



## International Joint Conference Radio 2019

### Aspectos Ecotoxicológicos e Radiológicos de Incrustações da Indústria do Petróleo

Sobreira, T. G. P., Gazineu, M. H. P., Lira, M. B. G., Melo, J. B. T., França, E. J.

Centro Regional de Ciência Nucleares do Nordeste, Avenida Professor Luiz Freire, nº 200,

Cidade Universitária, Recife-PE, CEP: 50740-545

thamypacheco\_@hotmail.com

#### Introdução

Processos industriais como extração e produção de petróleo, em suas diversas etapas, podem gerar incrustações nos equipamentos de processos, como tubulações, válvulas e conexões. A limpeza desses equipamentos pode gerar resíduos com concentrações elevadas de metais tóxicos e radionuclídeos (AL-MASRI; ABA, 2005).

Os radioisótopos preocupantes nessas incrustações são Ra-226, da série de decaimento do U-238, e Ra-228, da série do Th-232. Esses isótopos radioativos do rádio, em certas condições, sofrem coprecipitação com bário, estrôncio e/ou cálcio sob a forma de sulfato insolúvel ou sob a forma de silicatos e/ou carbonatos insolúveis. Além disso, outros elementos químicos podem estar presentes nas incrustações, resultando em resíduos de difícil destinação final dadas as toxidades química e radiológica (ODA et al., 2009; ATTALLAH, 2015).

Neste trabalho, foi realizada a caracterização química e radiométrica das incrustações da indústria de petróleo para estudar os aspectos ecotoxicológicos e radiológicos referentes às concentrações de metais tóxicos e dos radionuclídeos prejudiciais à saúde humana e ambiental.

#### Metodologia

As incrustações são provenientes das tubulações de etapas que podem ir desde a extração ao processamento do petróleo na torre de destilação. No CRCN-NE, as amostras de incrustações da torre de destilação passaram pelo processo de secagem em estufa de circulação forçada à 60 °C, até que a variação de massa não excedesse 0,01 g. Posteriormente, as amostras foram homogeneizadas e cominuídas com auxílio de almofariz e pistilo de porcelana (POGGI, 2016; AMARAL, 2018). A caracterização química dessas amostras foi realizada por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF no equipamento EDX 720 da *Shimadzu Scientific Instruments*. Anteriormente à análise, foi realizada a calibração em energia e resolução utilizando padrão A-750. A verificação dessa calibração foi realizada com auxílio do padrão SUS também fornecido pela *Shimadzu*.

Para análise das incrustações da torre, foram utilizadas porções analíticas de 1 g transferidas para tubos de polietileno e vedados com filme de polipropileno, totalizando 18 amostras. Os materiais de referência certificados analisados com as amostras para a qualidade do procedimento analítico foram SRM 2709 *San Joaquin Soil* e SRM 2711 *Montana Soil* produzidos pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST). As análises de amostras e materiais de referência foram realizadas em atmosfera com pressão menor que 30 Pa com tempo de detecção de 300 s e tempo-morto máximo de 35%. A voltagem para determinação dos elementos como número atômico abaixo de 20 foi 15kV e para números atômicos superiores, 50 kV. De acordo com os resultados obtidos dos materiais de referência, foram possíveis determinar Ca, Fe, K, Mg, Mn, Si, Sr, Ti e Zn nas amostras de incrustações, uma vez que os valores obtidos O Número  $E_n$  para os valores obtidos e certificados apresentou valores entre -1 e 1, exceto o Pb para o SRM 2711, mas dentro desses valores para o SRM 2709.

A caracterização radiométrica foi realizada por Gazineu (2005) em amostras de incrustações da extração ao processamento de petróleo, a análise foi realizada por Espectrometria Gama de Alta Resolução com detector de Germânio Hiper Puro (HPGe), modelo GX4019, fabricado pela Canberra®. A curva de eficiência foi construída empregando-se soluções de Eu-152. Porções analíticas de 20 g (n = 49) foram transferidas para recipientes cilíndricos, seladas com silicone e fita isolante, e armazenadas por um período acima de 21 dias. A concentração de atividade de  $^{226}\text{Ra}$  foi estimada a partir de  $^{214}\text{Pb}$  e  $^{214}\text{Bi}$  (energias 352 keV e 609 keV, respectivamente). A concentração de atividade do  $^{228}\text{Ra}$  foi estimada pela concentração de atividade do  $^{228}\text{Ac}$  para o fotopico 911 keV. A partir dos valores obtidos nesse trabalho, foram determinados os índices da concentração de atividade gama e alfa (EUROPEAN COMMISSION, 1999).

## Resultados

Os valores médios apresentados nas análises (Tabela 1) foram de 556,84 Bq/kg para o Ra-226 e 389,87 Bq/kg para o Ra-228. Os valores médios dos índices gama e alfa foram acima de 1, que indicam exposição a doses maior ou igual a 1 mSv/ano e exposição maior ou igual a 200 Bq/m<sup>3</sup>, respectivamente.

**Tabela 1. Concentração de atividade (kBq/kg) e índices gama e alfa (n = 49)**

Ra-226			Ra-228			I <sub>γ</sub>			I <sub>α</sub>		
Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
1,2	3500	556,8	2,2	2195	389,9	0,015	22,6	3,81	0,006	17,5	2,78

n = número de amostras; Min = Valor mínimo; Max = Valor máximo

Med = Valor médio; I<sub>γ</sub> = índice gama; I<sub>α</sub> = índice alfa

As incrustações da torre de destilação apresentaram maiores concentrações para o ferro e silício. Para os elementos normalmente associados ao rádio, como o bário, cálcio e estrôncio, as incrustações apresentaram concentrações baixas ou não foram identificadas nas amostras (Tabela 2).

**Tabela 2. Concentração dos elementos químicos (mg/kg) das incrustações**

Analito	Incrustações da Refinaria			
	Min	Max	Med	CV(%)
Manganês	621	745	661	5
Ferro	216000	227000	212000	22
Níquel	429	798	510	14
Cobre	718	815	759	3
Chumbo	34	62	46	16
Titânio	988	1233	1086	7
Magnésio	4189	6514	4844	15
Silício	75590	75900	75801	0,1
Potássio	1047	1129	1081	3
Cálcio	158	228	187	14

Min = Concentração mínima; Max = Concentração máxima

Med = Concentração média; CV(%) = Coeficiente de variação em %

## Conclusões

A concentração média das atividades das incrustações entre a extração e produção de petróleo foram de 556,8 kBq kg<sup>-1</sup> para o Ra-226 e 389,9 kBq kg<sup>-1</sup> para o Ra-228, com índices médios gama e alfa acima de 1. As incrustações da torre de destilação apresentaram maiores concentrações para os elementos Fe, com média de 212000 mg kg<sup>-1</sup>, considerado metal tóxico, e Si, com média de 75801 mg kg<sup>-1</sup>. As concentrações do Ca e Sr foram abaixo de 130 mg kg<sup>-1</sup> e não foram identificadas, respectivamente. Elementos estes que estão normalmente associados ao Ra durante a formação das incrustações. Além disso, apresentaram concentrações significativas de Mn, Ni, Cu, Ti, Mg e K.

## Referências

- AL-MASRI, M. S.; ABA, A. Distribution of scales containing NORM in different oilfields equipment. **Journal of Applied Radiation and Isotopes**, v. 63, p. 457 – 463, maio, 2005.
- AMARAL, D. S., **Radônio-222 e Radionuclídeos Associados em Águas de Poços e Solos na Área de Fosforito Uranífero da Região Metropolitana do Recife**, Recife: UFPE, 2018, 84 p.
- ATTALLAH, M. F.; HAMED, M. M.; AFIFI, E. M.; ALY, H.F. Removal of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra from TENORM sludge waste using surfactants solutions. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 139, p. 78 – 84, set. 2014, 2015.
- EUROPEAN COMMISSION. Radiological Protection Principles Concerning the Natural Radioactivity of Building Materials. **Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection**. European Commission, 1999.
- GAZINEU, M. H. P. **Teores de Radionuclídeos em Processos de Extração e de Produção de Petróleo no Nordeste do Brasil**. Recife: UFPE, 2005, 163 p.
- ISO. International Organization for Standardization. **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison**. Geneva: ISO, N. 13528, 2015.
- ODA, H. T. Y.; HORITA, A. S.; YAMAURA, M. Cinética do Processo de Adsorção de Íons de Th na Quitosana Magnética. **INAC – International Nuclear Atlantic Conference**. Rio de Janeiro, set – out. 2009, 10 p.
- POGGI, C. M. B. **Radionuclídeos em Incrustações Formadas por Caldeiras de Instalações Industriais de Pernambuco: Caracterização Química e Radiométrica**. Recife: UFPE, 2016, 128 p.