



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Remoção de rádio de borra de petróleo

VANESSA DO NASCIMENTO LINHARES

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

**Orientador:
Prof. Dr. Júlio Takehiro Marumo**

**São Paulo
2020**

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

Remoção de rádio de borra de petróleo

VANESSA DO NASCIMENTO LINHARES

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

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

**Orientador:
Prof. Dr. Júlio Takehiro Marumo**

**São Paulo
2020**

Fonte de Financiamento: CAPES

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

Como citar:

LINHARES, V. d. N. **Remoção de rádio de borra de petróleo**. 2020. 70 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).

Linhares, Vanessa do Nascimento
Remoção de rádio de borra de petróleo / Vanessa do Nascimento Linhares; orientador Júlio Takehiro Marumo. -- São Paulo, 2020.
70 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. rejeitos radioativos. 2. TENORM. 3. radionuclídeos. 4. borra de petróleo. 5. tratamento. I. Takehiro Marumo, Júlio, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Vanessa do Nascimento Linhares

Título: Remoção de rádio de borra de petróleo

**Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências.**

Data: 02/07/2020

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Júlio Takehiro Marumo **Julgamento: aprovado**

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)

Prof. Dr^a: Denise Bevilaqua **Julgamento: aprovado**

Instituição: Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Prof. Dr.: Rafael Vicente de Padua Ferreira **Julgamento: aprovado**

Instituição: Externo

Dedico este trabalho a minha família.

Ao meu esposo Sad Borsoi pela paciência, pelo apoio constante e pela compreensão em todos esses anos que estamos juntos, sempre com palavras positivas para não me deixar desanimar. Obrigada pela nossa família e por me fazer melhor a cada dia.

Aos meus filhos Bernardo e Benício pelo amor incondicional. O amor por vocês sempre me deu forças para recomeçar e não desistir.

Aos meus pais Denise e Cleber que sempre demonstraram força e perseverança para enfrentar todas as dificuldades que a vida impôs servindo como inspiração e exemplo para a minha vida. Mãe, obrigada por tanto e por tudo, por me apoiar, incentivar e me dar forças para nunca desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Júlio Marumo, pelo constante apoio, ajuda e parceria, pela paciência que foi importantíssima, pelos ensinamentos e conselhos, além dos momentos de descontração e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Roberto Vicente, meus agradecimentos pela dedicação, ensinamentos, comprometimento e também pelos conselhos profissionais, acadêmicos e pessoais, assim como por sua disponibilidade em ajudar, que foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas Alexandre, Andreza, Ana Paula, Eduardo, Leandro e Ricardo agradeço por ajudarem a construir um ambiente de trabalho agradável e pela ajuda em alguns dos experimentos. A Bruna da CPG-IPEN, por ser tão dedicada e me ajudar tanto todas as mil vezes que foram necessárias e, em especial, a Ieda e ao Sr. Luiz, por estarem sempre ao meu lado.

Agradeço a colaboração importantíssima da minha amiga Jamile Brand do CTMSP, do Rafael Garcia do CCN/IPEN e da Central Analítica do IQ/USP pela ajuda com os ensaios de caracterização dos meus experimentos.

Agradeço ao IPEN pela oportunidade e a CAPES, pelo auxílio financeiro ao longo do meu mestrado.

E por fim a todos que de alguma forma contribuíram para que essa pesquisa fosse possível.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”.

Charles Chaplin

RESUMO

LINHARES, Vanessa do N. **Remoção de rádio de borra de petróleo**. 2020. 70 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

A indústria do petróleo é responsável pela geração de um volume muito grande de rejeitos denominados NORM (Materiais Radioativos de Ocorrência Natural), constituído principalmente de borras e incrustações. Os principais radionuclídeos presentes são Rádio-224, Rádio-226 e Rádio-228. Ao contrário do que acontece em alguns países, a reinjeção desses rejeitos nos poços de petróleo é proibida no Brasil, sendo, portanto, armazenados em depósitos e pátios das unidades de exploração e produção de petróleo à espera da definição de requisitos regulatórios. Tecnologias baseadas em surfactantes têm sido estudadas para o tratamento de resíduos radioativos contendo isótopos de rádio. No entanto, o uso de processos combinados para remoção de rádio de borra de petróleo radioativa é escasso na literatura. O objetivo deste trabalho é investigar um método que descontamine a borra de petróleo, de modo a transformá-la em um rejeito com concentração de radionuclídeos abaixo do limite de descarte estabelecido pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Com isso, foram empregadas amostras de borra pré-tratada irradiada por micro-ondas, borra *in natura* e água (quente e em temperatura ambiente) em ensaios de descontaminação com tensoativo não iônico, investigando-se os efeitos de concentração de surfactante, temperatura e tempo de contato. A caracterização foi feita pelos seguintes métodos: Análise Termogravimétrica, Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia e Espectrometria Gama. Os resultados indicaram que o surfactante atuou de forma mais eficiente na descontaminação da borra pré-tratada irradiada por micro-ondas. A menor concentração de surfactante (2,5%) foi a mais eficiente, removendo cerca de 94% de Rádio-226 e Rádio-228. Nem o tempo de contato nem a temperatura afetaram a remoção. A água não foi capaz de remover o rádio e as variações nos parâmetros de processo selecionados teve pouca ou nenhuma influência no processo de descontaminação da borra *in natura*.

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

ABSTRACT

LINHARES, Vanessa do N. **Removal of petroleum sludge radio.** 2020. 70 s. Master Thesis. (Master's Degree in Nuclear Technology) – Nuclear and Energy Research Institute – IPEN – CNEN/SP. São Paulo.

The oil industry is responsible for generating an enormous volume of waste called NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials), consisting mainly of sludge and crust. The main radionuclides present are Radium-224, Radium-226 and Radium-228. Contrary to what happens in some countries, the reinjection of these wastes in oil wells is prohibited in Brazil; therefore, they are kept in storehouses at oil exploration and production units, awaiting the definition of regulatory requirements. Surfactant-based technologies for the treatment of radioactive residues containing radium isotopes have been researched. However, the use of combined processes for the removal of radium from radioactive petroleum sludge is scarce in the literature. Thus, the objective of this work was to investigate a method that decontaminates oil sludge, in order to transform it into a waste material with a concentration of radionuclides below the clearance level established by the Brazilian Nuclear Energy Commission. Samples of sludge, both pre-treated with microwaves and *in natura*, were used in decontamination trials with non-ionic surfactant, under different concentrations, temperatures, and contact time. Water was also tested. Characterization was made using the following methods: thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy coupled with X-ray spectroscopy through energy dispersion and gamma spectroscopy. The results showed that water is not able to remove the radium and that the concentration, contact time and temperature had little or no influence on the decontamination process. In addition, result demonstrated that the surfactant acted as a more efficient agent in the decontamination of sludge which had been previously treated with microwave irradiation. The lowest concentration of surfactant (2.5%) was the most efficient, removing approximately 94% of Radium-226 and Radium-228.

Keywords: radioactive waste; NORM; radionuclides; oil sludge; treatment.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Isótopos naturais do rádio.....	25
Tabela 2 - Principais radionuclídeos encontrados na borra de petróleo e suas respectivas atividades	43
Tabela 3 - Análise por EDS das borras irradiada e <i>in natura</i> em % de amostra.	50

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Tubulações de água com incrustações internas (a) e amostra de borra de petróleo seca (b).....	20
Figura 2 - Exposição à radiação natural.....	22
Figura 3 - Série de decaimento do ^{238}U	23
Figura 4 - Série de decaimento do ^{232}Th	23
Figura 5 - Representação esquemática de um surfactante.	28
Figura 6 - Representação esquemática dos surfactantes catiônicos (A), aniônicos (B), anfóteros (C) e não iônicos (D). A cauda corresponde à porção apolar e a cabeça à porção polar.	29
Figura 9 - Borra irradiada tratada com surfactante obtida por MEV (aumento de 10.000 vezes).	48
Figura 10 - Borra <i>in natura</i> obtida por MEV (aumento de 10.000 vezes)	48
Figura 11 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem de saída dos elementos presentes na borra irradiada tratada com micro-ondas.	49
Figura 12 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem de saída dos elementos presentes na borra <i>in natura</i>	49
Figura 13 – Difratoograma de intensidade pelo ângulo 2θ para representação dos picos de referência da borra <i>in natura</i>	51
Figura 14 - Difratoograma de intensidade pelo ângulo 2θ para representação dos picos de referência da borra irradiada.	51
Figura 15 – Termograma obtido por TGA da borra <i>in natura</i>	52
Figura 16 - Espectro obtido por TGA da borra irradiada por micro-ondas.	53
Figura 17 - Teores de material inorgânico encontrados nas amostras após análise de TGA.	53
Figura 18 - Espectro obtido por FTIR para o sulfato de bário.....	54
Figura 19 – Atividade final de Ra-226 nas soluções de surfactante empregadas na descontaminação da borra irradiada com micro-ondas.....	55
Figura 20 - Atividade final de Ra-228 nas soluções de surfactante empregadas na descontaminação da borra irradiada com micro-ondas.....	55
Figura 21 – Percentual de remoção de Ra-226 com surfactante da borra irradiada	56

Figura 22 - Percentual de remoção de Ra-228 com surfactante da borra irradiada.....	56
Figura 23 - Atividade final de Ra-226 nas soluções de surfactante empregadas na descontaminação da borra <i>in natura</i>	57
Figura 24 - Atividade final de Ra-228 nas soluções de surfactante empregadas na descontaminação da borra <i>in natura</i>	58
Figura 25 - Percentual de remoção de Ra-228 com surfactante da borra <i>in natura</i>	58
Figura 26 - Percentual de remoção de Ra-228 com surfactante da borra <i>in natura</i>	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AIEA	Agência Internacional de Energia Atômica
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CTMSP	Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Microanálise por Energia Dispersiva
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FPSO	<i>Floating Production Storage and Off-loading</i>
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
SEGRR	Serviço de Gerenciamento de Rejeitos Radioativos
NORM	<i>Naturally Occurring Radioactive Materials</i>
USP	Universidade de São Paulo
W	Tungstênio

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 REVISÃO LITERÁRIA	18
3.1 Rejeitos NORM de petróleo.....	18
3.2 Radioatividade natural.....	21
3.2.1 A história do rádio e seus radionuclídeos Ra-226 e Ra-228.....	24
3.2.2 Determinação de ²²⁶ Ra e ²²⁸ Ra.....	26
3.3 Métodos de tratamento da borra oleosa	26
3.3.1 Secagem por micro-ondas.....	26
3.3.2 O uso de surfactante como agente descontaminante	28
3.4 Técnicas de caracterização.....	30
3.4.1 Estudo termoanalítico da borra de petróleo	30
3.4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
3.4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	33
3.4.2 Difratomia de raios X (DRX)	35
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	36
3.5 Gerência de rejeitos radioativos	37
3.5.1 Regulamentação brasileira.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 Reagentes	42
4.2 Métodos.....	42
4.2.1 Amostras pré-tratadas com micro-ondas	42

4.2.2	Amostras <i>in natura</i>	43
4.2.3	Ensaio de descontaminação da borra.	43
4.3	Caracterização da borra	45
4.3.1	Microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	45
4.3.2	Análise térmica (TGA)	45
4.3.3	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR).....	45
4.3.4	Difração de raios X (DRX).....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Caracterização da borra oleosa.	47
5.1.1	Umidade.....	47
5.1.2	Densidade.....	47
5.1.3	Microestrutura.....	47
5.1.4	Difração de raios X.....	50
5.1.5	Análise termogravimétrica (TGA).....	51
5.1.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR).....	54
5.1.7	Ensaio de descontaminação da borra	54
6	CONCLUSÕES.....	61
7	TRABALHOS FUTUROS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A extração de petróleo de reservatórios subterrâneos é acompanhada por quantidades consideráveis de sedimentos e água com vários minerais dissolvidos. Os sedimentos depositam-se no fundo de equipamentos de separação e tanques de estocagem formando uma borra oleosa que precisa ser removida frequentemente. Os minerais dissolvidos, por queda de temperatura e pressão, quando chegam à superfície se depositam na superfície interna de tubulações formando incrustações que são um grande problema para a indústria petrolífera porque diminuem a capacidade de vazão dos fluidos. Parte dos minerais dissolvidos são formados por elementos radioativos das famílias de decaimento do tório e do urânio. Por isso, tanto a borra oleosa quanto as incrustações são classificados como Material Radioativo de Ocorrência Natural (do inglês, NORM).

Na regulamentação brasileira, esse rejeito é classificado como rejeito radioativo de “classe 2.2” (CNEN, 2014), cuja deposição no mar, no fundo do mar e nas ilhas oceânicas é proibida segundo a Lei Federal 10.308. Como esses rejeitos não podem ser gerenciados em alto mar (offshore), eles são transportados para as instalações em terra firme (onshore) para o seu gerenciamento (Smith, 1998).

Os principais contribuintes da radiação terrestre natural são os isótopos das séries radioativas naturais de tório (^{232}Th) e urânio (^{235}U e ^{238}U). No entanto, os isótopos de rádio são mais solúveis e carregados da rocha reservatório para a superfície no óleo extraído. São principalmente os isótopos de ^{226}Ra e ^{228}Ra que se concentram nas borras e incrustações, precipitados como sulfatos de estrôncio e bário ou sais complexos, devido as propriedades químicas semelhantes do estrôncio, bário e rádio (AIEA, 2014; Okyay, 2019). Conforme Gazineu (2005), o urânio e o tório presentes nas rochas reservatórios de petróleo são praticamente insolúveis e são pouco carregados pelo petróleo e pela água de formação, que são bombeados em conjunto para a superfície. Por essa razão, os isótopos desses elementos são encontrados em concentrações baixas nos rejeitos NORM gerados.

Como qualquer outro tipo de rejeito, as borras e as incrustações devem ser tratadas e dispostas adequadamente de acordo com regulamentações da área de rejeitos radioativos. O armazenamento desses rejeitos é problemático em decorrência das seguintes razões:

↗ Atualmente não há como reduzir a geração desses rejeitos na origem e o acúmulo de volumes cada vez maiores requer áreas de armazenamento especiais, com dimensões maiores ou em maior número.

↗ A presença de enxofre e produtos de decomposição dos hidrocarbonetos nesse rejeito gera ácido sulfídrico (H_2S), que é um gás tóxico, e ácido sulfúrico (H_2SO_4) dentro dos recipientes de armazenagem.

↗ A presença de água pode comprometer a integridade do recipiente por corrosão, fenômeno agravado pela presença do H_2SO_4 .

Nos países em que a reinjeção do rejeito em poços exauridos não é uma alternativa, como o Brasil, a presença de toxicidade química e radiação despertam o interesse no desenvolvimento de métodos de tratamento como uma forma de minimizar os custos de armazenamento e, também, uma possível mitigação dos impactos ambientais, já que o acúmulo de grandes quantidades deste rejeito pode causar riscos à saúde não só dos trabalhadores, mas também da população local (Attallah, 2015).

Os métodos de tratamento têm em vista a redução de volume pela separação da água, degradação dos hidrocarbonetos, assim como pela lixiviação e extração dos radionuclídeos usando diferentes soluções. Esses meios de tratamento que objetivam a remoção dos radionuclídeos parecem ser viáveis e poderiam ser aplicados no país para solucionar o problema de armazenamento e deposição final desses rejeitos.

Este trabalho visa desenvolver um método de descontaminação da borra, tendo como foco a remoção dos isótopos de rádio. Além disso, os resultados podem auxiliar na escolha de rotas mais econômicas, seguras e eficientes para a gestão de rejeitos NORM de plataformas de produção de petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver um método de descontaminação do rejeito formado por borras de petróleo proveniente de plataformas de extração de petróleo, cujos conteúdos de substâncias radioativas de origem natural enquadram o rejeito como NORM, visando especificamente à remoção de isótopos de rádio por dissolução com auxílio de surfactante.

2.2 Objetivos específicos

- Retirar amostras representativas de tambores contendo borras de petróleo armazenados no Serviço de Gerenciamento de Rejeitos Radioativos do IPEN-CNEN/SP, provenientes da indústria de extração de petróleo;
- Realizar um estudo termoanalítico das amostras de borras de petróleo, *in natura* e pré-tratada irradiada por micro-ondas, visando obter informações para melhor definir os processos de caracterização e tratamento químico utilizado;
- Caracterizar o material com respeito aos teores de isótopos de rádio e outros radionuclídeos de origem natural;
- Efetuar ensaios de extração do ^{226}Ra e ^{228}Ra presentes no material, utilizando solventes como água fria e quente e surfactante;
- Determinar o fator de descontaminação de amostras de borras de petróleo obtido com os diferentes processos de extração.

3 REVISÃO LITERÁRIA

3.1 Rejeitos NORM de petróleo

NORM, acrônimo para “Naturally Occurring Radioactive Material”, são materiais que contêm radionuclídeos de ocorrência natural e que foram concentrados por atividade humana, podendo induzir doses de radiação significativas (Tauhata, 2020). Os serviços de exploração de carvão mineral, minérios, petróleo e gás são exemplos de geradores desse tipo de material. Os NORMs que possuírem níveis de atividade superiores aos limites de isenção são, então, considerados rejeitos radioativos. As borras e incrustações de petróleo fazem parte dessa classe.

Os rejeitos oleosos gerados na extração e beneficiamento do petróleo possuem diferentes proporções de água e sólidos e, por isso, podem ser classificados como simples óleo ou borra (Al-Futaisi, 2007). A borra é altamente viscosa e possui alta porcentagem de sólidos, ao contrário do óleo. A emulsão estável de água em óleo é uma forma física típica da borra de petróleo (Elektorowicz e Habibi, 2005). Em geral, a borra oleosa de petróleo é um material semi-sólido, com aspecto pastoso, constituído por uma mistura de argila, sílica e óxidos de ferro contaminados com óleo, água e produtos químicos utilizados no processo de produção de petróleo (da Silva, 2012).

A geração deste resíduo é oriunda de filtros de petróleo das plataformas de extração, da limpeza de permutadores e da parte inferior dos tanques de armazenamento de petróleo e seus derivados, tais como: gasolina, GLP, óleo combustível, asfalto, etc. e, também, de tanques de navios petroleiros ou de oleodutos. Nas borras de petróleo, expostas ao ar livre, é comum a presença de água, sendo cerca de 50% na superfície e de 2% em amostras coletadas a maior profundidade, assim como 4 a 7% de sedimentos constituídos, principalmente de halita, calcita, caulinita e quartzo, sendo o restante da borra constituído naturalmente de hidrocarbonetos de petróleo (Aires, 2002).

De acordo com Aires (2002), é possível encontrar cerca de 40 a 60% de hidrocarbonetos saturados, 25 a 40 % de aromáticos, 10 a 15% de resinas e 10 a 15% de asfaltenos na fase oleosa das borras de petróleo. Segundo o mesmo autor, nos aromáticos, é

muito frequente a presença de benzeno, parcialmente responsável pela inflamabilidade da borra de petróleo e sua consequente classificação como resíduo perigoso (Classe I), de acordo com a norma ABNT NBR 10007:2004.

O descarte inadequado da borra oleosa pode representar sérias ameaças ao meio ambiente. Após penetrar na superfície, a mesma pode perturbar as propriedades físicas e químicas dos solos receptores, levando a alterações morfológicas do solo (Robertson, 2007), que após contaminados, podem causar deficiência de nutrientes, inibir a germinação das sementes e causar um crescimento restrito ou morte das plantas em contato (Al-Mutairi, 2008).

A incrustação é um fenômeno que ocorre nos sistemas de injeção de água em poços de extração de petróleo no mar e é causada pela precipitação de sais inorgânicos de baixa solubilidade em água. Os sais mais comuns são o sulfato de bário, sulfato de cálcio e sulfato de estrôncio que são precipitados por conta da mistura da água de injeção (contém íons sulfato) com a água de formação (contém os íons cálcio, estrôncio e bário). O carbonato de cálcio também é comum e é formado devido às alterações das condições do meio como a temperatura, pressão e/ou pH (Al-Mutairi, 2008; Nancollas e Reddy, 1971). As incrustações representam um grande problema operacional e contribuem para a corrosão e desgaste dos equipamentos, bem como na restrição de fluxo, resultando em diminuição na produção de petróleo e gás (Otumudia e Ujile, 2016).

As borras e incrustações, geradas na produção do petróleo e gás, são armazenadas em depósitos e pátios das unidades de exploração e produção de petróleo à espera da definição de requisitos regulatórios (Fernandes, 2004).

No Brasil, a Petrobras armazena as borras e incrustações de acordo com os procedimentos da Comissão Nacional de Energia Nuclear, CNEN, NN-8.01/2014, em depósitos iniciais inspecionados pela CNEN localizados nas bases terrestre em Macaé-RJ, Serra-ES e Sergipe. A borra oleosa gerada nos processos de produção é classificada como de baixo nível de atividade e é compatível com a segurança das instalações industriais onde é armazenada. Os tubos e equipamentos com NORM são descontaminados e a sucata com níveis de radioatividade abaixo dos limites de isenção são recicladas. Os tubos, que são descontaminados por jateamento no processo, geram um rejeito que é recolhido, acondicionado em tambores metálicos e devolvido à base terrestre da Petrobras em Macaé. Ainda segundo a empresa, o aumento da produção de petróleo não aumenta necessariamente a quantidade gerada de NORM, pois depende das características de cada reservatório, dos métodos de recuperação secundária e do estágio da exploração do reservatório, entre outros

fatores. Por outro lado, a Shell, que também produz petróleo no Brasil, exportou para os Estados Unidos parte da borra oleosa radioativa gerada no país (Petronoticias, 2020).

Na Figura 1 é possível visualizar tubulações de água com incrustações, antes do transporte para o depósito de rejeitos no continente e amostra de borra de petróleo já seca.

Figura 1 - Tubulações de água com incrustações internas (a) e amostra de borra de petróleo seca (b).



Fonte: Araújo, 2005.

A geração de NORM em alto mar mostra que as incrustações consistem em 75% de sulfato de bário e estrôncio, com um conteúdo médio de ^{226}Ra e ^{228}Ra de 106 Bq/g e 78 Bq/g, respectivamente. Em contrapartida, a borra possui uma composição química mais complexa, incluindo carbonato e sílica, e um teor de rádio mais variável, com valores médios observados de ^{226}Ra e ^{228}Ra de 0,36 a 367 Bq/g e 0,25 a 343 Bq/g, respectivamente (Godoy e da Cruz, 2003).

Ainda que a ocorrência de materiais radioativos naturais e a deposição de materiais radioativos naturais em instalações de produção, especialmente plataformas de produção de petróleo, seja conhecida há muito tempo, o potencial para a saúde, os problemas de impacto e segurança das incrustações associadas ao petróleo surgiram apenas nos anos 1980. Desde então, as empresas de petróleo têm investido recursos no desenvolvimento de uma solução.

Esse fenômeno também impacta economicamente na produção de petróleo, devido à redução na eficiência do trabalho dos equipamentos, que devem ser limpos periodicamente. Muitos métodos químicos, tais como: tratamento físico-químico, ultrassom e processos oxidativos avançados têm sido utilizados na tentativa de remover os contaminantes.

É importante ressaltar que, as borras de petróleo não classificadas como rejeitos

radioativos, ainda constituem problema para a indústria do petróleo. Além dos elementos radioativos, elas podem conter metais tóxicos como o arsênio, o chumbo, o cromo e o mercúrio, segundo um trabalho de caracterização de borras do Estado do Sergipe (Alves, 2003). Grandes quantidades de borras de petróleo são geradas no mundo durante o processamento primário dos fluidos na exploração e produção de petróleo e nos processos de refinamento do óleo cru.

Segundo dados recentes da Agência Nacional do Petróleo (ANP), em 2019, a produção de petróleo apresentou elevação expressiva de 7,78%, atingindo uma média de aproximadamente 3 milhões de barris por dia (MMbbl/d) ante a produção média de 2,5 MMbbl/d em 2018. O aumento da produção nacional está atrelado ao forte crescimento da produção no pré-sal¹, que foi responsável por 21,9% desse aumento em relação à 2018, o que corresponde a 61,3% do total produzido no Brasil. O Brasil ficou na 10ª colocação do ranking mundial de produtores de petróleo. Dessa forma, a simples deposição em aterros industriais não representa uma solução, dado o grande volume gerado, daí a necessidade de se investir em formas de tratamento que minimizem esse volume.

3.2 Radioatividade natural

A radioatividade pode ser encontrada de diversas formas: na terra e no ar, nas rochas e na água, nas plantas e vegetais, sendo emitidas com diferentes energias e poder de penetração. Ela pode ser detectada tanto nos seres vivos, quanto no meio ambiente, mas produzindo efeitos diferentes em ambos. Com isso, a exposição a algum tipo de radiação é inevitável devido às fontes naturais presentes no meio ambiente.

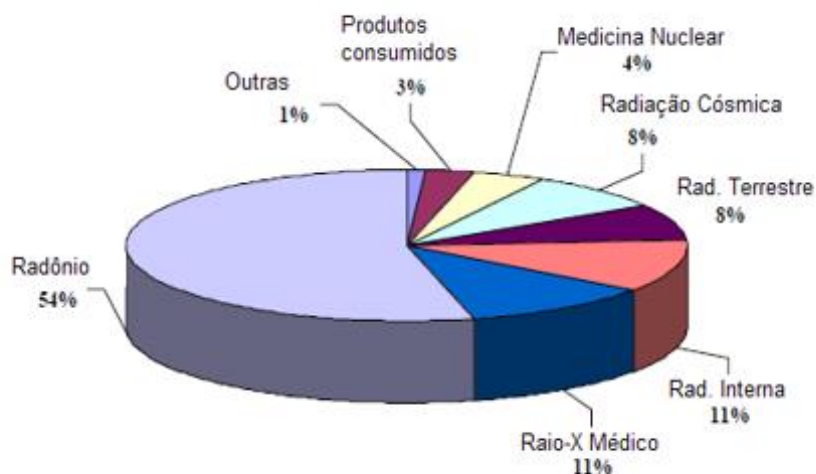
Para a maioria da população, a exposição à radiação natural excede aquela vinda das fontes artificiais, contudo a exposição externa às radiações ocorre pela absorção de raios gama emitidos por radionuclídeos presentes em solos e rochas, ao passo que a exposição interna é em virtude da ingestão ou inalação de radionuclídeos que se agregam aos órgãos ou tecidos (Bonotto, 2004).

A quase totalidade da radiação que a população está exposta (cerca de 98%) provém de fontes naturais, segundo o Comitê Científico das Nações Unidas sobre Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR, 2010). Enquanto a dose efetiva média individual em termos

¹ “Pré-sal” refere-se à produção de hidrocarbonetos realizada no horizonte geológico denominado “Pré-sal”.

mundiais é de 2,4 mSv devido à radiação natural, 0,4 mSv resulta de exposições médicas e apenas 0,2 μ Sv são decorrentes da produção de energia em centrais nucleares. Na Figura 2, é possível identificar que o radônio é o responsável por mais da metade da exposição humana dentre os radionuclídeos naturais.

Figura 2 - Exposição à radiação natural.

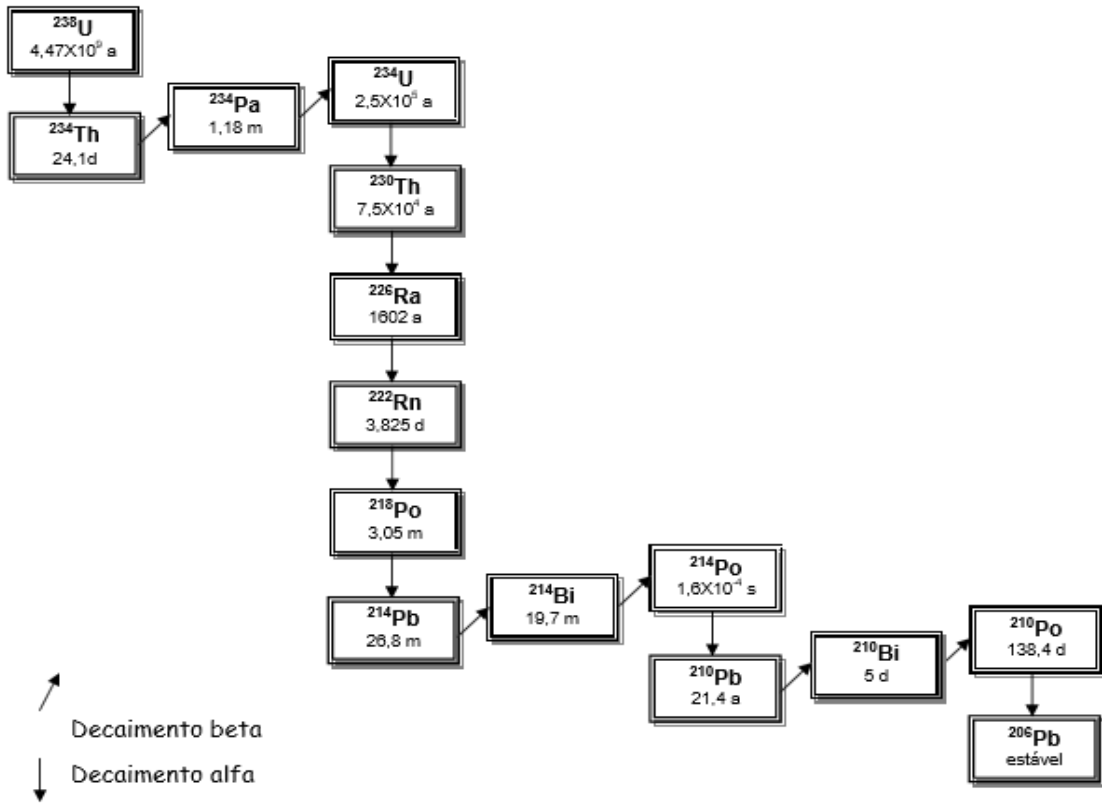


Fonte: UNSCEAR, 2000.

Quando um isótopo radioativo inicia uma sequência de decaimento até que seja formado um isótopo estável tem-se o que se denomina série de decaimento radioativo. As séries de decaimento naturais conhecidas são iniciadas pelos isótopos ^{238}U e ^{232}Th , sendo que em todas um isótopo estável de chumbo é obtido como produto final. As Figuras 3 e 4 ilustram as séries de decaimento destes elementos.

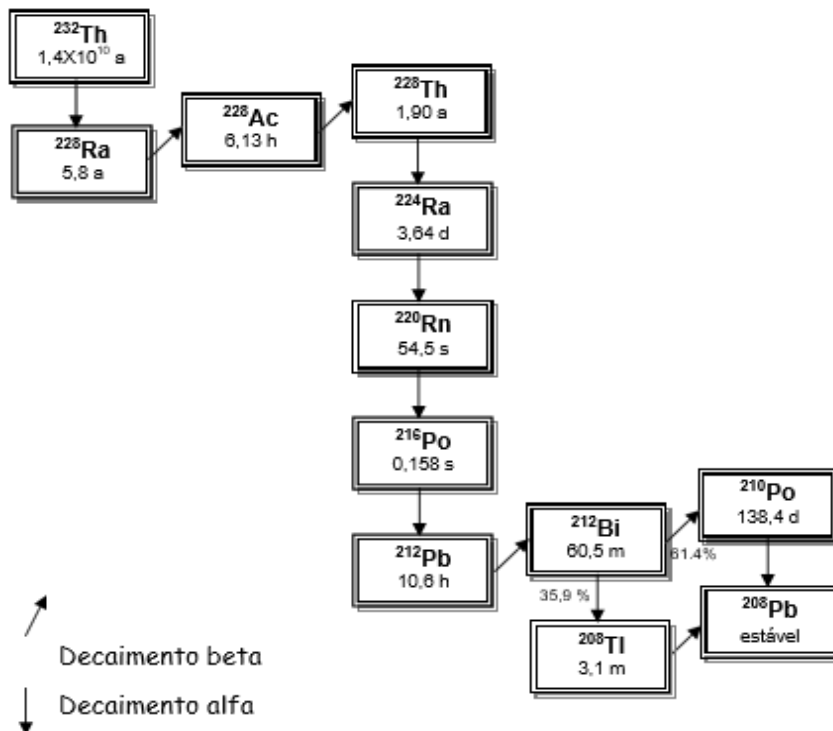
Quando o número de átomos que decai (“pai”) é igual ao número de átomos formados (“filho”) no mesmo intervalo de tempo, é constituído o que se denomina de equilíbrio radioativo secular. Neste ponto, as atividades dos produtos de decaimento dos núclídeos de uma série de decaimento radioativo natural são iguais entre si.

Figura 3 - Série de decaimento do ^{238}U .



Fonte: Ivanovich e Murray, 1992.

Figura 4 - Série de decaimento do ^{232}Th .



Fonte: Ivanovich e Murray, 1992.

São conhecidos vinte e cinco isótopos de rádio, todos eles instáveis, com números de massa entre 206 e 230 e meias-vidas que vão de 1.600 anos (^{226}Ra) até $0,18 \mu\text{s}$ (^{216}Ra). Dentre estes, somente ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{224}Ra são encontrados naturalmente. O ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5,75$ anos) e o ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ anos) são os mais importantes, devido às suas meias-vidas mais longas, às abundâncias naturais de seus antecessores, bem como as suas maiores toxidades do ponto de vista radiológico (Dickson, 1990).

A cadeia do ^{238}U ($t_{1/2} = 4,5 \times 10^9$ anos) possui oito decaimentos α e seis decaimentos β , desde o ^{238}U até seu isótopo mais estável (^{206}Pb), isso por causa da meia-vida do ^{226}Ra e ^{222}Rn , da radiotoxicidade dos radionuclídeos da série e da mobilidade química do rádio. A meia-vida física longa do ^{226}Ra , emite uma partícula alfa, cuja energia é de 4,78 MeV e forma o ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,82$ dias), único elemento gasoso da série, que por ser gás nobre, emana facilmente para a atmosfera e é inalado junto com seus filhos de meia-vida curta e emissores alfa com energia de 5,49 MeV.

O ^{210}Pb , o décimo segundo elemento da série, é um emissor β com meia-vida de 22,3 anos, que se transforma no ^{210}Bi , o qual, após decaimento radioativo, dá origem ao ^{210}Po , último emissor alfa da série.

A família radioativa do tório é iniciada pelo ^{232}Th , que possui meia-vida longa, estimada em $1,4 \times 10^{10}$ anos. Essa série é composta de 12 elementos, dos quais sete são decaimentos α e cinco decaimentos β . O segundo elemento da série é o ^{228}Ra , que decai para o ^{228}Ac , sendo a série finalizada com o elemento estável ^{208}Pb .

3.2.1 A história do rádio e seus radionuclídeos Ra-226 e Ra-228

O Rádio (do latim "radius", raio) descoberto por Marie Curie e Pierre Curie em 1898, é um elemento químico de símbolo Ra, com número atômico 88 e número de massa atômica 226. Pertencente a família (IIA) dos metais alcalinos terrosos, ele faz parte do grupo 2 da classificação periódica dos elementos e apresenta propriedades químicas muito semelhantes às do bário e cálcio. Como um elemento alcalino terroso, o Ra recebeu esse nome porque suas terras, que é o antigo nome dos óxidos, são básicas, ou seja, alcalinas. Além disso, o rádio é o mais pesado dos metais alcalino-terrosos, é intensamente radioativo e tem uma química relativamente simples, controlada por processos de co-precipitação e adsorção superficial. É um emissor de partículas alfa, partículas beta e radiação gama.

Por apresentar moderada solubilidade em água, em solução, o rádio apresenta apenas o estado de oxidação +2 e devido ao seu caráter altamente básico, este íon bivalente não é

facilmente complexado. À temperatura ambiente, o rádio encontra-se no estado sólido e, sua remoção a partir de cristais mistos, é favorecida, podendo precipitar com os seguintes compostos: calcita: CaCO_3 ; barita: BaSO_4 ; carbonato de estrôncio: SrCO_3 e sulfato de estrôncio: SrSO_4 .

Na natureza, o rádio é encontrado em quatro formas isotópicas, originadas do urânio e do tório que estão e do tório que estão identificadas na

Tabela 1.

Tabela 1 - Isótopos naturais do rádio.

Isótopos	Série de decaimento	$T_{1/2}$	Radiação: energia (MeV); (probabilidade)	Isótopo filho
^{228}Ra	^{232}Th	5,8 a	β : 0,039 (40%) β : 0,013 (30%)	^{228}Ac
^{226}Ra	^{238}U	1600 a	α : 4,784 (94,5%) α : 0,013 (5,55%)	^{222}Rn
^{224}Ra	^{232}Th	3,7 d	α : 5,6854 (94,9%) α : 5,4486 (5,06%)	^{220}Rn
^{223}Ra	^{235}U	11,4 d	α : 5,7162 (52,6%) α : 5,6067 (25,7%)	^{219}Rn

Fonte: UNSCEAR, 2000 (adaptado).

A principal fonte de rádio no ambiente é a crosta terrestre, onde os processos naturais e antropogênicos transferem esse elemento para a água, atmosfera e solo. A abundância do rádio é extremamente baixa, de modo que sua concentração nas rochas da crosta é somente de 10^{-12} $\mu\text{g/L}$ (Molinari e Snodgrass, 1990). Além disso, o rádio é considerado um agente carcinogênico devido a sua radiotoxicidade (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos). Sua radiotoxicidade resulta da fixação desse radionuclídeo nos ossos, das meias-vidas física e biológica longas e da emissão de partícula alfa devido seu decaimento ou decaimento dos seus filhos. Salienta-se que essas emissões alfa são sempre acompanhadas por radiação gama para o radioisótopo ^{226}Ra .

O ^{226}Ra persiste por milhares de anos após ser separado do urânio. Vários são os métodos para sua determinação, pois pode ser detectado direta ou indiretamente. O método direto baseia-se na espectrometria alfa ou, alternativamente, na espectrometria gama. O método indireto, por outro lado, baseia-se na medida da concentração de seus produtos de decaimento, em condições de equilíbrio radioativo.

3.2.2 Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra

A determinação do teor de ^{226}Ra poderia ser feita pela medida direta dos raios gama, que possui energia média de 186 keV, entretanto esse valor é bastante próximo ao pico do ^{235}U , de 185,7 keV, tornando-se inviável a determinação deste radionuclídeo quando o ^{235}U está presente. Porém, o ^{226}Ra também pode ser medido indiretamente pelos raios gama de seus descendentes. Para isso, a amostra é selada num recipiente por um período mínimo de 38 dias (tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio radioativo entre o ^{226}Ra e o ^{222}Rn). Transcorrido este tempo, a amostra é levada para a contagem num espectrômetro gama. O ^{226}Ra também pode ser determinado por meio dos seus filhos ^{214}Pb (351 keV) e ^{214}Bi (609 keV).

A energia máxima das partículas beta-menos emitidas pelo ^{228}Ra possui energia de 40 keV e energia média de 10 keV. Ela emite também raios gama, mas com frequência e energia tão baixas que é quase impossível determinar a sua concentração por espectrometria gama, mas é suficiente para produzir ionização e excitação nas moléculas durante seu percurso pelo meio material. Com isso, o ^{228}Ra é considerado um elemento perigoso para a saúde do ser humano, assim como dos animais, quando incorporado ao organismo (da Silva, 2006). O ^{228}Ra pode ser determinado, quando em equilíbrio radioativo, por meio das emissões gama de seus filhos ^{228}Ac (911 keV), ^{212}Pb (239 keV), ^{212}Bi (727 keV) e ^{208}Tl (583 keV).

3.3 Métodos de tratamento da borra oleosa

Alguns métodos de descontaminação são descritos na literatura com potencial aplicação no tratamento da borra de petróleo, dentre eles, a incineração, os processos oxidativos avançados, a estabilização e solidificação (Li, 2015), além da remoção de substâncias radioativas com surfactantes (Attallah, 2019; Attallah, 2015; Chen, 2019; Hilal, 2014).

Neste trabalho serão abordados o pré-tratamento com micro-ondas e a descontaminação com surfactante.

3.3.1 Secagem por micro-ondas

Nos últimos anos, a secagem por micro-ondas ganhou ampla popularidade como método térmico eficaz para o tratamento da borra. As micro-ondas são radiações

eletromagnéticas na faixa de frequência entre 300 MHz e 300 GHz, porém, os fornos domésticos ou industriais geralmente operam em 2,45 GHz. O aquecimento por micro-ondas pode apresentar diversas vantagens no tratamento de diferentes tipos de rejeitos, como a redução significativa de volume, aquecimento rápido e possibilidade de atingir altas temperaturas. Outras características da irradiação por micro-ondas incluem o aquecimento seletivo de alguns componentes do resíduo, flexibilidade para aplicação sem contato direto com os rejeitos radioativos e com menor risco para o operador, baixo custo e fácil manutenção, assim como um menor consumo de energia em relação a outras alternativas (Gomez, 2019; Kostas, 2017; Vicente, 2017).

A energia de micro-ondas fornece um processo de aquecimento com alta eficiência ao penetrar diretamente no material através da interação molecular com campo eletromagnético. Esse efeito de aquecimento pode ser usado para a quebra da emulsão água/óleo, no qual o rápido aumento da temperatura provocado pelas micro-ondas leva à redução da viscosidade, podendo acelerar o assentamento de gotículas de água na emulsão (Chan e Chen, 2002). O aumento rápido da temperatura também pode levar à quebra das ligações químicas dos hidrocarbonetos pesados, transformando-os em compostos mais leves. As micro-ondas também podem atravessar materiais com baixa perda dielétrica e com pouca absorção de energia. No caso de materiais com alta perda dielétrica, pode haver absorção da energia das micro-ondas com base na força do campo elétrico e no fator de perda dielétrica, que quando usado no tratamento de mistura de materiais com diferentes propriedades dielétricas, poderá levar a um aquecimento seletivo (Chan e Chen, 2002; Shang, 2006).

Abdulbari (2011) realizaram um trabalho para tentar separar a água das emulsões de borras, empregando o aquecimento com micro-ondas (900 W, 2450 MHz) e surfactantes sintéticos (ou seja, Triton X-100, resíduo de cera com baixo teor de enxofre, monooleato de sorbitana e SDS). A combinação dessas suas técnicas indicou uma separação de mais de 90%. Já Fortuny (2007) investigaram o efeito de um conjunto de variáveis de emulsão de petróleo, incluindo pH, sal e água, no processo de desmulsificação por micro-ondas. Foram realizadas várias séries de desmulsificação em lote para avaliar o teor final de água emulsionada das amostras de emulsão após a exposição a micro-ondas. Os testes foram realizados em temperaturas de aquecimento distintas, usando amostras de emulsão de óleo pesado em água contendo diferentes teores de sal, água e pH. Programas de temperatura bem definidos foram estabelecidos para controlar a quantidade de energia aplicada à emulsão e, também, a viscosidade. Eficiências de desmulsificação de micro-ondas mais altas foram alcançadas para emulsões contendo alto teor de água, exceto quando altos níveis de pH e sal

estavam envolvidos simultaneamente.

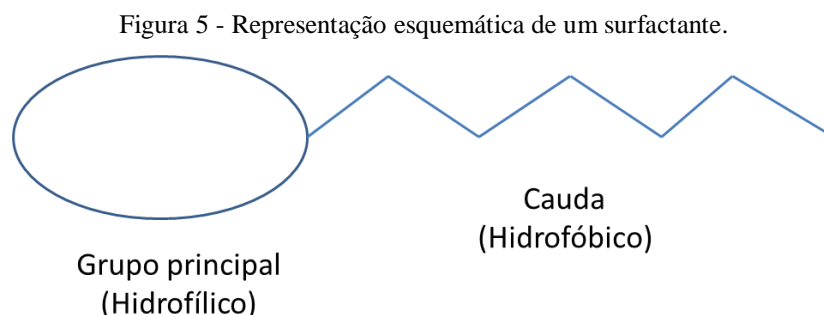
3.3.2 O uso de surfactante como agente descontaminante

Surfactantes são substâncias anfipáticas ou anfifílicas que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos (Hantal, 2019). Por essa razão, eles permitem conseguir ou manter a dispersão coloidal de um líquido em outro. Sua estrutura consiste de duas regiões distintas:

- Componente molecular que possui pouca atração pelo meio em seu arredor (solvente), chamado de grupo liofóbico.
- Componentes moleculares que têm forte atração por esta fase, chamado de grupo liofílico.

O surfactante é comumente empregado em meio aquoso e possui características polares (hidrofílicas) e não polares (hidrofóbicas) na mesma molécula. Isso porque eles formam aglomerados moleculares automontados denominados micelas, que são formados em fases aquosas ou oleosas (Nakama, 2017). Outra característica é que eles podem adsorver na interface entre uma solução e uma fase diferente, como gases e sólidos.

A presença dessas duas regiões distintas na molécula do tensoativo, permite que ele tenha grande poder adsortivo nas interfaces ar-água ou óleo-água, bem como na superfície dos sólidos (Free, 2008). A parte hidrofílica é referida como o grupo principal e a parte hidrofóbica como a cauda, conforme a Figura 5.

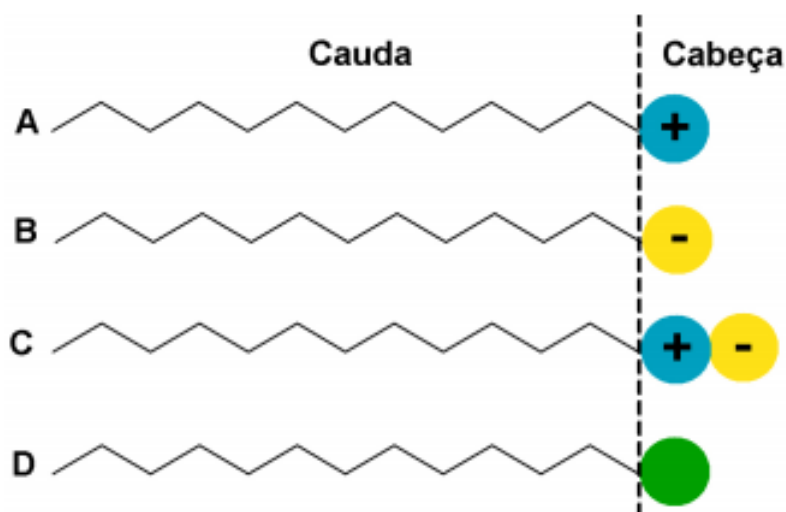


Fonte: Autor da dissertação.

A extremidade apolar do tensoativo é geralmente formada por cadeias hidrocarbônicas, lineares ou ramificadas, fluorocarbônicas ou siloxânicas, contendo de oito a dezesseis átomos de carbono e pode ser chamada de cauda. A parte polar é constituída por

átomos com concentração de carga (negativa ou positiva) e por grupos iônicos ou não-iônicos polares, sendo também chamada de cabeça-polar. Na Figura 6 são apresentados os tipos de surfactantes que podem ser encontrados.

Figura 6 - Representação esquemática dos surfactantes catiônicos (A), aniônicos (B), anfóteros (C) e não iônicos (D). A cauda corresponde à porção apolar e a cabeça à porção polar.



Fonte: Quím. nova esc. – São Paulo-SP, BR.

Há alguns relatos na literatura de estudos envolvendo o emprego de surfactante como agente descontaminante de borra de petróleo (Attallah, 2015; Hu, 2013; Awwad, 2015). Attallah (2015) estudaram a viabilidade do uso de surfactantes catiônicos e aniônicos como agentes extratores de rádio de rejeito de borras produzidos pela indústria do petróleo. Nesse trabalho, os autores avaliaram o processo de extração pelo método “batch”, variando a concentração dos surfactantes, o tempo de agitação e a temperatura. Observaram que a temperatura melhora a eficiência da extração e a mistura de surfactantes catiônicos e aniônicos produzem um efeito sinérgico na remoção do ^{226}Ra e do ^{228}Ra . Awwad (2015), em um capítulo de livro, também fornecem uma visão geral sobre diferentes abordagens do tratamento químico incluindo os surfactantes. Em Hu (2013), foi publicada uma revisão sobre a origem, as características e o impacto ambiental das borras de petróleo, bem como sobre métodos de tratamento visando a recuperação do óleo. Os autores afirmam que nenhum método específico pode ser considerado uma solução, já que cada um possui diferentes vantagens e limitações.

3.4 Técnicas de caracterização

3.4.1 Estudo termoanalítico da borra de petróleo

A análise térmica abrange um grupo de técnicas por meio das quais a propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto que a substância e/ou seu produto de reação é submetida a uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera específica (Giolito e Ionashiro, 1988; Wendlandt, 1986).

Dentre as propriedades físicas investigadas à partir da análise térmica encontram-se: temperatura, fluxo de calor, massa, dimensões, resistência mecânica e propriedades acústicas, ópticas, elétricas, magnéticas, etc. À vista disso, essa análise térmica é aplicada em diferentes tipos de materiais e nas mais diversas áreas. Porém, o uso de uma única técnica pode não fornecer informações suficientes para a completa caracterização dos materiais em estudo, exigindo constantemente a associação de duas ou mais ou ainda a utilização de outras técnicas físico-químicas e analíticas para auxiliar na interpretação dos resultados. Esta associação de técnicas é denominada estudo termoanalítico.

No presente trabalho, para a caracterização da borra de petróleo foram empregadas a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados obtidos por TGA e DSC foram associados também a Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

3.4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

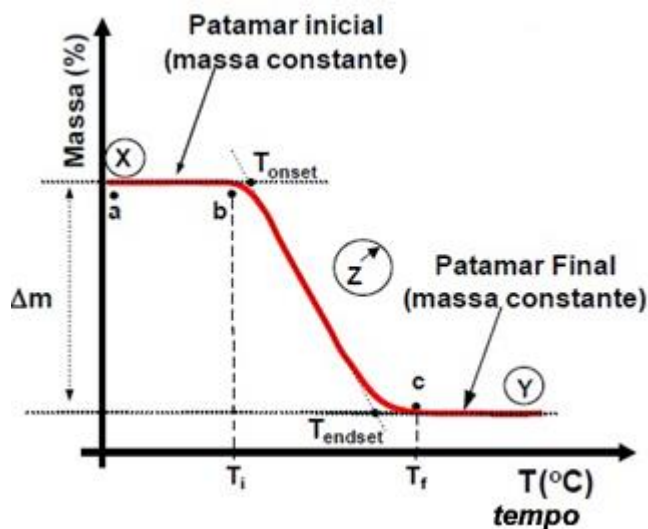
A análise termogravimétrica, TGA – do inglês “Thermal Gravimetric Analysis”, é uma técnica analítica que permite verificar a ocorrência de transformações físicas e químicas que acontecem de acordo com uma programação controlada de temperatura, utilizada para investigar o comportamento das amostras a partir da medida da variação de suas massas (perda ou ganho) (Giolito e Ionashiro, 1988; Wendlandt, 1986). Estas transformações incluem reações químicas que envolvam a eliminação de gases, reação da amostra com atmosfera (redução, oxidação, carbonatação), desidratação, sublimação, vaporização e adsorção/dessorção.

As medidas são realizadas numa termobalança (balança analítica de alta precisão associada a um forno), permitindo mudanças nas condições de aquecimento, atmosfera e massa de amostra.

A partir do registro da massa em função da temperatura ou tempo, obtém-se a curva

termogravimétrica ou curva TG. A Figura 7 ilustra uma curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica, que ocorre em uma única etapa.

Figura 7 - Curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica em uma única etapa.



Fonte: Matos, 2009 (ADAPTADO).

Nesse processo, observa-se entre a e b um patamar em que a massa mantém-se constante, indicando que a substância é termicamente estável neste intervalo de temperatura. No ponto b, em que a temperatura inicial é igual a T_{onset} , ocorre o início da liberação do volátil Z, com consequente perda de massa. No ponto c (T_{endset}) este processo é finalizado e o composto Y é completamente formado. As temperaturas, T_{onset} e T_{endset} , representam o início e o fim extrapolados do evento, respectivamente. A variação de massa entre o patamar inicial e final (Δm) indica o percentual estequiométrico de perda de massa ocorrido pela conversão de X em Y.

Para um melhor entendimento dos resultados, utiliza-se de um artifício matemático, que consiste na obtenção da derivada primeira da curva TG, a curva DTG. Quando o patamar da massa permanece constante na curva TG, considera-se que a derivada $\frac{dm}{dt}$ seja nula, enquanto seu ponto máximo ou ponto de inflexão da curva DTG indica a temperatura na qual a massa varia mais rapidamente (Matos, 2009).

As curvas TG, além de fornecerem o perfil de variação de massa em relação à temperatura, também podem ser utilizadas para a realização do estudo cinético da degradação térmica de materiais por meio de métodos isotérmicos (temperatura constante) ou dinâmicos [curvas obtidas em diferentes razões de aquecimento (β)]. Os parâmetros

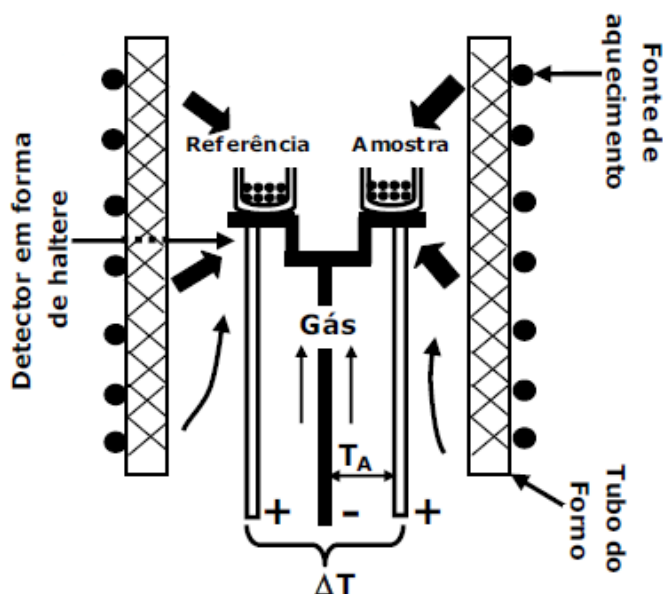
cinéticos fornecem informações a respeito da estabilidade térmica das substâncias analisadas, permitindo, em alguns casos, a previsão dos tempos de reação.

3.4.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material referência, em função da temperatura enquanto eles são submetidos a uma programação controlada de temperatura (Giolito e Ionashiro, 1988). De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e a com fluxo de calor.

A Figura 8 apresenta um esquema de uma célula DSC do tipo fluxo de calor. Neste tipo de DSC, amostra e referência são inseridas em cápsulas idênticas e posicionadas sob um sensor dentro do forno.

Figura 8 - Esquema de célula DSC do tipo fluxo de calor.



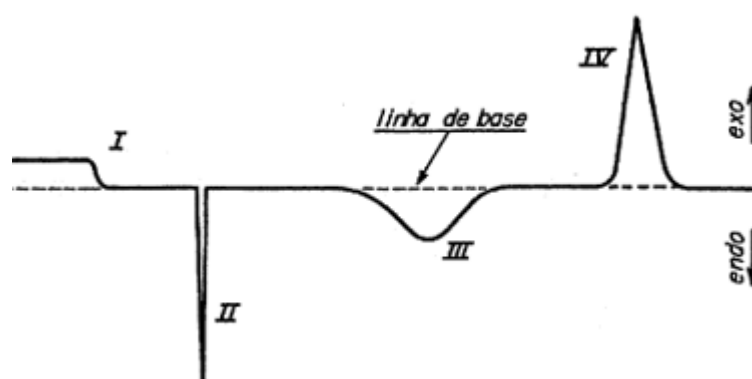
Fonte: Matos, 2009 (ADAPTADO).

A programação de temperatura quando determinada provoca a ocorrência de transformações físicas e químicas na amostra. Elas podem ser endotérmicas, tais como: fusão, vaporização, sublimação, desidratação etc., ou exotérmicas: cristalização, condensação e combustão. Dado que o material de referência tem natureza termicamente inerte ou estável, durante a ocorrência dessas transformações a diferença ($T_{amostra} -$

Treferência) será positiva ($\Delta T > 0$) para eventos exotérmicos e negativa ($\Delta T < 0$) para eventos endotérmicos. Com isso, a diferença de temperatura provoca um fluxo de calor da amostra para a referência no primeiro caso, e da referência para a amostra no segundo caso.

Na curva DSC, os eventos que ocorrem com variação de entalpia (transições de primeira ordem) são representados por picos ascendentes ou descendentes. Uma curva típica resultante de um experimento DSC para uma amostra genérica é representada na Figura 9. A forma desta curva pode ser afetada por fatores instrumentais e por características do material, assim como ocorre para as curvas TG, uma vez que se trata de técnicas de temperatura dinâmica.

Figura 9 - Curva genérica para um experimento DSC. I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico.



Fonte: Bernal, 2002.

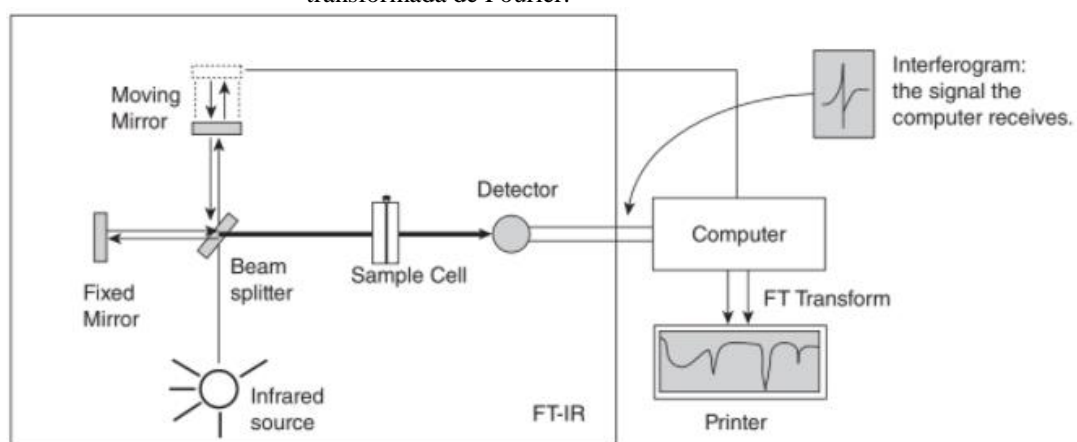
Para uma análise experimental qualitativa, a forma, posição e número de picos são indispensáveis, bem como a área sob os mesmos, portanto, torna-se fundamental conhecer como fatores externos podem afetar estas características para análise adequada dos resultados e sua reprodutibilidade.

3.4.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é um método interferométrico, em que a radiação é incidida sobre a amostra em todos os comprimentos de onda da faixa utilizada (geralmente $1/\lambda$ de 4000 a 400 cm^{-1}). A transformada é aplicada ao sinal obtido separando as frequências de absorção individuais do

interferograma e produzindo um espectro virtualmente idêntico ao obtido com um espectrômetro dispersivo, resultando no espectro infravermelho (Pavia, 2009). Diante disso, esse instrumento apresenta como vantagem a capacidade de adquirir um interferograma em menos de um segundo, além de coletar dezenas deles de uma mesma amostra e acumulá-los na memória de um computador. Portanto, quando uma transformada de Fourier é realizada na soma desses interferogramas acumulados, um espectro com uma melhor relação sinal-ruído é traçado (Pavia, 2009). A Figura 10 mostra um diagrama esquemático do FTIR.

Figura 10 – Diagrama esquemático de um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier.



Fonte: PAVIA, 2009.

Este espectro é geralmente expresso graficamente em porcentagem de transmitância (T) versus número de onda ($1/\lambda$, cm^{-1}). A presença de bandas em determinados comprimentos de onda indica a presença de grupos funcionais específicos (Pavia, 2009; Silverstein, 2005).

A região do espectro eletromagnético correspondente à radiação no infravermelho compreende comprimentos de onda (λ) entre 740 e 106 nm. As moléculas absorvem a radiação no infravermelho e são excitadas a um estado de energia mais elevado. Na maioria dos compostos covalentes, cada molécula absorve a radiação em frequências específicas, que correspondem às frequências vibracionais das ligações. Apenas as ligações com variação no momento de dipolo são capazes de absorver energia na região do infravermelho e esta variação deve ser ressonante, ou seja, deve ter uma mesma frequência da energia incidida, para que seja absorvida pela molécula (Pavia, 2009).

A frequência da radiação absorvida vai depender da massa relativa dos átomos, da força de ligação e da natureza da vibração. As vibrações moleculares podem ser do tipo

estiramento ou deformação angular. O primeiro ocorre quando os átomos se movimentam ao longo do eixo de ligação, alterando a distância interatômica, podendo ser simétrico ou assimétrico. Já o segundo são movimentações que alteram a posição dos átomos em relação ao eixo de simetria original, podendo ocorrer no plano ou fora dele.

Dada a natureza complexa da borra de petróleo em estudo (in natura e pré-tratada irradiada por micro-ondas), estes materiais não podem ser identificados apenas pelo espectro IR, mas é possível obter informações sobre suas composições ao longo das etapas de decomposição térmica, pela presença ou ausência de grupos funcionais característicos.

3.4.2 Difratometria de raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda é da ordem de 10⁻¹⁰ m, ou seja, da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas. A incidência dos raios X sobre a matéria provoca o espalhamento da radiação. Isto ocorre porque os elétrons dos átomos são excitados e emitem a radiação na mesma frequência dos raios incidentes, porém em todas as direções.

Cerca de 95% de todos os materiais sólidos são cristalinos. Nesse contexto, quando raios X gerados por uma determinada fonte interagem com esse material, mono ou polifásico, pode-se obter um padrão de difração. Cada substância (fase) cristalina produz um padrão de difração característico.

Nesta técnica é utilizada uma pequena quantidade de amostra contendo minúsculos cristais aleatoriamente orientados em relação ao feixe de raios X. A amostra razoavelmente homogênea, deve ser composta com partículas entre 2 a 5 μm de tamanho, de modo que ao ser acomodada num suporte, obtenha-se uma superfície lisa e plana para incidência do feixe de raios X. Para isso, espera-se que os cristais assumam orientações eventualmente distribuídas, a fim de que todos os planos de reflexão tenham igual representação durante a coleta do padrão de difração.

No caso de compostos cristalinos que possuam um arranjo de átomos periódico e definido, o espalhamento ocorre em direções preferenciais nas quais ocorre a interferência construtiva dos raios. Dessa forma, o espalhamento elástico dos raios X para um conjunto de planos cristalinos ocorre segundo a lei de Bragg (1):

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

Onde:

n = um número inteiro [a distância percorrida pelo feixe ($2d\sin\theta$) é um múltiplo inteiro do comprimento de onda para que ocorra interferência construtiva];

λ = comprimento de onda da radiação incidente;

d = distância interplanar (distância entre as camadas de átomo no cristal);

θ = ângulo entre os raios X incidentes e espalhados.

Relacionando o comprimento de onda da radiação incidente (monocromática) com o ângulo de difração, por meio da Lei de Bragg, é possível determinar um conjunto de espaçamentos d permitindo a identificação da estrutura cristalina (Smart e Moore, 2005; Cullity e Stock, 2001).

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é muito versátil e usada rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Além disso, a MEV permite a obtenção de imagens com aumentos que geralmente chegam a até 50.000 vezes e com resoluções de alguns nanômetros, dependendo do tipo de amostra e da instrumentação empregada. Uma das vantagens do microscópio eletrônico em relação ao ótico é a sua alta profundidade de foco, que permite obter informações sobre a topografia da amostra (Goldstein, 2003).

No microscópio eletrônico de varredura, um feixe de elétrons é incidido sobre a amostra, varrendo uma área controlada. Os elétrons interagem com a amostra e são detectados, sendo o sinal sincronizado com a varredura, obtendo uma imagem. O sistema é mantido a baixo ou alto vácuo.

O feixe de elétrons é gerado pelo aquecimento de um filamento de Tungstênio (W), ou de uma ponta manométrica de W (Field Emission Gun – FEG). Ele é então acelerado mediante a aplicação de uma tensão de aceleração (tipicamente entre 0,5 e 40 kV) que direciona os elétrons à amostra. Antes de atingi-la, o feixe é colimado por lentes eletromagnéticas, podendo chegar ao diâmetro de 0,4 nm (Liu, 2005).

Ao atingir a amostra, o feixe promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger, raios X característicos etc. Para a obtenção de imagens, habitualmente utiliza-se da detecção de elétrons secundários, que fornecem informações sobre o relevo da amostra (mais intensos nas bordas) e sobre os retroespalhados, que permitem verificar variações na composição (os condutores são mais brilhantes). Amostras não condutoras podem ser recobertas com uma camada de espessura nanométrica de metal para uma melhor interação com o feixe (Goldstein, 2003).

A MEV foi empregada na caracterização da borra de petróleo, pois permite verificar a ocorrência da estruturação pela visualização da morfologia desse material.

A microanálise por energia dispersiva (EDS - energy-dispersive spectroscopy) é uma técnica que se encontra correlacionada com a microscopia eletrônica de varredura, sendo muito utilizada para a determinação dos elementos presentes em volumes micrométricos. Devido a sua potencialidade e versatilidade de uso, atualmente a maioria dos microscópios eletrônicos de varredura possui acoplado um espectrômetro por energia dispersiva (Maliska, 2009).

Adicionalmente, é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Por meio da detecção dos raios-X característicos emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões com até 1 μm de diâmetro. Além do mais, os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de sua energia e mais comumente do baixo número atômico (baixa energia) para o mais elevado Z (alta energia). Normalmente são usados os picos de energia entre 0 e 10 keV, o que permite a observação das seguintes raias:

- raias K para o Be ($Z = 4$) até o Ga ($Z = 31$);
- raias L desde o Ca ($Z = 20$) até o Au ($Z = 79$);
- raias M para o Nb ($Z = 41$) até o mais alto número atômico.

Com isso, a partir das informações contidas no espectro de raios-X é possível obter informações qualitativas e quantitativas acerca da composição da amostra em escala microscópica e com limites de detecção dos elementos presentes na amostra distribuídos na superfície do material ao redor de 1% (Maliska, 2009).

3.5 Gerência de rejeitos radioativos

De acordo com o glossário de gerenciamento de rejeitos radioativos publicado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) de Norma CNEN-NE-6.02, rejeito radioativo é definido como “qualquer material resultante de atividades humanas, que contenha radionuclídeos em quantidades superiores aos limites de isenção especificados, e para o qual a reutilização é imprópria ou não prevista”.

No Brasil, a CNEN é o órgão responsável pelo recebimento, tratamento e armazenamento de rejeitos radioativos. Esses rejeitos têm origem em unidades que produzem o combustível nuclear, as usinas nucleares, e instalações que utilizam materiais radioativos como clínicas médicas, hospitais, indústrias, universidades, centros de pesquisa,

etc. (Fernandes, 2004).

Os rejeitos radioativos assim como os resíduos domésticos e industriais precisam ser caracterizados, tratados e armazenados adequadamente. Todas essas ações, dentre outras, fazem parte da gerência de rejeitos radioativos, definida como um “conjunto de atividades operacionais e administrativas realizadas para controlar os rejeitos radioativos, de modo a garantir a proteção à saúde do homem e do meio ambiente, no presente e no futuro, sem impor um ônus indevido às gerações futuras”. Na Figura 1111, é apresentado um fluxograma genérico das etapas principais da gerência de rejeitos radioativos.

Figura 11 - Etapas da gerência de rejeitos radioativos



Fonte: Autor da dissertação.

Na etapa de coleta e transporte está incorporado o acondicionamento dos rejeitos já segregados, identificados e colocados em embalagens apropriadas, para o transporte até a instalação de caracterização e tratamento.

Nesse local, por meio da caracterização primária, são coletadas todas as informações sobre as características físicas, químicas e radiológicas dos rejeitos. Após essa etapa, os

rejeitos radioativos que não atendem aos critérios de aceitação para a deposição final devem ser encaminhados para a etapa de tratamento, que consiste no conjunto de ações que visam a redução de volume, o acondicionamento e a imobilização física e química do rejeito, ou seja, “qualquer operação ou procedimento que modifique as características originais dos rejeitos, visando aumentar a segurança e minimizar os custos das etapas posteriores de sua gerência” (CNEN-NE-6.02). Se atenderem aos critérios de aceitação, os rejeitos tratados poderão ser encaminhados para o armazenamento temporário ou a deposição final. O armazenamento é o confinamento de material radioativo ou de rejeitos radioativos por um determinado período de tempo e a deposição é o confinamento em um repositório.

No Brasil, como ainda não há definição quanto à destinação final, as borras e incrustações de petróleo geradas pelas empresas exploradoras de petróleo são armazenadas em depósitos iniciais.

3.5.1 Regulamentação brasileira

A CNEN é responsável, entre outras atribuições, pelo recebimento e descarte de resíduos radioativos, bem como pela emissão de regulamentos e normas de segurança para o tratamento e disposição de resíduos radioativos.

O limite de isenção especificado para os principais radionuclídeos nos rejeitos da indústria de petróleo (^{226}Ra e ^{210}Pb), que agora é igual ao nível de dispensa, é de 10 Bq/g ou 10 kBq e de 100 kBq para o ^{228}Ra de atividade total, sendo aplicável a quantidade não superior a uma tonelada (CNEN-PR-3.01-001). Para resíduos com mais de 1.000 kg, o limite é aplicado apenas a concentração, que deve ser inferior a 1 Bq/g.

Os rejeitos com concentração de atividade acima de 1 Bq/g de ^{226}Ra e ^{228}Ra devem ser classificados nas categorias de um a três, de acordo com o regulamento CNEN-NN-8.01, que classifica os rejeitos gerados pela indústria de petróleo como rejeitos radioativos na categoria 2.2. Os limites de concentração de atividade que serão considerados para a liberação de materiais em grandes quantidades são 1 Bq/g de ^{226}Ra e 1 Bq/g de ^{228}Ra , de acordo com os limites recomendados pela série de normas de segurança (CNEN-PR-3.01-001).

Como mencionado acima, a CNEN é responsável pelo destino final de rejeitos radioativos. É encarregada pelo projeto, construção e operação do repositório de rejeitos radioativos, que é uma instalação para o armazenamento final desses rejeitos, além disso, por licenciar e inspecionar as instalações de armazenamento inicial e intermediário de

rejeitos, assim como as instalações de deposição final (Lei 10.308, de 2001). No entanto, atualmente os rejeitos das plataformas de produção de petróleo são armazenados em depósitos licenciados e permanecerão nesses locais até que haja definição do destino final.

A Lei 10.308 estabelece requisitos gerais para a destinação final de rejeitos radioativos, incluindo licenciamento, financiamento, responsabilidades e garantias para armazenamento e descarte. A lei federal proíbe o descarte de rejeitos radioativos de qualquer tipo nas ilhas oceânicas, na plataforma continental e nas águas territoriais brasileiras.

No Brasil, a Lei 12.305/45 proíbe a liberação de rejeitos não radioativos em geral ao ar livre e, de acordo com essa lei, a importação de resíduos sólidos perigosos e rejeitos, cujas características causem dano ao meio ambiente, à saúde pública e animal e à sanidade vegetal, ainda que para tratamento, reforma, reuso, reutilização ou recuperação, são proibidas. Os aterros industriais ou sanitários licenciados são locais autorizados para descarte de material radioativo com concentração abaixo dos níveis de dispensa.

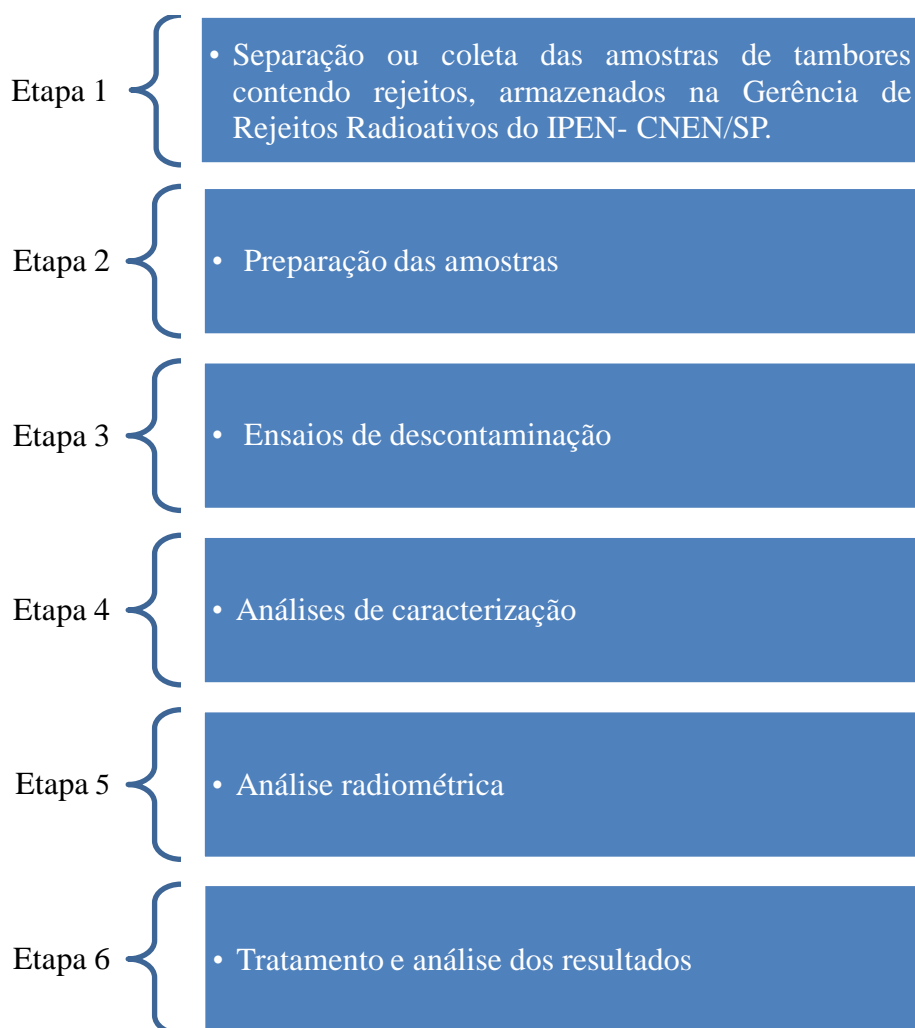
Com base nas políticas atuais inferidas da CNEN, duas opções são estabelecidas para o armazenamento de rejeitos radioativos da indústria de petróleo e gás: o armazenamento próximo à superfície de rejeitos com radionuclídeos emissores alfa de vida longa, em concentração abaixo de 3.700 kBq/kg e o armazenamento em profundidade, com a profundidade a ser determinada de acordo com a análise de segurança, para rejeitos com radionuclídeos emissores alfa de longa duração em concentração acima de 3.700 kBq/kg (Fernandes, 2004). No entanto, os critérios formais de eliminação ainda não foram estabelecidos (Lei 10.308, de 2001). Com isso, tem-se buscado opções para o gerenciamento completo dos rejeitos de petróleo e gás NORM, ou seja, de sua origem à sua deposição, uma vez que os efeitos negativos de segurança, proteção e economia de um gerenciamento não efetivo não são de forma alguma negligenciáveis.

Portanto, é imprescindível o desenvolvimento de diretrizes nacionais para o armazenamento permanente de rejeitos NORM, a fim de garantir a segurança e viabilidade a longo prazo das atividades de geração de petróleo e gás. O estabelecimento desses protocolos leva ao desenvolvimento de um entendimento comum entre as autoridades reguladoras e os responsáveis pela exploração e produção da indústria de petróleo e gás e, portanto, um processo eficaz e seguro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental foi dividida em seis etapas, conforme apresentado na Figura 1212.

Figura 12 - Sequência de atividades para execução do trabalho.



A Etapa 3 foi ainda dividida em:

1. Uso de surfactante para descontaminar borras pré-tratadas com micro-ondas;
2. Uso de água quente e em temperatura ambiente para descontaminar borras *in natura*;
3. Uso de surfactante para descontaminar borras *in natura*.

O material de estudo – a borra oleosa – proveniente da sedimentação nos fundos de tanque de armazenamento de petróleo de uma FPSO (Floating Production Storage and Off-loading) foi cedido pela Shell Brasil Petróleo do Estado do Rio de Janeiro, em cinco tambores de 200L.

Todos os rejeitos radioativos gerados neste trabalho foram gerenciados de acordo com os procedimentos estabelecidos na SEGRR.

4.1 Reagentes

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada ou com água ultrapura (MilliporeMilli-Q[®]). Nos experimentos de descontaminação com surfactantes foram utilizadas soluções preparadas com Triton X100 P.A. (Synth).

4.2 Métodos

Considerando que o uso de surfactante no tratamento de borra de petróleo radioativa brasileira nunca foi investigado, especialmente pré-tratado com irradiação de micro-ondas, consideramos agora uma abordagem detalhada de caracterização e análise baseada na remoção de isótopos de rádio deste rejeito à partir de uma amostra proveniente de um processo de pré-tratamento com irradiação de micro-ondas e, outra, *in natura*.

4.2.1 Amostras pré-tratadas com micro-ondas

Os ensaios de descontaminação com surfactante foram realizados com amostras previamente tratadas por micro-ondas. Esse processo fez parte de um projeto realizado no IPEN em parceria com a Alliance Serviços e Equipamentos Ltda. em que as micro-ondas foram avaliadas como método de secagem da borra. Para isso, o IPEN recebeu cinco tambores contendo borra de petróleo, provenientes da Shell Brasil. Embora as taxas de doses fossem baixas (2,5 a 3,5 $\mu\text{Sv/h}$), elas foram armazenadas em local com forração de piso e controle de acesso para minimizar a possibilidade de contaminação da área. As borras de cada tambor foram homogeneizadas e, em seguida, retiradas amostras que foram pesadas em uma balança semi-analítica e transferidas para um erlenmeyer de vidro. O erlenmeyer foi colocado dentro do forno de micro-ondas e acoplado a um condensador. Na saída do condensador, foi conectado outro erlenmeyer para coleta do destilado e, a este, um outro

contendo água, para lavagem dos gases. Durante o processamento, a temperatura do vapor e do condensado e o nível de vácuo foram monitorados. O forno de micro-ondas foi operado na potência de 900W.

Após a secagem, as amostras foram pesadas e porções de sólido seco e condensado foram extraídas, transferidas para frascos herméticos de contagem de raios gama, com capacidade de 1L e tampa rosqueada e mantidas em repouso por 38 dias para que o ^{222}Rn entrasse em equilíbrio com o ^{226}Ra . Na Tabela 2 são apresentados os principais radionuclídeos encontrados e os valores médios de atividade observados.

Tabela 2 - Principais radionuclídeos encontrados na borra de petróleo e suas respectivas atividades

Radionuclídeo	Atividade sem tratamento (Bq)	Atividade após tratamento (Bq)
^{226}Ra	1976±719	2083±694
^{228}Ra	874±295	909±285
^{210}Pb	70±16	54±11

Fonte: Relatório Alliance/ IPEN – SEGRR

Como pode ser observado na Tabela 2, o ^{226}Ra e ^{228}Ra são os radionuclídeos com as maiores atividades. O rádio é incorporado às incrustações e borras de petróleo ao precipitar com sais de bário, estrôncio e cálcio. De acordo com Marumo (2018) esses resultados são compatíveis com os encontrados na literatura para borras de petróleo.

4.2.2 Amostras *in natura*

No Serviço de Gerência de Rejeitos Radioativos, SEGRR, do IPEN, haviam 5 (cinco) tambores com borra armazenados. Para a realização dos ensaios de descontaminação, amostras desses tambores foram coletadas, misturadas e homogeneizadas de acordo com a norma da ABNT – NBR – 10007 (2004). Com esse procedimento, obteve-se uma única amostra representativa, aqui denominada de “*in natura*”.

A amostra *in natura* foi mantida em um frasco de polietileno fechado e sob refrigeração, de modo a preservar suas características físico-químicas.

4.2.3 Ensaios de descontaminação da borra.

Na literatura podem ser encontrados trabalhos de descontaminação de borras com surfactantes nos quais foram empregadas soluções com concentrações variadas, com um

mínimo de 0,5%. Neste trabalho, antes de ser definida a faixa de concentração, foram realizados ensaios exploratórios para verificar a miscibilidade das borras quando postas em contato com as soluções de surfactante. Para a borra pré-tratada com micro-ondas, a concentração mínima foi de 2,5% e para a borra *in natura*, 0,5%. Desta forma, foram adotadas como faixas de estudo, as concentrações de 2,5, 5 e 7,5% (pré-tratada) e de 0,5, 1, 2,5 e 5% (*in natura*). Os tempos de contato para ambas as situações foram 30 e 60 min. Variou-se a temperatura (25, 45 e 60°C) somente para a borra *in natura*, pois, no caso da borra pré-tratada, foi verificada nos próprios experimentos, alta eficiência de descontaminação em temperatura ambiente.

A água foi testada como descontaminante, porque a borra oleosa é composta por sedimentos arenosos que podem conter radionuclídeos. Haveria possibilidade de remoção desses radionuclídeos, pois esses sedimentos arenosos poderiam ser lavados com a água, ao contrário da parte orgânica presente na borra. Para isso, foram realizados ensaios variando-se a temperatura (25°C e 60°C) e o tempo de contato (30 e 60 min).

No caso das borras pré-tratadas, foram empregados 25g de borra que foram transferidas para um recipiente de polietileno com tampa de 200 mL de capacidade, e postas em contato com 100 mL de água ou solução de surfactante. As amostras foram mantidas sob agitação numa Incubadora Orbital Shaker (BIOTHEC, modelo BT400), de acordo com o tempo e temperatura já descritos. Após a agitação, a fase líquida foi separada da sólida numa centrífuga FANEM (Excelsa II, mod. 206 BL). A concentração de atividade do ^{226}Ra e ^{228}Ra nos líquidos foi determinada em dois espectrômetros gama Canberra, ambos com detetor de germânio hiperpuro, sendo um de modelo GX2518 (borra irradiada) e outro, portátil, modelo Falcon 5000. Todos os ensaios de descontaminação foram realizados em duplicata.

A porcentagem de remoção de ^{226}Ra e ^{228}Ra foi calculada com base nas atividades antes e após o tratamento, usando-se a expressão (2):

$$R\% = \frac{A_i - MAf}{A_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

R = Porcentagem de remoção da borra

A_i = Atividade inicial

MAf = Média aritmética das medições de atividade realizadas em duplicata

Cada amostra foi contada duas vezes e os resultados médios foram utilizados. Além disso, para todos os ensaios radiométricos, os desvios padrão calculados na seção de resultados não excederam $\pm 7\%$.

4.3 Caracterização da borra

4.3.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

As condições experimentais utilizadas no MEV (modelo: FESEM JEOL JSM-7401F) foram as seguintes:

- Canhão de emissão de campo
- Tensão de aceleração: 30,0 kV a 0,1 kV
- Resolução: 1,0 nm (15 kV) ; 1,5 nm (1 kV)
- Magnificação máxima: $\times 1.000.000$

As análises foram realizadas no Centro Analítico de Instrumentação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

4.3.2 Análise térmica (TGA)

Nesse processo, foi garantida a estabilidade do equipamento e a repetitividade dos resultados. O equipamento, marca Mettler Toledo, modelo 851, foi operado nas seguintes condições:

- Injeção do gás de arraste, ar sintético, com vazão de 80 mL min⁻¹;
- Aquecimento do forno: 25 até 900°C;
- Taxa de aquecimento: 20°C min⁻¹;
- Material do cadinho: platina de 150 μ L com tampa furada;
- Massa da amostra: entre 10 e 20 mg.

As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo (CTMSP), localizado na Universidade de São Paulo (USP), com todas as razões de aquecimento para a parte sólida da borra oleosa, sem a presença de catalisador.

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

As análises FTIR foram conduzidas com o espectrômetro modelo Nicolet 4700 nas

seguintes condições:

- 40 varreduras
- Resolução: 4 cm^{-1}
- Região: $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$

As análises foram realizadas no Laboratório de Polímeros e Compósitos do Centro Tecnológico da Marinha de São Paulo (CTMSP), localizado na Universidade de São Paulo.

4.3.4 Difração de raios X (DRX)

As análises de raios X foram conduzidas com o equipamento Bruker D8 Advance equipado com tubo de cobre nas condições:

- Detector: de cintilação;
- Intervalo: 2θ de 12 a 80 graus, com 3 segundos por passo de 0,04 graus.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análises por Raio X do Centro do Combustível Nuclear (CCN), localizado no IPEN/USP.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da borra oleosa.

5.1.1 Umidade

As quantidades de água medidas na borra de petróleo irradiadas e *in natura* foram iguais a 5 e 70%, respectivamente. O baixo valor observado na amostra irradiada é justificado pela evaporação da água provocada pelo aquecimento durante o processo de irradiação com as micro-ondas.

5.1.2 Densidade

A densidade aparente da borra irradiada e *in natura* foram aproximadamente iguais a 0,89 e 0,95 g/cm³, respectivamente.

5.1.3 Microestrutura

A análise da microestrutura das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou, numa ampliação de 10.000 vezes, apresentadas na Figura 7 e na Figura 8, que os materiais são constituídos por partículas muito fragmentadas e irregulares, tanto em tamanho quanto em aspecto morfológico (superfície), apresentando material mais compactado, estando de acordo com o observado por Guimarães (2016).

Figura 7 - Borra irradiada tratada com surfactante obtida por MEV (aumento de 10.000 vezes).

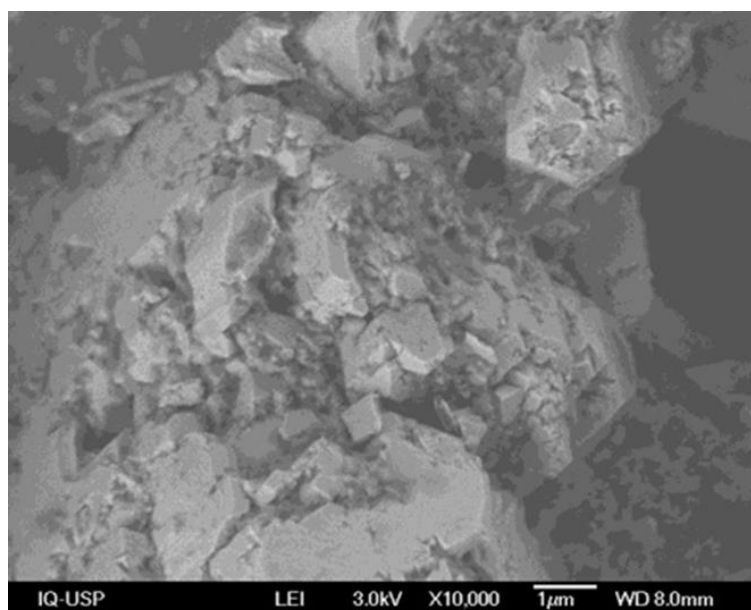
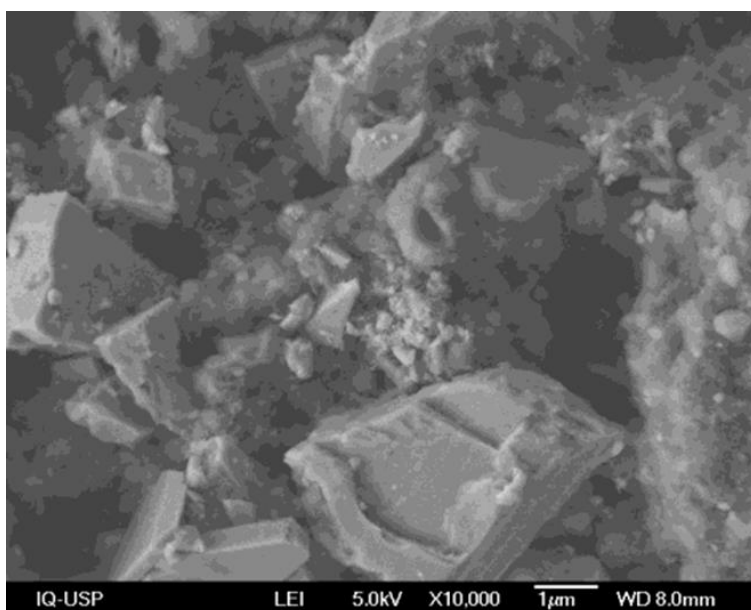


Figura 8 - Borra *in natura* obtida por MEV (aumento de 10.000 vezes)



Na Figura 9 e na Figura 10, é possível identificar metais e não-metais, com uma maior concentração de hidrocarbonetos presente na borra, por serem elementos intrinsecamente ligados ao petróleo.

Figura 9 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem de saída dos elementos presentes na borra irradiada tratada com micro-ondas.

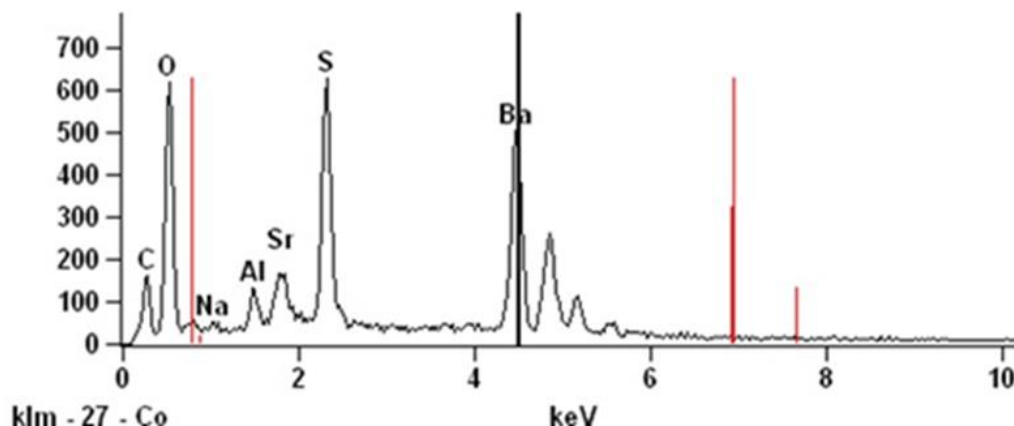
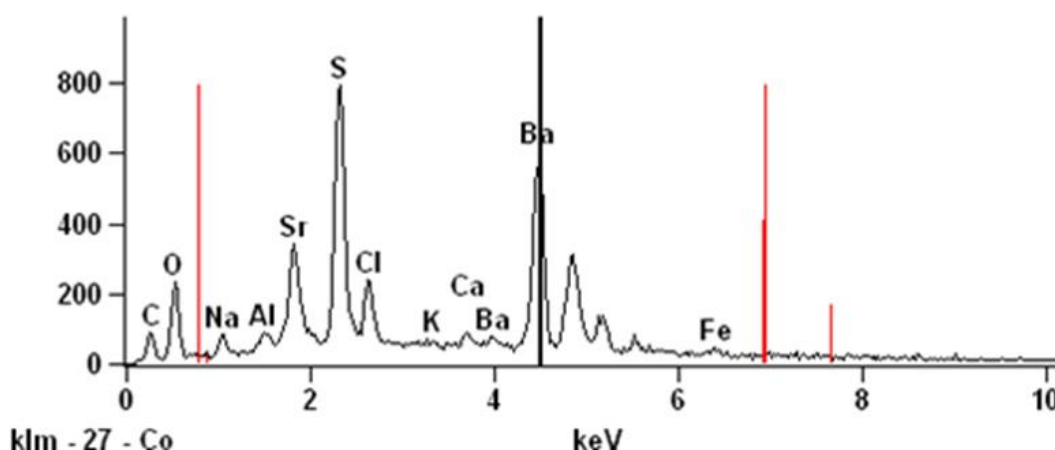


Figura 10 - Espectro por energia dispersiva mostrando a ordem de saída dos elementos presentes na borra *in natura*.



Na Tabela 3, pode-se observar que mesmo os materiais que apresentam filamentos não uniformes e irregulares, ao serem tratados com surfactante, apresentaram partículas mais compactadas. A análise de EDS indicou a presença dos metais: sódio, potássio, alumínio, cálcio, ferro e bário; e não-metais: carbono, oxigênio, estrôncio, enxofre e cloro. A mesma tabela mostra o percentual de cada elemento determinado pela técnica. Considera-se que acima de 10% em peso um elemento esteja presente em grande quantidade, entre 1 e 10% em pequena quantidade e menor que 1% sejam apenas traços. Pode-se observar ainda, que a quantidade de carbono diminuiu e a de estrôncio e bário aumentaram na amostra irradiada, provavelmente pela quebra e volatilização dos compostos orgânicos, no caso do carbono, e perda de água e consequente concentração, no caso do estrôncio e bário.

Tabela 3 - Análise por EDS das borras irradiada e *in natura* em % de amostra.

Elemento	Amostra	
	Irradiada (%)	In natura (%)
Na	-	3,52
Al	0,53	0,32
Sr	1,39	0,44
K	-	0,46
S	6,95	2,62
Cl	-	1,87
Ca	0,18	0,23
Fe	-	2,10
Ba	5,35	2,12

5.1.4 Difração de raios X

A análise mineralógica por difração de raios X aplicada às amostras de borra oleosa de petróleo foi utilizada para identificar a estrutura cristalina e determinar o tamanho de suas partículas. Com isso, a DRX revelou a presença de apenas um mineral. A amostra de borra irradiada por micro-ondas, assim como de borra *in natura*, apresentaram apenas uma fase cristalina e os picos mais pronunciados referem-se ao composto barita – estrôncio (sulfato de bário e estrôncio), que mostrou maior incidência em ambas as amostras analisadas. Isso evidencia a presença de incrustação na borra, formada pela precipitação do bário e estrôncio com a água de injeção rica em sulfato.

Nas Figura 11 e Figura 12, são obtidos difratogramas que identificam os principais picos de referência da barita - Sr, assim como a intensidade pelo ângulo 2θ para as amostras de borra *in natura* e borra irradiada por micro-ondas.

Figura 11 – Difratograma de intensidade pelo ângulo 2θ para representação dos picos de referência da borra *in natura*.

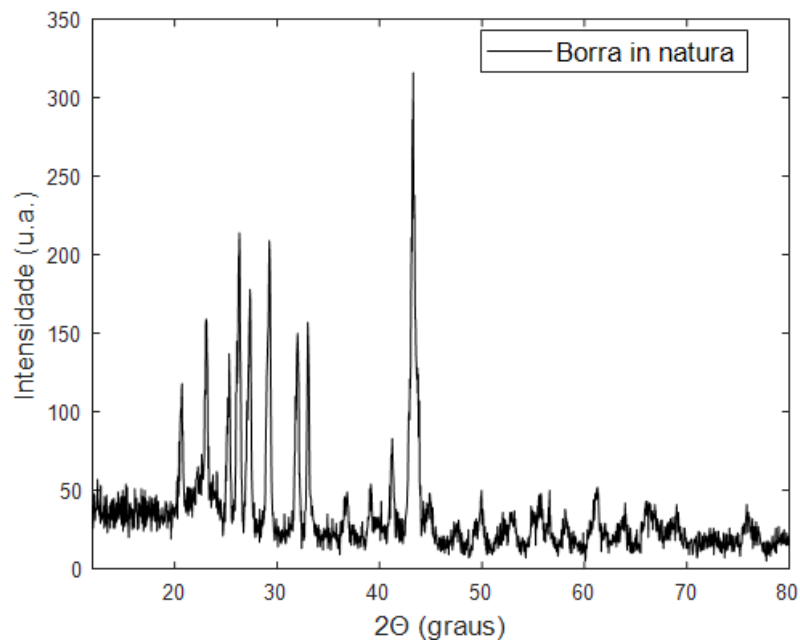
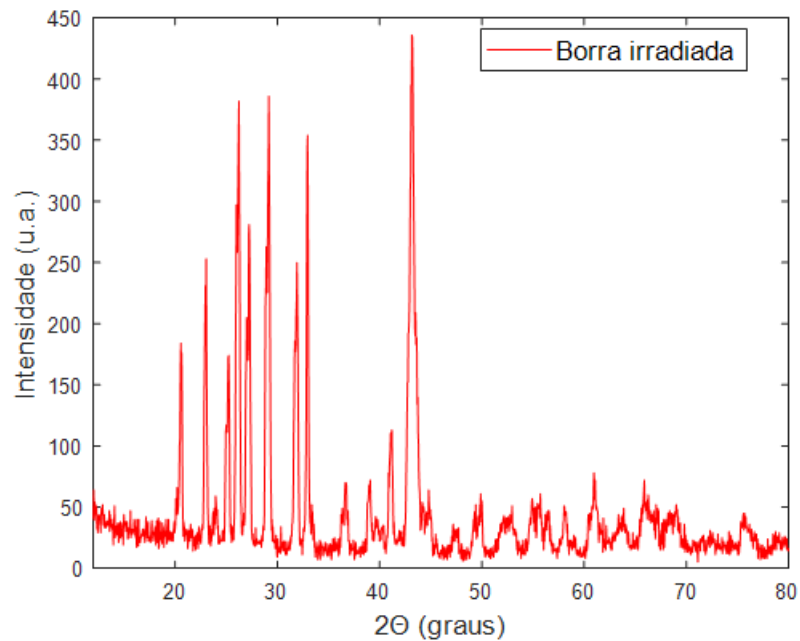


Figura 12 - Difratograma de intensidade pelo ângulo 2θ para representação dos picos de referência da borra irradiada.



5.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA em atmosfera oxidante foram realizadas para observar o perfil de decomposição das amostras e avaliar a quantidade de resíduos formados, assim como a variação de perda de massa para três faixas de temperatura. As amostras analisadas não

apresentaram perfis térmicos semelhantes. Na Figura 13 e na Figura 14 é possível observar os resultados obtidos nas análises de TGA para as borras. A partir dos espectros obtidos, pode-se notar que a amostra de borra *in natura* teve sua primeira perda de massa entre 180 - 405°C, devido à decomposição e volatilização de estruturas orgânicas menos complexas. A segunda perda de massa ocorreu entre 400 – 900°C e isso pode ser atribuído à decomposição de estruturas orgânicas mais complexas (Zhao, 1998).

A borra irradiada possui bastante material inorgânico em sua composição, uma vez que apresentou baixa decomposição em atmosfera oxidante (até 900°C). A amostra apresentou um perfil distinto, com apenas duas etapas de degradação, sendo elas: desidratação (25 – 170°C) e decomposição (4,95%).

Figura 13 – Termograma obtido por TGA da borra *in natura*.

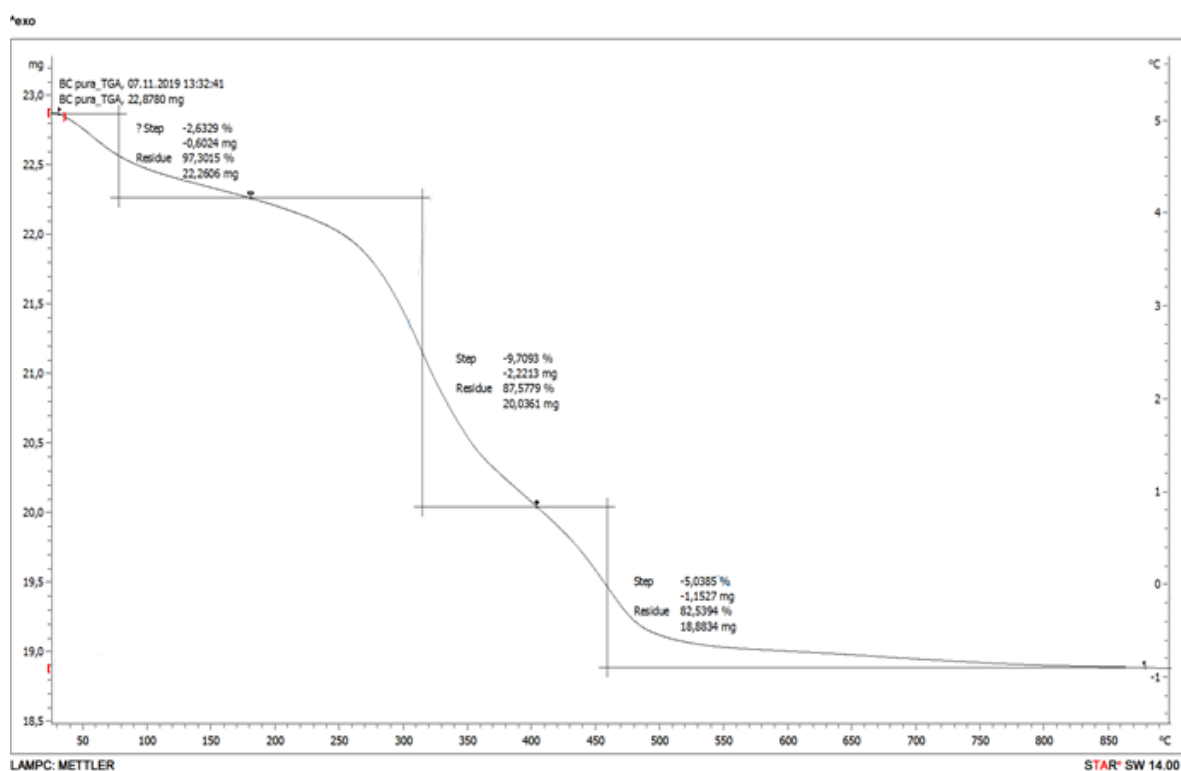
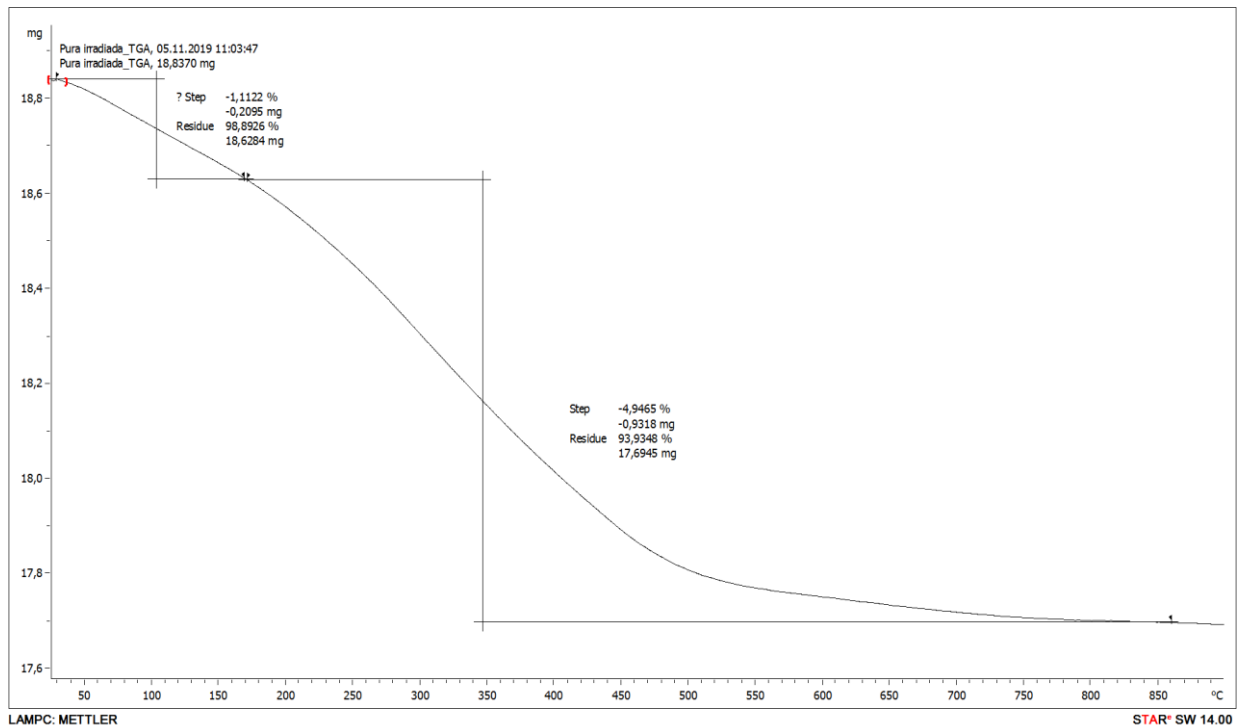
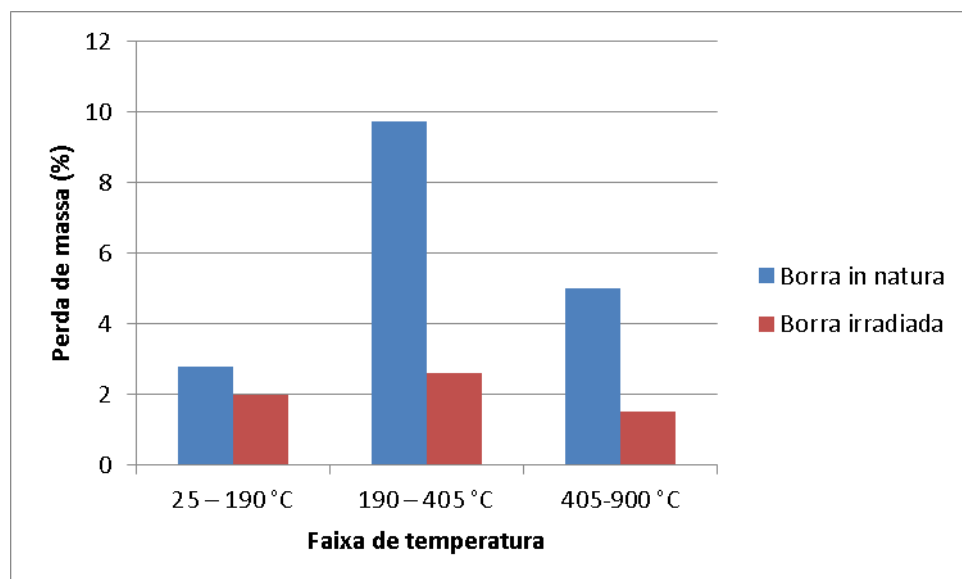


Figura 14 - Espectro obtido por TGA da borra irradiada por micro-ondas.



Na Figura 15 são apresentados os teores de material inorgânico encontrados nas amostras após análise de TGA. Pode-se observar que a amostra irradiada apresentou uma variação em torno de 2% da massa, nas três faixas de temperatura analisadas. Esse resultado era esperado, pois as amostras sofreram decomposição durante a irradiação com micro-ondas. Já a amostra *in natura* apresentou maior perda de massa, tendo sido observadas as maiores perdas nas faixas mais altas de temperatura, que podem ser atribuída à combustão dos hidrocarbonetos.

Figura 15 - Teores de material inorgânico encontrados nas amostras após análise de TGA.

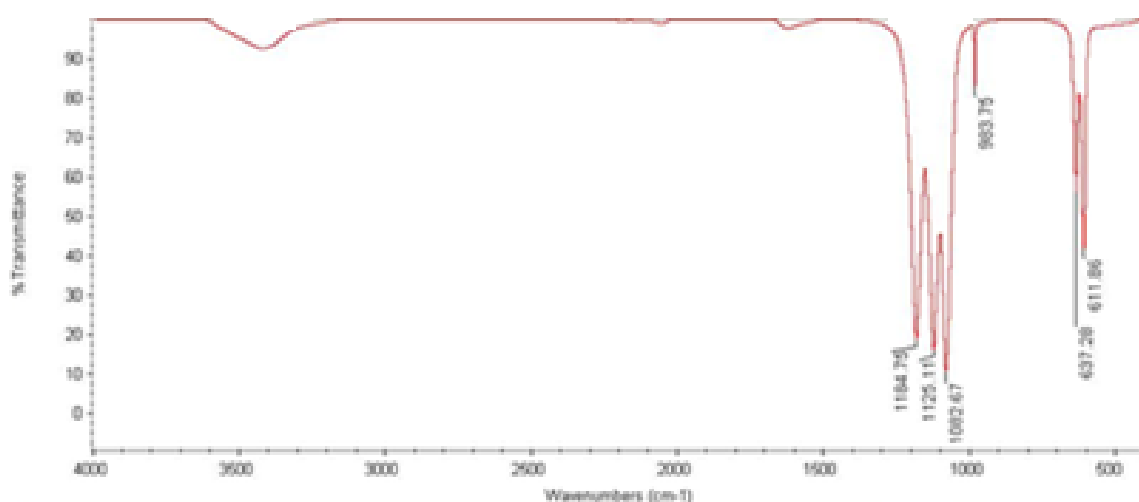


5.1.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR é uma técnica útil para caracterizar compostos orgânicos e alguns inorgânicos. Os espectros obtidos para todas as amostras apresentaram, basicamente, as mesmas bandas de absorção: 3440 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} , 1184 cm^{-1} , 1125 cm^{-1} , 1082 cm^{-1} , 983 cm^{-1} , 637 cm^{-1} e 611 cm^{-1} . De acordo com Ramaswamy (2010), as bandas em 3440 e 1629 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento e deformação de água adsorvida. As bandas encontradas em 1083 , 1125 e 1185 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento enxofre-oxigênio (S-O) de sulfatos inorgânicos e, por fim, as bandas centradas em 637 e 611 cm^{-1} podem ser referidas à deformação angular fora do plano de flexão do grupo SO_4^{2-} (Figura 16).

Tendo em vista isto, pode-se dizer que esses picos evidenciam a presença de sulfato de bário na borra oleosa.

Figura 16 - Espectro obtido por FTIR para o sulfato de bário.



5.1.7 Ensaios de descontaminação da borra

Os ensaios de descontaminação com a borra pré-tratada foram realizados variando-se a concentração do surfactante (2,5, 5 e 7,5%) e o tempo de contato (30 e 60 min). Os resultados podem ser observados na Figura 17 e na Figura 18, em que foram representadas as atividades finais de Ra-226 e Ra-228 nas soluções empregadas e pode-se constatar que não houve diferença significativa entre as soluções com 5 e 7,5% de surfactante e que essas atividades mais altas não contribuíram de forma a aumentar a remoção do Ra-226 e Ra-228 da borra. As atividades iniciais de Ra-226 e Ra-228 determinadas nas amostras foram 2720 e 1159 Bq, respectivamente. Com base nesses valores, pode-se observar que a solução de

2,5% foi a mais eficiente nesse processo, tendo removido cerca de 94% de ambos os radionuclídeos. Já no caso das soluções de 5 e 7,5% observou-se remoção de cerca de 84% (Figura 19 e Figura 20). O tempo de contato pode afetar os resultados em concentrações maiores ou menores do que aquelas que foram testadas, mas é possível que faça diferença no processo de descontaminação um tempo de contato menor que 30 minutos.

Figura 17 – Atividade final de Ra-226 nas soluções de surfactante empregadas na descontaminação da borra irradiada com micro-ondas

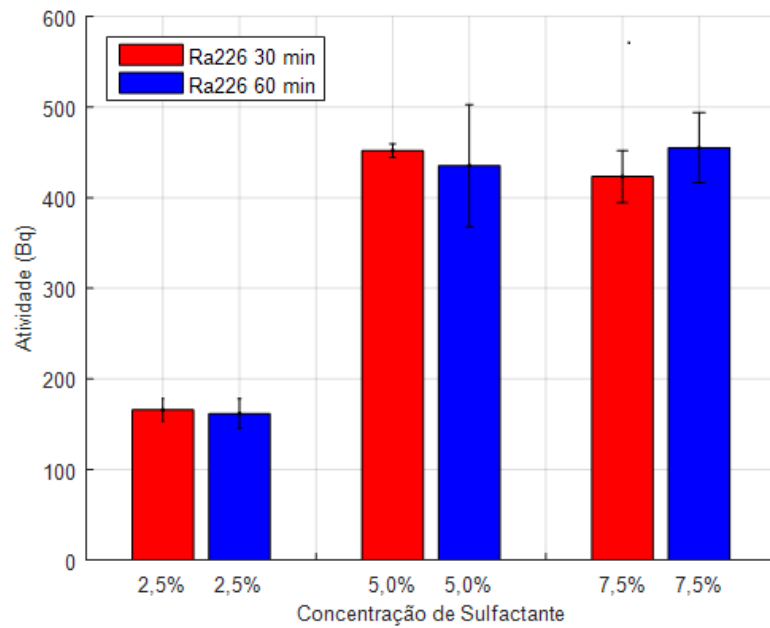


Figura 18 - Atividade final de Ra-228 nas soluções de surfactante empregadas na descontaminação da borra irradiada com micro-ondas

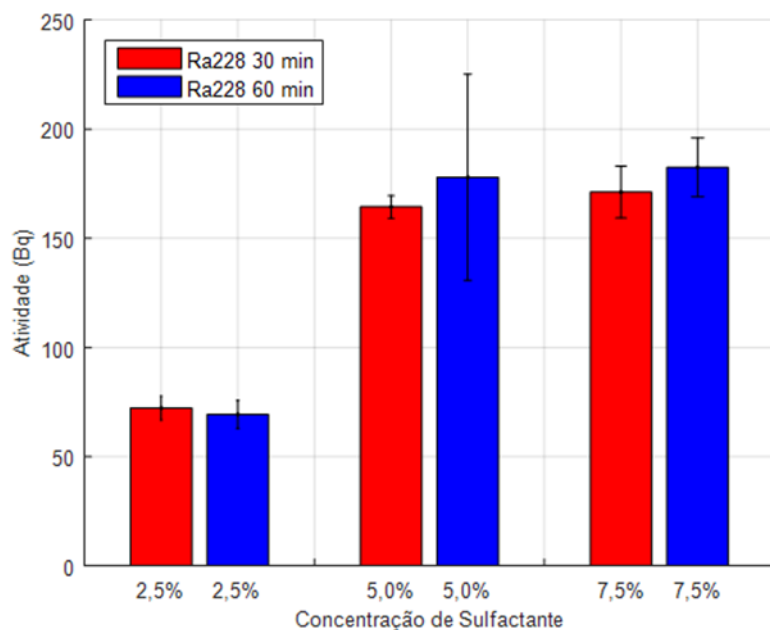


Figura 19 – Percentual de remoção de Ra-226 com surfactante da borra irradiada

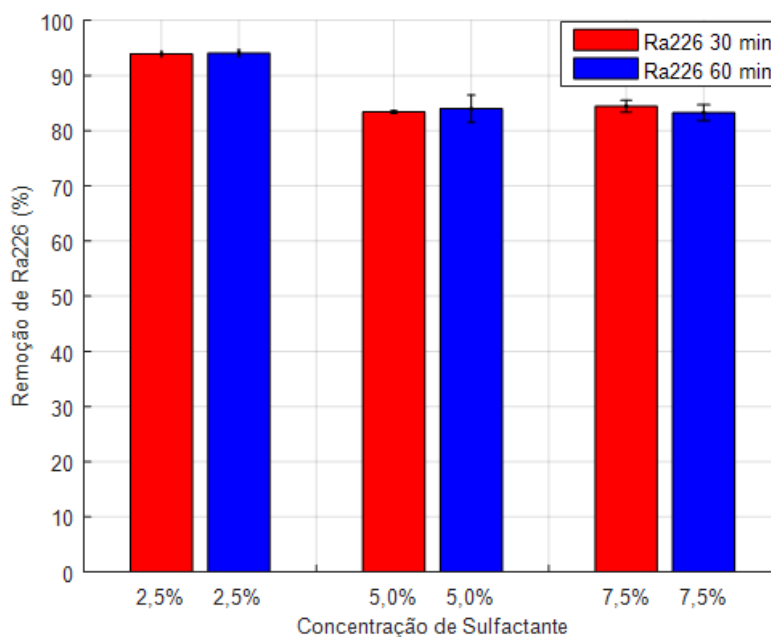
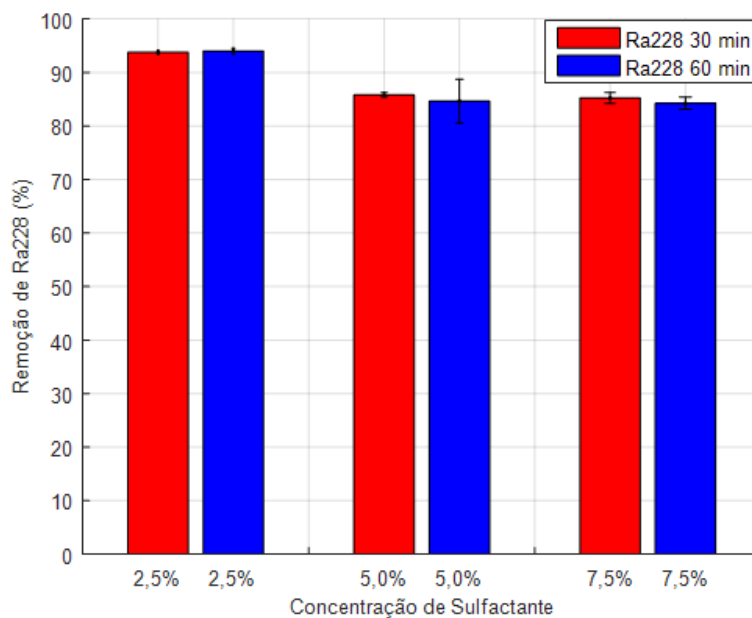


Figura 20 - Percentual de remoção de Ra-228 com surfactante da borra irradiada



A água, também testada como descontaminante na borra *in natura*, não promoveu uma descontaminação satisfatória da borra. Os ensaios feitos variando-se a temperatura (25°C e 60°C) e o tempo de contato (30 e 60 min) forneceram valores de atividades de Ra-226 e Ra-228 ligeiramente superiores aos níveis ambientais, indicando uma remoção inferior a 5 %.

Os ensaios de descontaminação com a borra *in natura* foram realizados variando-se a concentração do surfactante (0,5, 1, 2,5 e 5%), o tempo de contato (30 e 60 min) e a temperatura (25, 45 e 60 °C). Os resultados podem ser visualizados na Figura 21 e na Figura 22, que mostram a atividade final de Ra-226 e Ra-228 nas soluções empregadas. Pode-se observar que não houve diferença significativa nas atividades das soluções, ou seja, tanto a variação da concentração quanto o tempo de contato não influenciaram no processo de descontaminação. Em todos os casos, a atividade final ficou entre 40-50 Bq. Tendo como base atividades iniciais de Ra-226 (102 Bq) e Ra-228 (74 Bq), obteve-se percentuais de remoção entre 50-60% para o Ra-226 e 35-45% para o Ra-228, como pode ser observado na Figura 23 e na Figura 24.

Figura 21 - Atividade final de Ra-226 nas soluções de surfactante empregadas na descontaminação da borra *in natura*

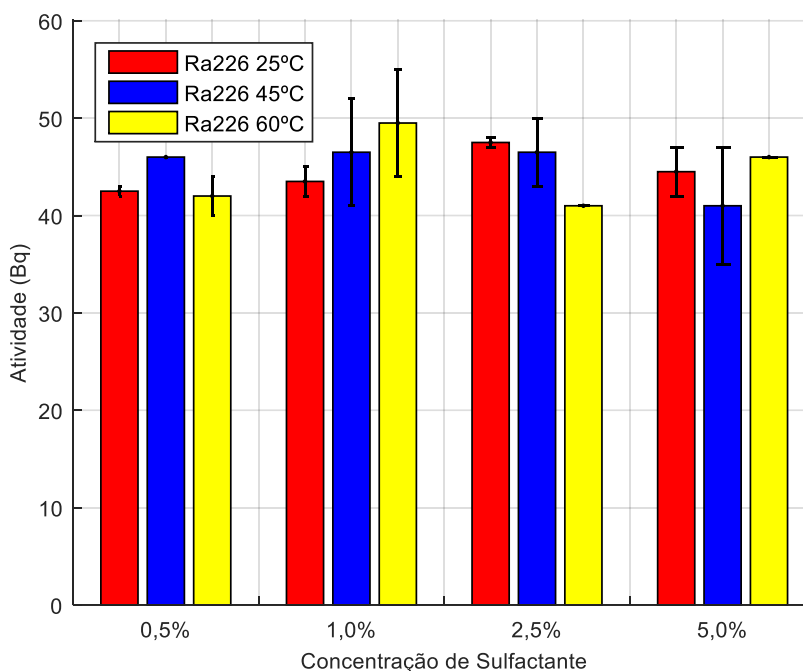


Figura 22 - Atividade final de Ra-228 nas soluções de surfactante empregadas na descontaminação da borra *in natura*

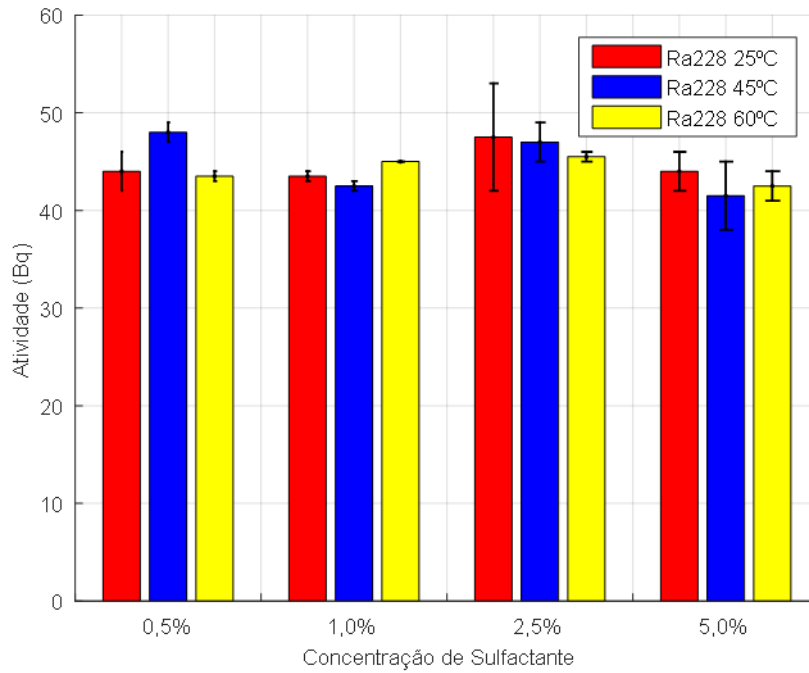


Figura 23 - Percentual de remoção de Ra-228 com surfactante da borra *in natura*

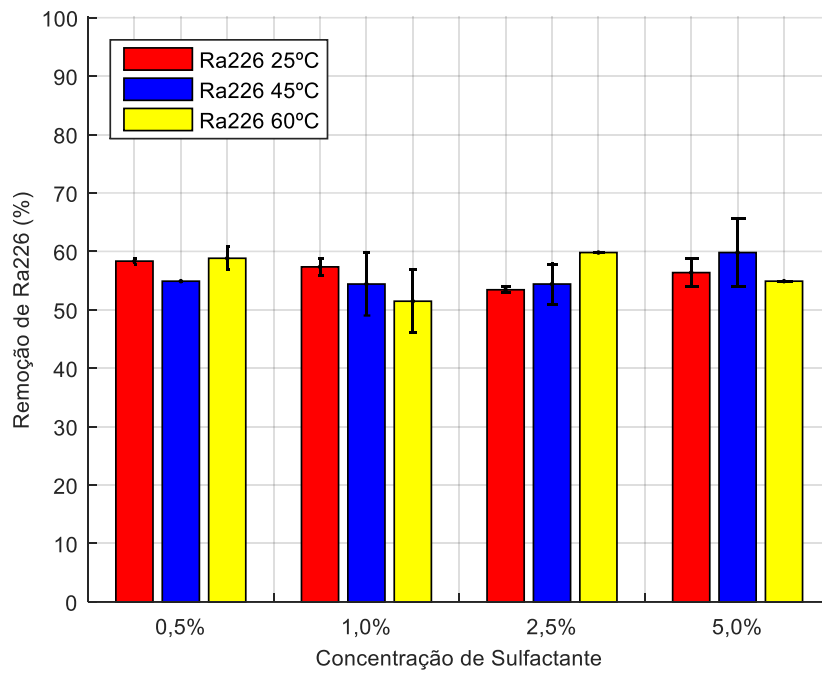
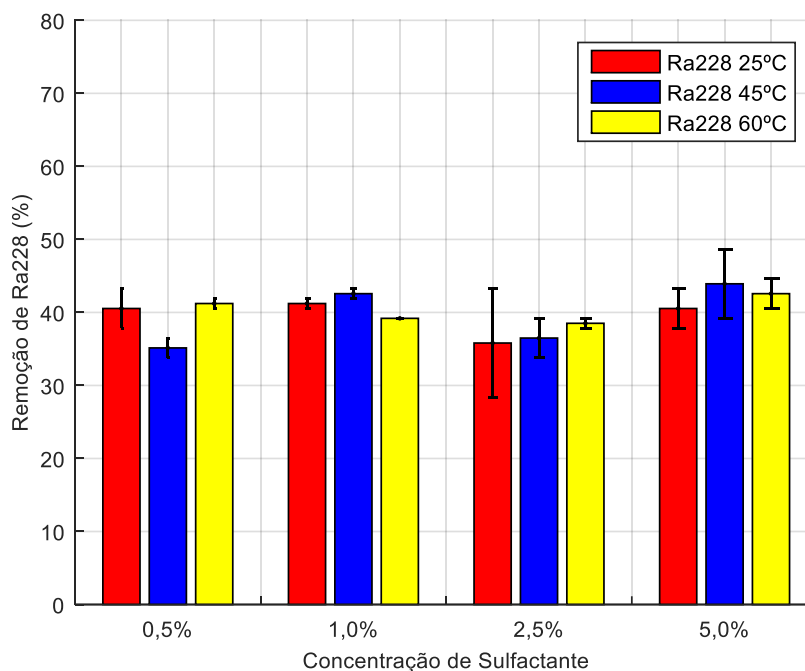


Figura 24 - Percentual de remoção de Ra-228 com surfactante da borra *in natura*

Os resultados obtidos nos experimentos com a borra pré-tratada e a *in natura* mostraram que o aumento da concentração, do tempo de contato e da temperatura não influenciaram no processo, fato não observado por Attallah e Awwad (2015). Os autores trabalharam com surfactantes catiônicos e aniônicos, com concentrações de 0,25, 0,5, 1, 2, 4 e 8% e observaram um aumento da remoção do Ra-226 e Ra-228 com o aumento da concentração, até 1%. Acima desse valor, houve diminuição. A justificativa para esse comportamento é que há aumento da solubilidade das espécies de rádio nas micelas do surfactante e que, geralmente, a mudança da concentração do surfactante leva a uma alteração das suas propriedades físicas como a formação de micelas e seu efeito de solubilização. Também observaram comportamento semelhante com o tempo de contato, tendo obtido o máximo de remoção em 60 min e valores menores em 120 e 240 min. Quanto à temperatura, o aumento de 25 para 60 °C, dobrou o percentual de remoção.

Os percentuais de remoção do Ra-226 e Ra-228, verificados no presente trabalho com a borra *in natura*, foram semelhantes aos dos apresentados por Attallah e Awwad (2015) a 60 °C. Nas temperaturas mais baixas, esses autores obtiveram percentuais bem inferiores, em alguns casos, 50%. No entanto, quando aplicaram uma mistura dos surfactantes catiônicos e aniônicos, esse percentual subiu para mais de 80%.

Os percentuais de remoção bem superiores observados com a borra pré-tratada, podem ser explicados pela possibilidade das micro-ondas quebrarem hidrocarbonetos

complexos em compostos menores e ainda desmulsificarem a emulsão água-óleo, o que facilitaria a passagem dos metais para a fase aquosa. Não foram encontrados relatos na literatura do uso de surfactantes para remoção de rádio ou outros metais de borras pós-irradiadas com micro-ondas, que pudessem fornecer resultados para comparação.

Esses resultados evidenciam, no entanto, o que Hu (2013) afirmaram, que nenhum método específico pode ser considerado como uma solução única para o tratamento da borra, já que cada um possui diferentes vantagens e limitações. Ou seja, a combinação de métodos pode fornecer resultados melhores.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho tinha como objetivo desenvolver um método de descontaminação do rejeito formado por borras de petróleo proveniente de plataformas de extração de petróleo, classificadas como TENORM, visando especificamente à remoção de isótopos de rádio com um agente surfactante. A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- ✓ O pré-tratamento com micro-ondas alterou as características físico-químicas da borra oleosa, fazendo com que o surfactante atuasse como agente descontaminante mais eficiente;
- ✓ O aumento da concentração de surfactante e da temperatura no tratamento da borra pré-tratada não melhora o processo de remoção de rádio. A concentração máxima mais eficiente é de 2,5% de surfactante. A partir disso, ocorre uma ligeira diminuição na descontaminação;
- ✓ O tempo de contato, a temperatura e a concentração de surfactante não interfere no processo de descontaminação da borra *in natura*;
- ✓ A água por si só, não é capaz de remover o rádio da borra oleosa;
- ✓ O uso combinado de técnicas (micro-ondas e surfactante) oferece melhores resultados na descontaminação da borra.

Desta forma, pode-se afirmar que a descontaminação da borra com agente surfactante é um método viável, de baixo custo e de fácil aplicação e que o uso de uma técnica mais sofisticada, como as micro-ondas, ajuda sinergicamente nesse processo.

Evidencia-se, assim, que este trabalho não encerra o estudo, mas levanta hipóteses para trabalhos futuros e uso de outras técnicas de degradação da borra.

7 TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros algumas recomendações podem ser feitas para aprimorar o presente método. Visto isto, seria viável:

- ✓ Determinar a eficiência de descontaminação de cada processo, por meio do levantamento do consumo de reagentes e energia por unidade de massa de borra;
- ✓ Empregar uma mistura de surfactantes catiônicos e aniônicos;
- ✓ Utilizar processos oxidativos avançados para degradar os compostos orgânicos da borra;
- ✓ Além disso, aprimorar a técnica de degradação com micro-ondas.

MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	
Análise Física	Análise Química
Umidade	Difração de raios X (DRX)
Densidade	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
Análise termogravimétrica	Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SMITH, K.P.; BLUNT, D.L.; ARNISH, J. J. *Potential radiological doses associated with the disposal of petroleum industry NORM*. Via landspreading. Relatório Técnico, 33p. Argonne National Laboratory Report. Dec. 1998.
- 2 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Gerência de rejeitos de baixo e médio níveis de radiação*. Rio de Janeiro: CNEN, 2014. (CNEN-NN-8.01).
- 3 INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiation Protection and Management of Radioactive Waste in the Oil and Gas Industry*. Vienna: AIEA, 2010. (Safety Reports Series n° 40).
- 4 OKYAY, S., OZDEN, B., ASPER, N., LANDSBERGER, S. *Improvement of quality in the evaluation of radium isotopes $^{224},^{226},^{228}\text{Ra}$ in oil scale samples*. J. Radioanal. Nucl. v.322, p. 1305–1309, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06872-4>.
- 5 GAZINEU, M.H.P.; ARAÚJO, A.A.; BRANDÃO, Y.B.; HAZIN, C.H.; GODOY, J.M.O. *Radioactivity Concentration in Liquid and Solid Phases of Scale and Sludge Generated in the Petroleum Industry*. Journal of Environmental Radioactivity, v. 81, p. 47-54, 2005.
- 6 ATTALLAH, M.F.; HAMED, M.M.; EL AFIFI, E.M.; ALY, H.F. *Removal of Ra-226 and Ra-228 from TENORM sludge waste using surfactants solutions*. Egypt. Journal of Environmental Radioactivity, v. 139, p. 78–84, 2015.
- 7 TAUHATA, L.; SALATI, I.; DI PRINZIO, R. E DI PRINZIO, A.R. *Radioproteção e dosimetria: fundamentos. Instituto de Radioproteção e Dosimetria*. 10. rev. Rio de Janeiro: CNEN, 2014. Disponível em: <<http://appasp.cnen.gov.br>> Acesso em: 10 abr. 2020.
- 8 AL-FUTAISI, A; JAMRAH, A.; YAGHI, B.; RAMZI, T. *Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman*. Journal of Hazardous Materials, v. 141, p. 557–564, 2007.

- 9 ELEKTOROWICZ, M; HABIBI, S. Sustainable waste management: recovery of fuels from petroleum sludge. *Canadian Journal of Civil Engineering*, v. 32, p. 164–169, 2005.
- 10 DA SILVA, L. J.; ALVES, F. C.; DE FRANÇA, F. P. *A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries*. Waste Management & Research, v. 30, n. 10, p. 1016-1030, 2012.
- 11 AIRES, J. R. *LTC no manejo de borras de petróleo*. 2002. 125 p. Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) - Departamento de Geoquímica - Universidade Federal Fluminense – UFF, Rio de Janeiro.
- 12 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Amostragem de sólidos*. Norma Brasileira. ABNT – NBR – 10007. Nov. 2004. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/nbr-10007-amostragem-de-resc3adduos-sc3b3lidos.pdf>>. Acesso em: 19 fev. 2019.
- 13 ROBERTSON, S.J.; MCGILL, W.B.; MASSICOTTE, H.B.; RUTHERFORD, P.M. *Petroleum hydrocarbon contamination in boreal forest soils: a mycorrhizal ecosystems perspective*. *Biological Reviews*, v. 82, n. 2, p. 213-240, 2007.
- 14 AL-MUTAIRI, N.; BUFARSAN, A.; AL-RUKAIBI, F. *Ecorisk evaluation and treatability potential of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels*. *Chemosphere*, v. 74, p. 142-148, 2008.
- 15 NANCOLLAS, G. H.; REDDY, M. M. *The crystallization of calcium carbonate. II. Calcite growth mechanism*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 37, n. 4, p. 824-830, 1971.
- 16 OTUMUDIA, E; UJILE, A. A. *Determining the Rates for Scale Formation in Oil Wells*. *Journal of Engineering Research and Application*, v. 6, n. 9, p. 62-66, 2016.
- 17 FERNANDES, H. M. *Opções tecnológicas para mitigação de impactos radiológicos ambientais em indústrias não-nucleares (NORM)*. Rio de Janeiro: IRD, 2004. p. 125.
- 18 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Gerência de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação*. Norma CNEN-NN-8.01. Resolução CNEN 167, 2014.
- 19 PETRONOTÍCIAS. *Petrobras busca dar destino definitivo para milhares de barris*

- com toneladas de borra de óleo radioativo de sua produção*. 2019. Disponível em: <<https://petronoticias.com.br/archives/139093>> Acesso em: 17 abr. 2020.
- 20 ARAÚJO, A. A. *Determinação radioquímica de Pb-210 e Ra-226 em borras e incrustações de petróleo*. 2005. 64 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) Universidade Federal de Pernambuco, Recife.
 - 21 GODOY, M. J.; da CRUZ, R. P. *Ra-226 and Ra-228 in scale and sludge samples and their correlation with the chemical composition*. *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 70, p. 199–206, 2003.
 - 22 ALVES, M. R. F. V. *Reciclagem de borra oleosa: uma contribuição para a gestão sustentável dos resíduos da indústria de petróleo em Sergipe*. 2003. 191 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) Universidade Federal de Sergipe, Aracaju.
 - 23 AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). *Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural*. Dez. 2019. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/producao/2019-12-boletim.pdf>> Acesso em: 10 Fev. 2020.
 - 24 BONOTTO, D. M. *Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani*. São Paulo, Editora: UNESP, p.251, 2004.
 - 25 UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations. *Sources and effects of ionizing radiation*. V. 1. New York: UNSCEAR, 2010. Disponível em: <<http://www.unscear.org>>. Acesso em 15 de setembro de 2019.
 - 26 UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. *Sources and effects of ionizing radiation*. New York: United Nations Publication, 2000.
 - 27 IVANOVICH, M.; MURRAY, A. Spectroscopic methods. In: Ivanovich, M., Harmon, R. (Eds.) *Uranium Series Disequilibrium*. Applications to Earth, Marine, and Environmental Science, second ed. Clarendon Press, Oxford, p. 910, 1992.
 - 28 DICKSON, B.L. Radium in groundwater. *The Environmental Behaviour of Radium*. V. 1. International Atomic Energy Agency, Technical Reports Series, v. 310, p. 335–372, 1990.

- 29 MOLINARI, J.; SNODGRASS, W.J. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *The Environmental Behaviour of Radium*. V. 1. Vienna: IAEA, 1990. (Technical Reports Series No. 310).
- 30 United States Environmental Protection Agency. *National Primary Drinking Water Standards*. Washington, D. C.: U.S.EPA, 2000.
- 31 LI, G., GUO, S., YE, H. *Thermal treatment of heavy oily sludge: resource recovery and potential utilization of residual asphalt-like emulsion as a stabilization/ solidification material*. RSC Adv. 5, p. 105299–105306, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA14574K>.
- 32 ATTALLAH, M.F., HAMED, M.M., El AFIFI, E.M. *Remediation of TENORM scale waste generated from petroleum industry using single and mixed micelles solutions*. J. Mol. Liq. 294, p. 111565, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111565>.
- 33 CHEN, G., CHENG, C., ZHANG, J., SUN, Y., HU, Q., QU, C., DONG, S. *Synergistic effect of surfactant and alkali on the treatment of oil sludge*. J. Petrol. Sci. Eng. p. 183, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106420>.
- 34 HILAL, M.A., ATTALLAH, M.F., MOHAMED, G.Y., FAYEZ-HASSAN, M. *Evaluation of radiation hazard potential of TENORM waste from oil and natural gas production*. J. Environ. Radioact. v. 136, p. 121–126, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.05.016>.
- 35 GOMEZ, V., WRIGHT, K., ESQUENAZI, G.L., BARRON, A.R. *Microwave treatment of a hot mill sludge from the steel industry: en route to recycling an industrial waste*. J. Clean. Prod. Rev. 20, p. 182-189, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.294>.
- 36 KOSTAS, E.T., BENEROSO, D., Robinson, J.P. *The application of microwave heating in bioenergy: a review on the microwave pre-treatment and upgrading technologies for biomass*. Renew. Sustain. Energy Rev. 77, p. 12–27, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.135>.
- 37 VICENTE, R.; TOLEDO, R. N.*; REZENDE, R.*; DELLAMANO, J. C.; MARUMO, J. T. *Development of Microwave Technology for TENORM Waste Treatment*. WM2017. Conference, march 5 - 9, Phoenix, Arizona, USA, 2017.

- 38 CHAN, C.C.; CHEN, Y.C. *Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation*. Journal Separation Science and Technology, v. 37, n.15, p. 3407–3420, 2002.
- 39 SHANG, H.; SNAPE, C. E.; KINGMAN, S. W.; ROBINSON, J. P. *Microwave treatment of oil-contaminated North Sea drill cuttings in a high power multimode cavity*. Separation and Purification Technology, v. 49, n. 1, p. 84–90, 2006.
- 40 ABDULBARI, H.A.; ABDURAHMAN, N.H.; ROSLI, Y.M.; MAHMOOD, W.K.; AZHARI, H.N. *Demulsification of petroleum emulsions using microwave separation method*. Internacional Journal Physics Science, v. 6, p. 5376–5382, 2011.
- 41 FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. *Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions*. Energy & Fuels, v. 21, n.3, p. 1358-1364, 2007.
- 42 HANTAL, G., SEGA, M., HORVAI, G., JEDLOVSZKY, P. *Contribution of different molecules and moieties to the surface tension in aqueous surfactant solutions*. J. Phys. Chem. C 123, p. 16660–16670, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02553>.
- 43 NAKAMA, Y. I., H. Yamashita, T.Y.B.T.-C.S. (Eds.) *Chapter 15-surfactants*. In: Sakamoto, K., Lochhead, R.Y. Maibach, 2017.
- 44 FREE, M.L. *The use of surfactants to enhance particle removal from surfaces*. In: Developments in Surface Contamination and Cleaning. Elsevier, p. 727–758, 2008. <https://doi.org/10.1016/B978-081551555-5.50016-2>.
- 45 HU, G.; LI, J.; ZENG, G. *Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review*. Journal of Hazardous Materials, v. 261, p. 470– 490, 2013.
- 46 AWWAD, N.S.; ATTALLAH, M.F.; EL-AFIFI, E.M.; IBRAHIUM, H.A.; ALY, H.F. *Overview about Different Approaches of Chemical Treatment of NORM and TE-NORM Produced from Oil Exploitation*. In: Advances in petrochemicals, Intechopen, Cap. 5, 2015.
- 47 WENDLANDT, W.W. *Thermal analysis*. Chemical analysis, New York, Willey, 3 ed, v. 19, p. 814, 1986.

- 48 GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. *A nomenclatura em análise térmica — Parte II*. Cerâmica, v. 34, n. 225, p. 163-164, 1988.
- 49 MATOS, J.R.; MERCURI, L.P.; BARROS, G. *Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos*. In: STORPIRTIS, S.; GONÇALVES, J.E.; CHIAM, C.; GAI, M.N. Biofarmacotécnica. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, cap.4, p.32-65, (Ciências farmacêuticas), 2009.
- 50 BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC*. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. Quim. Nova, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.
- 51 PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J.R. *Infrared spectroscopy*. In: Introduction to spectroscopy. 4.ed. Belmont: Brooks/Cole Cengage Learning, cap.2, p.15-104, 2009.
- 52 SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. *Infrared spectrometry. In: Spectrometric identification of organic compounds*. 7.ed. Hoboken: John Wiley, cap.2, p.72-108, 2005.
- 53 SMART, L.E.; MOORE, E.A. *Physical methods for characterizing solids*. In: Solid state chemistry: an introduction. 3.ed. Boca Raton: Taylor & Francis, cap.2. p.91-146, 2005.
- 54 CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. *Elements of x-ray diffraction*. 3.ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, p. 664, 2001.
- 55 GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D.E.; JOY, D.C.; LYMAN, C.E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, E.; SAWYER, L.; MICHAEL, J.R. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 3.ed. New York: Kluwer Academic, 2003. 690p.
- 56 LIU, J. High resolution scanning electron microscopy. In: YAO, N.; WANG, Z.L., eds. *Handbook of microscopy for nanotechnology*. Boston: Kluwer Academic, 2005. cap.11, p.325-359.

- 57 MALISKA, A. M.; *Apostila de microscopia eletrônica de varredura e microanálise*. Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Santa Catarina, cap. 4, p. 51-97, 2009.
- 58 FERNANDES, H. M. *Opções tecnológicas para mitigação de impactos radiológicos ambientais em indústrias não-nucleares (NORM)*. IRD - Instituto de Radioproteção e Dosimetria, Rio de Janeiro, p. 125, 2004.
- 59 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Critérios de aceitação para deposição de rejeitos radioativos de baixo e médio níveis de radiação*. Rio de Janeiro: CNEN, 2011. (Resolução CNEN-PR-3.01-001).
- 60 BRASIL, LEI FEDERAL nº10.308, de 20 de novembro de 2001. Dispõe sobre a seleção de locais, a construção, o licenciamento, a operação, a fiscalização, os custos, a indenização, a responsabilidade civil e as garantias referentes aos depósitos de rejeitos radioativos, e dá outras providências.
- 61 BRASIL, LEI FEDERAL nº 12.305/45, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências.
- 62 MARUMO, J. T.; DELLAMANO, J. C.; CARVALHO, R. N.; VICENTE, R.; REZENDE, R.; DE TOLEDO, R. N.; SAITO, L. K. *Desenvolvimento de Tecnologia de Micro-ondas para Tratamento de Rejeitos Radioativos*. Relatório interno do projeto de parceria IPEN/ALLIANCE, 2018.
- 63 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Amostragem de sólidos*. Norma Brasileira. ABNT – NBR – 10007. Nov. 2004. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/residuos/files/2014/04/nbr-10007-amostragem-de-resc3adduos-sc3b3lidos.pdf>> Acesso em: 19 fev. 2019.
- 64 GUIMARÃES, A. K. V; CHIAVONE FILHO, O.; DO NASCIMENTO, C. A. O.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; MELO, H. N. DE S. *Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo*. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 21 n. 2, p. 265-274, 2016.
- 65 ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. Journal of the American Chemical Society, v. 120, n. 24, p. 6024-6036, 1998.

- 66 RAMASWAMY, V.; VIMALATHITHAN, R. M.; PONNUSAMY, V. *Synthesis and characterization of BaSO₄ nanoparticles using micro emulsion technique*. Advances in Applied Science Research, v. 1, n. 3, p. 197-204, 2010.
- 67 COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR. *Critérios de exclusão, isenção e dispensa de requisitos de proteção radiológica*. Rio de Janeiro: CNEN, 2002. (CNEN-NN-6.09 – Resolução CNEN 012/02).
- 68 SCHENATO, F; AGUIAR, L.A.; LEAL, M.A.; RUPERTI JR., N. *Deposição de NORM Gerado pelas Indústrias de Petróleo e Gás no Brasil*. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) - Coordenação de Rejeitos Radioativos – COREJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Abr. 15-19, 2013.
- 69 KARAYILDIRIM, T.; YANIK, J.; YUKSEL, M.; BOCKHORN, H. *Characterisation of products from pyrolysis of waste sludges*. *Fuel*, v. 85, p. 1498–1508, 2006.
- 70 IVANOVICH, M.; MURRAY, A. 1992. Spectroscopic methods. In: Ivanovich, M., Harmon, R. (Eds.), Uranium Series Disequilibrium. *Applications to Earth, Marine, and Environmental Science*. Second ed. Clarendon Press, Oxford, p. 910, 1992.

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.
