneladas de borra de óleo radioativo de sua produção. 26 nov 2019. Disponível em: <<https://petronoticias.com.br/139093/>>. Acesso em: 28 de Abr. 2020.

PORTELA, N. A. **Estudo de sequestrantes de H₂S em petróleo do estado do espírito santo**. 2011. 124 p Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo. Disponível em: <<http://repositorio.ufes.br/handle/10/4670>>. Data de acesso: 3 abr. 2020

PRASHARITH, P. F.; SHRAVANI, B.; VINU, R.; M., LAVANYA; PRABU, V. R. Production of diesel range hydrocarbons from crude oil sludge via microwave-assisted pyrolysis and catalytic upgradation. **Process safety and Environmental Protection**. 146, 383-395. 2021.

ROCHA, C. L. *Análise de fronteiras de reservatório de petróleo através de geoquímica de superfície e mineração de dados*. 2005. 153 p. (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.coc.ufrj.br/en/documents2/mestrado/2005-1/1739-claudia-lucena-rocha-mestrado/file>>. Acesso em: 04 mar 2020.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. De; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. *Decifrando a Terra*. São Paulo: Oficina de Textos, 2001.

TRIGGIA, A. A.;CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C. XAVIER, J. A. D.; MACHADO, C. V. M.; THOMAS, J. E.; SOUZA FILHO, J. E. de; PAULA, J. L. de; ROSSI, N. C. M. de; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P.C.V. de M.; CARVALHO, R. De S.; BARRAGAN, R. V. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência. 2001. p. 5-16.

XIE, Q.; CHEN, Z.; ZHOU, Y.; PAN, T.; DUAN, Y.; YU, S.; LIANG, X.; WU, Z.; JI, W.; NIE, Y. Efficient Treatment of Oily Sludge via Fast Microwave-Assisted Pyrolysis, Followed by Thermal Plasma Vitrification. **Molecules**. 2023. doi.org/10.3390/molecules28104036.

WANG, W.F.; LI, G.; YONG, X.Y.; LIU, P.; ZHANG, X.F. The features of microwave thermal conversion of oil sludge. *Applied Mechanics Materials*, 232, 788-91.2012.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente
pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**