COPPE UFRJ
Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

ESTUDO DA VIABILIDADE DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO SUBMARINO PARA AVALIAÇÃO DE NORM EM DUTOS DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEO

Gabriel Alonso Freitas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Rio de Janeiro
Setembro de 2023

ESTUDO DA VIABILIDADE DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO SUBMARINO PARA AVALIAÇÃO DE NORM EM DUTOS DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEO

Gabriel Alonso Freitas

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Aprovada por: Prof. Ricardo Tadeu Lopes

Dr. Anderson Gomes de Paula

Prof. Hugo Schelin Reuters

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2023

Freitas, Gabriel Alonso

Estudo da viabilidade de um sistema de detecção submarino para avaliação de NORM em dutos de escoamento de petróleo/Gabriel Alonso Freitas. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XIV, 72 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Nuclear, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 69 – 72.

1. NORM. 2. Petróleo. 3. Rejeito. 4. Detecção. I. Lopes, Ricardo Tadeu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

Aos meus pais, por todo apoio

que foi me dado.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família, Cristina, Kurth e Mariana, por todo apoio, carinho e incentivo. Quero que saibam que sou a pessoa que sou hoje em dia graças a vocês e que os amo! Um agradecimento em especial à minha mãe por toda ajuda e motivação durante minha jornada final no mestrado.

Ao meu professor e orientador, Ricardo Tadeu Lopes, por todo conhecimento e ajuda fornecidos ao longo destes dois anos. Aprendi imensamente com você e foi uma honra ser o seu aluno.

Um muito obrigado ao meu tio Marcello por todas as caronas, conversas e pelo incentivo dado durante o meu mestrado!

Ao meu antigo professor, José Marcus de Oliveira Godoy, muito obrigado por ter me incentivado a vir estudar no PEN. Não estaria onde estou sem seu apoio e estímulo!

A todos os colegas do LIN, muito obrigado por toda ajuda, pelos momentos de descontração, ensinamentos e por sempre estarem à disposição. Esta jornada não teria sido a mesma sem vocês.

Gostaria de agradecer a toda equipe do PEN. Obrigado pelo suporte, infraestrutura e por todos os ensinamentos transmitidos ao longo dos anos.

Aos meus amigos de Niterói, muito obrigado por todas as risadas, pelas conversas e momentos de descontração. Um agradecimento em especial aos meus amigos (quase irmãos) Daniel, Diego, Francisco, Guilherme, Ivan e Marcel por nossos encontros quase que semanais para jogar conversa fora, amo vocês.

Je voudrais remercier ma copine, Jade, pour tout l'amour, support et pour être cette personne incroyable dans ma vie. Je t'aime, Pup.

Um agradecimento ao CNPq pela bolsa de fomento.

Nota: Esta dissertação está inserida no INCT – Instituto Nacional de Ciências e Tecnologia em Instrumentação Nuclear e Aplicações na Indústria e Saúde (INAIS) (projeto CNPQ_406303/2022-3).

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO DA VIABILIDADE DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO SUBMARINO PARA AVALIAÇÃO DE NORM EM DUTOS DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEO

Gabriel Alonso Freitas

Setembro/2023

Orientador: Ricardo Tadeu Lopes
Programa: Engenharia Nuclear

Elementos radioativos de ocorrência natural, também conhecidos como NORM, são subprodutos obtidos na extração de petróleo e representam um risco potencial para aqueles que trabalham na indústria petrolífera. A espectrometria gama pode ser aplicada na detecção destes materiais radioativos em razão de sua versatilidade que permite uma rápida e eficiente identificação de radionuclídeos. Neste sentido, este estudo avalia a viabilidade do desenvolvimento de um sistema de detecção de NORM em dutos de escoamento de petróleo. Para tanto, um detector de NaI(Tl) foi utilizado na realização de testes de caracterização de NORM, de blindagens de alumínio e em ensaios com tubos de extração rígidos e flexíveis, com e sem a presença de blindagens, contendo diferentes espessuras de amostra de NORM. Os espectros gerados permitiram a caracterização das amostras analisadas, e os testes com blindagens demonstraram que as menores espessuras exerceram baixa influência na resolução dos espectros, registrando aumentos de resolução menores que 1%. Os ensaios com os tubos mostraram que a blindagem de menor espessura gerou resultados com melhores valores de resolução e o efeito de auto-absorção foi evidenciado após obter melhores valores de resolução para os testes com menores espessuras de amostra de NORM nos tubos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STUDY OF THE VIABILITY OF AN UNDERWATER DETECTION SYSTEM FOR ASSESSING NORM IN OIL FLOW PIPES".

Gabriel Alonso Freitas

September/2023

Advisor: Ricardo Tadeu Lopes
Department: Nuclear Engineering

Naturally occurring radioactive materials, also known as NORM, are byproducts obtained during petroleum extraction and pose a potential risk for those working in the oil and gas industry. Gamma spectrometry can be applied for the detection of these radioactive materials due to its versatility, allowing for rapid and efficient identification of radionuclides. In this regard, this study assesses the viability of developing a NORM detection system in oil flow pipelines. To do so, a NaI(Tl) detector was used to conduct NORM characterization tests, aluminium shielding tests, and experiments with both rigid and flexible extraction tubes, with and without shielding, containing NORM samples of different thicknesses. The generated spectra enabled the characterization of the analysed samples, and shielding tests demonstrated that thinner shielding had a minimal impact on spectrum resolution, with resolution increases of less than 1%. Tube experiments revealed that thinner shielding yielded better resolution results, and the self-absorption effect became evident when achieving improved resolution values for tests with thinner NORM sample thicknesses within the tubes.

Sumário

Lista de Figuras ..... **x**

Lista de Tabelas ..... **xiii**

1 Introdução **1**

1.1 Objetivos 2

1.1.1 Objetivos específicos 2

2 Fundamentação teórica **3**

2.1 NORM 3

2.2 Formação e constituição do petróleo 5

2.3 Do reservatório à plataforma 7

2.4 NORM em rejeitos da indústria petrolífera 10

2.5 Métodos analíticos empregados na determinação de radionuclídeos 12

2.6 A espectrometria gama submarina 14

3 Método proposto 16

3.1 Etapa I – escolha do detector, definição da geometria de medida e caracterização das amostras 16

3.2 Etapa II – testes com as blindagens de alumínio 17

3.3 Etapa III – Simulação de medidas nos tubos 19

4 Resultados e discussão 21

4.1 Etapa I – escolha do detector, definição da geometria de medida e caracterização das amostras 21

4.1.1 Escolha do detector 21

4.1.2 definição da geometria de medida 27

4.1.3 Caracterização das amostras 29
4.2 Etapa II – utilizando o *Genie 2000* e testes com as blindagens de alumínio 34
4.2.1 Utilizando o *Genie 2000* 34
4.2.2 Ensaio com as blindagens 36
4.3 Etapa III – Simulação de medidas nos tubos 45
4.3.1 Dimensão e composição dos tubos 45
4.3.2 Ensaios no tubo de aço carbono 47
4.3.3 Ensaios no tubo *riser* 57

5 Conclusões 66
5.1 Perspectivas futuras 67

Referências bibliográficas **68**

Lista de figuras

2.1 Séries de decaimento do U, Ac e Th, respectivamente 4

2.2 Constituição elementar do petróleo 6

2.3 Reservatório de petróleo do tipo anticlinal 6

2.4 Típico sistema submarino de produção com alguns subsistemas destacados 7

2.5 Típico duto rígido com revestimentos anticorrosão e isolado termicamente 8

2.6 Típica estrutura de um duto flexível 9

2.7 Incrustações em um duto de petróleo 10

2.8 Borra de petróleo em diferentes fases: **a)** Borra de petróleo **b)** Borra de petróleo após separação líquido-sólido 11

3.1 Sistema de detecção utilizado na etapa I 17

3.1 Sistema digital utilizado na etapa II: **a**) Sistema acoplado ao detector de NaI(Tl) **b)** Componentes digitais do MCA 18

3.1 Tubos utilizados na etapa III: **a)** Tubo de aço carbono **b)** Tubo flexível 19

4.1 Espectro da fonte de ^{155}Eu: ^{22}Na com o detector de três polegadas 22

4.2 Espectro da fonte de ^{137}Cs com o detector de três polegadas 22

4.3 Espectro da fonte de ^{155}Eu: ^{22}Na com o detector de duas polegadas 23

4.4 Espectro da fonte de ^{137}Cs com o detector de duas polegadas 23

4.5 Curva de calibração para o detector de três polegadas 24

4.6 Curva de calibração para o detector de duas polegadas 25

4.7 Curva de resolução para o detector de três polegadas 26

4.8 Curva de resolução para o detector de duas polegadas 26

4.9 Testes de distância amostra-detector com a amostra NORM1 28

4.10 Espectro da amostra NORM1 obtido com o detector de três polegadas 31
4.11 Espectro da amostra NORM2 obtido com o detector de três polegadas 31
4.12 Espectro da amostra NORM3 obtido com o detector de três polegadas 32
4.13 Espectro da amostra NORM4 obtido com o detector de três polegadas 32
4.14 Espectro de uma amostra de carvão betuminoso publicado no trabalho de Duliu et al. 33
4.15 Sobreposição dos espectros das amostras de NORM 34
4.16 Curva de calibração para o sistema digital *Canberra* 35
4.17 Curva de resolução para o sistema digital *Canberra* 36
4.18 Espectro da amostra NORM2 sem blindagem 37
4.19 Espectro da amostra NORM com a presença de uma blindagem de 5 *mm* 39
4.20 Espectro da amostra NORM com a presença de uma blindagem de 10 *mm* 40
4.21 Espectro da amostra NORM com a presença de uma blindagem de 15 *mm* 41
4.22 Espectro da amostra NORM com a presença de uma blindagem de 20 *mm* 42
4.23 Sobreposição dos espectros obtidos nos testes de blindagem 43
4.24 Ampliação da região contendo os picos de interesse 44
4.25 Vista superior dos dois tubos utilizados: **a)** Tubo de aço carbono **b)** Tubo *riser* 45
4.26 Configuração I - amostra dentro do tubo e detector encostado em sua parede 46
4.27 Configuração II - amostra dentro do tubo e detector colimado encostado em sua parede 46
4.28 Configuração III/IV - amostra dentro do tubo e detector colimado encostado em uma blindagem colada ao tubo 47
4.29 Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração I simulando o tubo totalmente entupido 48
4.30 Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração I simulando o tubo parcialmente entupido 49
4.31 Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração II simulando o tubo totalmente entupido 50
4.32 Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração II simulando o tubo parcialmente entupido 51
4.33 Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração III simulando o tubo totalmente entupido 52
4.34 Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração III simulando o tubo parcialmente entupido 53

4.35 Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração IV simulando o tubo totalmente entupido 55

4.36 Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração IV simulando o tubo parcialmente entupido 56

4.37 Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração II simulando o tubo totalmente entupido 58

4.38 Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração II simulando o tubo parcialmente entupido 59

4.39 Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração III simulando o tubo totalmente entupido 60

4.40 Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração III simulando o tubo parcialmente entupido 61

4.42 Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração IV simulando o tubo totalmente entupido 63

4.42 Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração IV simulando o tubo parcialmente entupido 64

Lista de Tabelas

4.1 Principais energias de decaimento das fontes de calibração utilizadas 21

4.2 Performance do detector para cada distância de amostra 28

4.3 Prováveis radionuclídeos a serem encontrados 30

4.4 Informações dos picos para a amostra NORM sem a blindagem 38

4.5 Informações dos picos para a amostra NORM com uma blindagem de 5 *mm* 39

4.6 Informações dos picos para a amostra NORM com uma blindagem de 10 *mm* 40

4.7 Informações dos picos para a amostra NORM com uma blindagem de 15 *mm* 41

4.8 Informações dos picos para a amostra NORM com uma blindagem de 20 mm 42

4.9 Comparação das resoluções obtidas nos estudos de blindagem 43

4.10 Resoluções dos picos de Pb para a configuração I para um tubo totalmente entupido 48

4.11 Resoluções dos picos de Pb para a configuração I para um tubo parcialmente entupido 50

4.12 Resoluções dos picos de Pb para a configuração II para um tubo totalmente entupido 51

4.13 Resoluções dos picos de Pb para a configuração II para um tubo parcialmente entupido 52

4.14 Resoluções dos picos de Pb para a configuração III para um tubo totalmente entupido 53

4.15 Resoluções dos picos de Pb para a configuração III para um tubo parcialmente entupido 54

4.16 Resoluções dos picos de Pb para a configuração IV para um tubo totalmente entupido 56

4.17 Resoluções dos picos de Pb para a configuração IV para um tubo parcialmente entupido 57

4.18 Resoluções dos picos de Pb para a configuração II para um tubo totalmente entupido 58

4.19 Resoluções dos picos de Pb para a configuração II para um tubo parcialmente ntupido 60

4.20 Resoluções dos picos de Pb para a configuração III para um tubo totalmente entupido 61

4.21 Resoluções dos picos de Pb para a configuração III para um tubo parcialmente entupido 62

4.22 Resoluções dos picos de Pb para a configuração IV para um tubo totalmente entupido 64

4.23 Resoluções dos picos de Pb para a configuração IV para um tubo parcialmente entupido 65

Capítulo 1

Introdução

O petróleo é uma substância de origem fóssil que é explorada de forma generalizada e incessante devido à sua grande importância para o mundo. A partir do devido tratamento desta substância, são produzidos combustíveis e materiais utilizados no cotidiano e na indústria. Segundo dados levantados pela OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo), desde julho de 2020, a produção diária mundial deste composto ultrapassa a marca dos 90 milhões *bpd* (barris por dia) [1].

De acordo com a *International Trade Administration* (ITA), órgão de comércio do governo dos Estados Unidos, o Brasil é o oitavo maior produtor e consumidor de petróleo do mundo e a grande maioria das diversas reservas de óleo aproveitáveis presentes em seu vasto território encontra-se em campos marítimos de águas profundas e ultraprofundas, o que faz com que 96,7% da exploração petrolífera brasileira seja de natureza *offshore*. Outro dado relevante, segundo a ITA e a Petrobras, é que o país conta com as maiores reservas de petróleo em águas ultraprofundas do mundo, situadas na camada de pré-sal [2] [3].

Na crosta terrestre, encontram-se materiais que contém quantidades consideráveis de radionuclídeos de origem natural, denominados NORM (do inglês *Naturally Occurring Radioactive Materials*). Estes compostos podem estar presentes em seres vivos, em alimentos, na água, no ar, nas construções e nos produtos e utensílios utilizados no dia a dia [13]. Tais materiais compreendem os isótopos radioativos presentes nas séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th, como é o caso do ^{226}Ra e do ^{228}Ra, e o radionuclídeo de ocorrência única, o ^{40}K [4].

Quando o acúmulo de NORM se dá em decorrência da ação humana no tratamento e exploração de alguns recursos naturais o termo TENORM (do inglês, *Technically Enhanced Naturally Occuring Radioactive Materials*) às vezes pode ser empregado [13]. NORM podem ser obtidos como produtos, subprodutos e/ou como rejeitos de atividades industriais como por exemplo na mineração e moagem de minérios, no processamento e extração de radioisótopos, no tratamento de água e em processos de extração e produção de combustíveis não nucleares tais como carvão,gás e petróleo [5].

A detecção destes materiais pode ser feita através de uma gama de técnicas analíticas dentre as quais destaca-se a espectrometria gama. Esta técnica, além de permitir análises rápidas e eficientes, possibilita a realização de medições *in situ*, com aparelhos portáteis, o que permite sua aplicação em diversos ambientes.

Rejeitos provenientes da exploração de óleo contêm alta concentração de NORM em sua composição. Logo, a longa exposição de trabalhadores da indústria petrolífera a estes rejeitos representa um perigo em potencial, visto que, de acordo com a norma CNEN 3.01, o limite de dose anual para um indivíduo do público é de 1 *mSv* [6]. Além disso, o descarte indevido e armazenamento impróprio destes rejeitos também oferecem riscos ao meio ambiente como um todo [7].

O Brasil, diferentemente de outros países, tais como a Arábia Saudita e os EUA, ainda não tem legislação referente à regulamentação de tratamento e descarte de NORM ou um órgão responsável por tais atividades. Como consequência, rejeitos contendo NORM produzidos no Brasil são transportados e por fim tratados nos Estados Unidos [8].

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como finalidade o emprego da espectrometria gama no estudo da viabilidade do desenvolvimento de um sistema de detecção submarino para a avaliação de NORM em dutos de escoamento de petróleo, utilizando um espectrômetro de cintilação e blindagens de diferentes espessuras de alumínio para o estudo dos efeitos destas na detecção dos diferentes radionuclídeos contidos nos dutos.

1.1.1 Objetivos específicos

- Escolha do detector com base em sua resolução, definição de uma geometria de medida e caracterização dos espectros das amostras analisadas.
- Testes com quatro blindagens de alumínio de diferentes espessuras e avaliação das resoluções de pico obtidas.
- Testes com dois tubos de diferentes composições. Análise da influência destes no espectro, influência da espessura de incrustação na resolução do espectro e escolha de uma melhor blindagem para a análise com os tubos.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

Este capítulo tem como objetivo descrever os aspectos teóricos envolvidos na obtenção de NORM na indústria petrolífera e explicar de que maneiras sua detecção pode ser realizada. Para tanto, é fundamental abordar as origens e características dos NORM, as propriedades do petróleo e de seu reservatório, a infraestrutura para sua exploração, e as etapas envolvidas na extração do óleo bruto.

2.1 NORM

A descoberta da radioatividade foi um dos grandes avanços científicos que marcaram a virada do século XIX para o século XX. Este fenômeno foi relatado pela primeira vez pelo cientista francês Antoine-Henri Becquerel, o qual afirmou que sais de sulfato de uranila produziam radioatividade espontânea. No entanto, anos mais tarde, a cientista Marie Curie mostrou que, na verdade, todos os compostos de urânio e tório emitiam radiação de forma espontânea e, junto a seu marido, o físico francês Pierre Curie, foi responsável pela descoberta de vários outros compostos radioativos [9].

Atualmente, sabemos que elementos radioativos presentes na Terra são originários das reações de nucleossíntese nas estrelas [10]. Através de bilhares de anos, estes elementos vêm decaindo e apenas aqueles com meia-vida equiparável à idade da Terra ainda existem, distribuídos na geosfera de acordo com o meio geológico. Tais elementos pertencem a dois grupos distintos: aqueles de ocorrência única, como é o caso do 40K ($T_{1/2}$ = 1,9 bilhões de anos) e do ^{87}Rb ($T_{1/2}$ = 49,7 bilhões de anos), e aqueles que compõem as três séries de decaimento - do urânio (U), actínio (Ac) e tório (Th) - , como mostrado na figura 2.1 [4] [11].

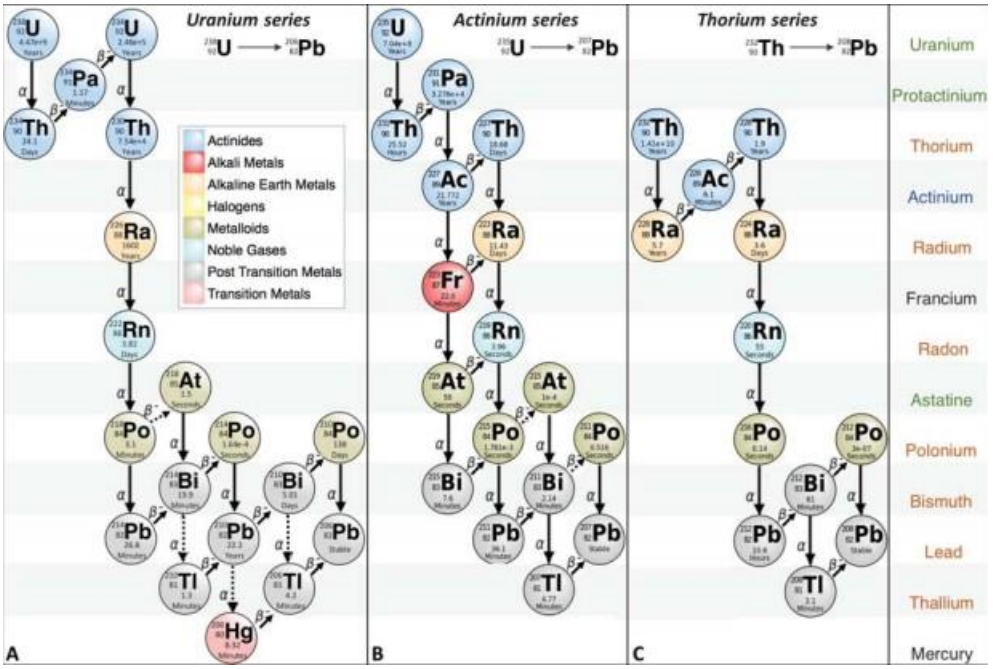

Figura 2.1: Séries de decaimento do U, Ac e Th, respectivamente [12].

Estas séries decaimento são compostas por elementos distintos, tendo como elementos iniciais radionuclídeos primordiais. Ao decaírem, estes elementos formam produtos radioativos que decaem até o Pb estável, marcando o fim de suas respectivas séries. Vale ressaltar que é possível agrupar elementos pertencentes a uma determinada série de decaimento ao dividir sua massa por quatro. Sendo assim, os elementos pertencentes à série do U fazem parte do grupo *(4n+2)*, os do Th, *(4n)* e os do Ac, *(4n+3)* [9].

De todos os radionuclídeos provenientes de séries de decaimento, aqueles contidos na série do Ac são os menos abundantes. Isto se deve ao fato de o elemento inicial desta série ser o isótopo ^{235}U, o qual apresenta uma abundância de 0,7200% enquanto o ^{238}U, ponto de partida da série do urânio, é extremamente abundante, compondo 99,2745% do U natural. Em razão disto, os radionuclídeos contidos nas séries *(4n+2)* e *(4n)* são muito mais observáveis no meio ambiente, apresentando produtos de decaimento que atuam em importantes processos naturais, como por exemplo o ^{226}Ra, o ^{222}Rn e o ^{210}Po, da série do U [13] [9]. Em decorrência, a radiação gerada por elementos das séries do U e do Th, é aquela à qual os seres humanos estão mais frequentemente expostos.

Outro radionuclídeo ao qual o homem é constantemente exposto é o ^{40}K. Este isótopo, que não apresenta elementos-filhos radioativos, ocorre em quantidades traço, apenas 0,0117% do potássio natural, oitavo elemento mais abundante da Terra. No entanto, o ^{40}K é responsável por gerar mais da metade da radiação emitida dentro do corpo humano [14] [9].

Devido a suas longas meias-vidas e a suas contribuições para com a dose de radiação anual dos seres humanos, materiais que contém, em sua composição, grandes quantidades de elementos pertencentes às séries de decaimento do U e do Th, além do ^{40}K, são classificados como NORM.

2.2 Formação e constituição do petróleo

O petróleo é o produto final da transformação da matéria orgânica ao fim de milhões de anos. Com o aumento da pressão, devido ao soterramento e a exposição a altas temperaturas, a matéria orgânica adota uma forma polimeralizada denominada querogênio. Caso este material continue a sofrer soterramento e aquecimento através do tempo, ele é convertido em um fluido rico em hidrocarbonetos denominado petróleo. Esta substância é, portanto, a consequência do atingimento do equilíbrio termodinâmico do querogênio à medida que a pressão e a temperatura aumentam com o soterramento [15].

É importante salientar que, mesmo sendo constituído predominantemente por hidrogênio e carbono, que compõem os diversos hidrocarbonetos ali presentes, o petróleo também apresenta em sua composição oxigênio, nitrogênio, enxofre e traços de metais, como indica a figura 2.2 [16].

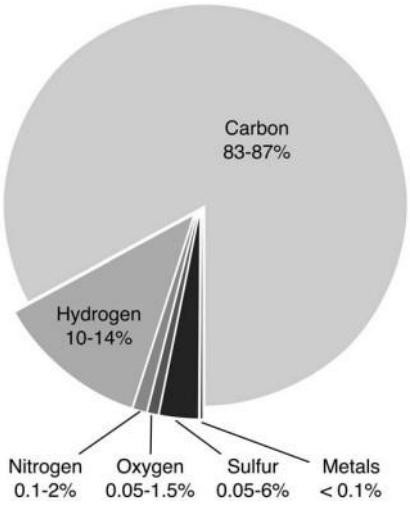

Figura 2.2: Constituição elementar do petróleo [16].

O petróleo e o gás natural são aprisionados em reservatórios porosos, de estruturas variadas e cercados por rochas sedimentares impermeáveis, como indicado na figura 2.3. Estas, apresentam em sua composição U e Th na ordem de partes por milhão (*ppm*), fato que lhes confere uma atividade específica em torno de algumas dezenas de $Bq \cdot kg^{-1}$ [5]. Uma das rochas que mais comumente constitui tais reservatórios é o folhelho (em inglês, *shale*) que, de acordo com dados reportados pela literatura, apresenta concentrações de U e Th que variam de 2,4 a 3,4 e de 8,5 a 14,3 *ppm*, respectivamente [17].

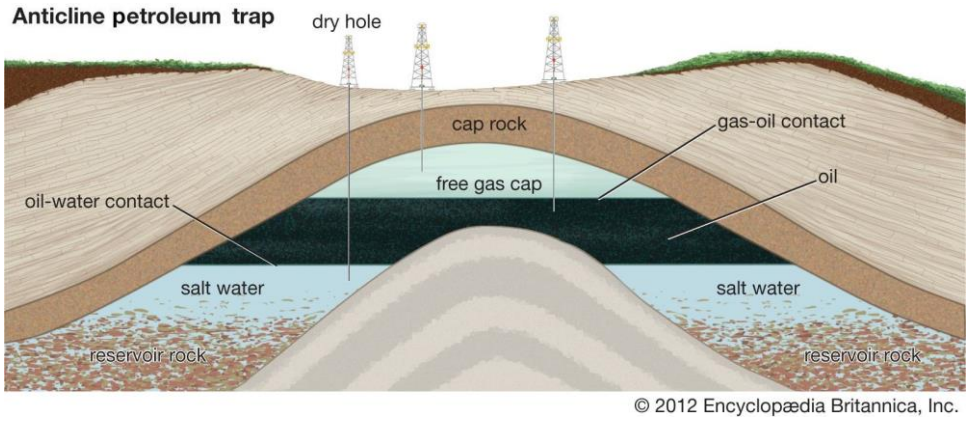

Figura 2.3: Reservatório de petróleo do tipo anticlinal [18].

Além do material orgânico, reservatórios de petróleo também apresentam água de formação em sua composição. Esta água, formada juntamente com o petróleo, é gerada naturalmente nos poros das rochas e geralmente hipersalina [19]. Sua

atividade específica se encontra na mesma ordem de grandeza daquela da rocha devido à natureza química dos radionuclídeos ^{226}Ra e ^{228}Ra, os quais conseguem se solubilizar em água na forma de cloretos, conferindo aos isótopos certa mobilidade [20][21].

2.3 Do reservatório à plataforma

A exploração de reservatórios *offshore*, em águas profundas e ultraprofundas, conta com o auxílio de uma infraestrutura submarina responsável pela extração e pelo transporte do petróleo do reservatório até sua respectiva unidade de produção, seja ela fixa, flutuante, submarina ou *onshore*. Este sistema submarino de produção, figura 2.4, situado no leito do oceano, pode englobar um ou mais poços e é constituído por diferentes subsistemas que tornam a exploração dos hidrocarbonetos viável. Alguns exemplos de subsistemas utilizados nestes tipos de infraestrutura são árvores molhadas, *manifolds*, umbilicais, *jumpers*, *flowlines* e *risers* [22].

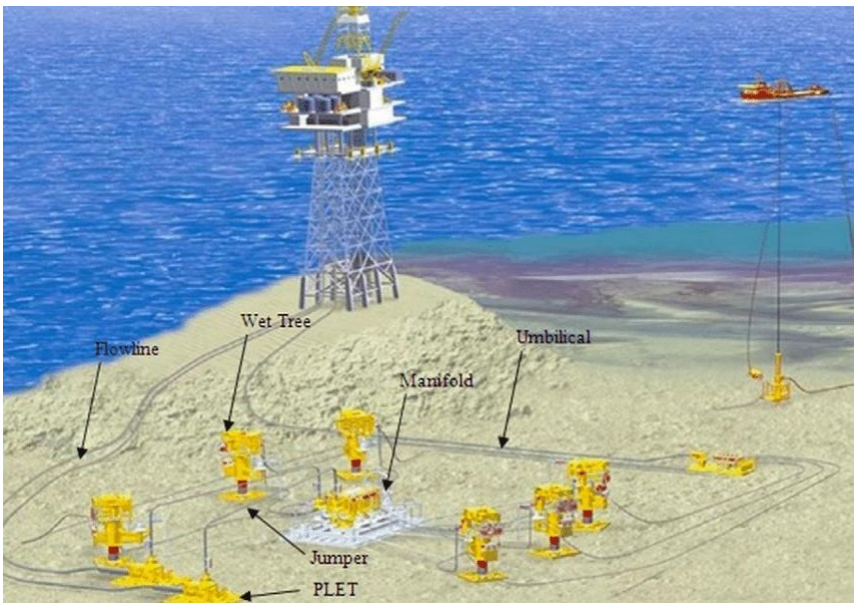

Figura 2.4: Típico sistema submarino de produção com alguns subsistemas destacados [22].

A *flowline* é o conjunto de dutos cuja função é realizar o transporte do conteúdo do reservatório no leito submarino. Este subsistema também pode levar outros materiais, como a água de injeção, utilizada na etapa de extração, e outros produtos químicos usados na manutenção do escoamento dos dutos [22]. O deslocamento dos produtos

petroquímicos até a superfície ocorre graças à presença dos *risers* flexíveis os quais conectam a *flowline* à unidade de tratamento [23].

Os dutos utilizados na *flowline* e nos *risers* diferem em flexibilidade, confecção e composição. Dutos rígidos, como exemplificados na figura 2.5, são em sua grande, maioria feitos de aço e são usados somente na *flowline*. Por operarem no leito marinho, há alguns requerimentos para seu uso, como a presença de uma camada resistente à corrosão ocasionada pela ação da água salgada e um isolamento térmico de modo que não haja a formação de hidratos e o acúmulo de parafina nas paredes do tubo, fato que pode levar ao entupimento parcial ou total da linha [24].

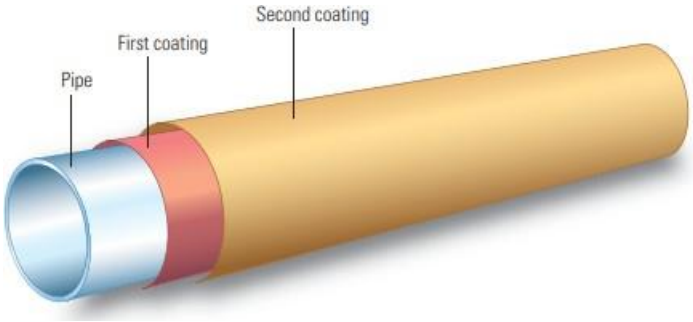

Figura 2.5: Típico duto rígido com revestimento anticorrosão e isolado termicamente [24].

A presença de gás carbônico (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e água durante o transporte dos hidrocarbonetos no tubo também são fatores que podem levar à corrosão interna do tubo. Portanto, é necessário escolher um material de confecção que também apresente propriedades anticorrosivas. Com esse intuito são empregadas ligas de aço-cromo 13% e aço inoxidável duplex, entretanto, para linhas de longas distâncias, a única alternativa economicamente viável são os tubos de aço-carbono [22].

Por outro lado, os dutos flexíveis formadores dos *risers* e, por vezes, empregados na *flowline*, são formados por diferentes camadas metálicas e poliméricas, como indicado na figura 2.6 [22]. De maneira geral, um tubo flexível apresenta cinco camadas: uma carcaça mais interna de aço inoxidável duplex, uma barreira polimérica de pressão interna, uma armadura de pressão feita de aço-carbono, fitas, que compõem a armadura de pressão também feita de aço-carbono e, uma camada polimérica externa[25].

Figura 2.6: Típica estrutura de um duto flexível [25].

Durante o processo de extração, três etapas distintas são empregadas, elas têm como objetivo, além de garantir uma alta eficiência de extração, manter a alta pressão dentro do reservatório. A primeira consiste na movimentação natural do petróleo pelo duto, causada pela diferença de pressão entre o reservatório e a superfície. No entanto, conforme o conteúdo do reservatório diminui, sua pressão interna também decresce, causando a redução do escoamento. Nesta etapa é possível extrair de 5% a 30% do total do reservatório [26].

A segunda etapa, que consiste na aplicação da técnica de alagamento (em inglês, *flooding*), é caracterizada pela injeção de água salgada na outra extremidade do reservatório. A água injetada força o escoamento do petróleo no duto e aumenta a pressão a valores equiparáveis aos originais. Contudo, devido à proximidade entre as densidades do petróleo e da água, é possível que, em determinado momento, a água de injeção seja extraída no lugar do petróleo. A partir deste momento, tem início a terceira etapa de extração, que consiste na injeção de água quente no reservatório e tem por finalidade a modificação da viscosidade do petróleo [26].

Estudos mostram que, além de diminuir a viscosidade do petróleo, a água quente também diminui a tensão interfacial entre o petróleo e a água, aumenta a área de atuação do *flooding* e, desta forma melhora o deslocamento do material. Ao mesmo tempo, os fluidos e a rocha sofrem expansão térmica, contribuindo para a manutenção da alta pressão no reservatório [27].

2.4 NORM em rejeitos da indústria petrolífera

Durante o *flooding*, as águas de injeção, formação e condensação, esta última, oriunda da variação de pressão no reservatório, se misturam e a solução resultante recebe o nome de água de produção [21]. Ela é um dos principais rejeitos da indústria petrolífera e apresenta valores de atividade que variam de 1 $Bq \cdot kg^{-1}$ a 10 $Bq \cdot kg^{-1}$, tendo como isótopo mais abundante o ^{40}K [7].

As incrustações nos dutos são subprodutos recorrentes nesse processo e podem ser geradas por mudanças de pressão, pela evaporação nos dutos de extração e, principalmente, pela incompatibilidade da água de injeção com a água de formação. A diferença da concentração de sais e os diferentes níveis de pH destas soluções aquosas resultam na precipitação de metais alcalinos terrosos na forma de sulfatos, carbonatos e silicatos, dentre os quais destacam-se o sulfato de bário ($BaSO_4$), o sulfato de estrôncio ($SrSO_4$) e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O acúmulo destes precipitados forma incrustações, como indicado na figura 2.7, as quais, além de ocorrerem nos dutos de extração, também se dão nas bombas de pressão, na tubulação conectando as bombas até os barris separadores e nos barris de petróleo [21] [7].

Figura 2.7: Incrustações em um duto de petróleo [28].

Em razão de também pertencer ao grupo 2 da tabela periódica e tendo, consequentemente, propriedades químicas similares ao bário, ao cálcio e ao estrôncio, o Ra é co-precipitado, especialmente na forma de sulfato. Fatores como sua disponibilidade no reservatório, a composição da água de formação e os processos aplicados na extração, causam a deposição de Ra nas incrustações. A atividade média

destes subprodutos pode atingir valores em torno de 18000 $Bq \cdot kg^{-1}$, passíveis de grandes variações, de acordo com diferenças no meio geológico [21] [7].

A borra de petróleo (figura 2.8) é outro subproduto muito comum no processo de extração. Este material viscoso consiste principalmente de uma mistura de restos minerais, precipitados, petróleo, água produzida e areia e contém majoritariamente silicatos em sua composição, podendo apresentar altas concentrações de bário. Vale destacar que este rejeito é comumente encontrado nos barris de petróleo, juntamente com sedimentos originários das incrustações [7].

Assim como nas incrustações, a radioatividade da borra se deve principalmente à presença de precipitados de sulfato de rádio, podendo ter certa contribuição de argilas e limos radioativos [5]. É importante destacar que devido à presença de água produzida em sua composição, a borra pode pode apresentar maiores quantidades de ^{40}K. Uma avaliação realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) em 2017, concluiu que a atividade dos radionuclídeos de Ra na borra pode chegar a 2775 $Bq \cdot kg^{-1}$ e, embora este valor seja menor do que o das incrustações, a borra é, no entanto, mais solúvel no meio ambiente [7].

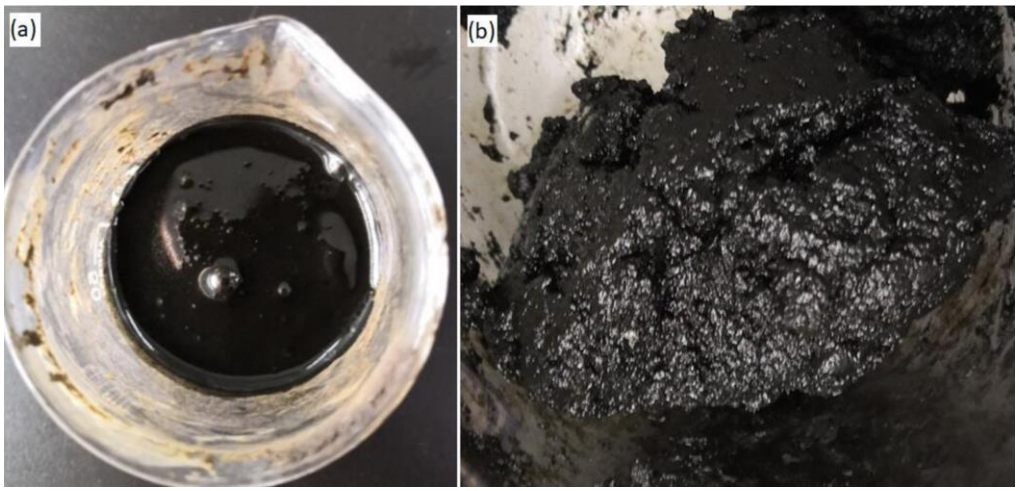

Figura 2.8: Borra de petróleo em diferentes fases: **a)** Borra de petróleo **b)** Borra de petróleo após separação líquido-sólido [29].

De acordo com as diretrizes básicas de proteção radiológica, descritas na norma 3.01 da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), órgão responsável pela orientação, planejamento, supervisão e controle do programa nuclear do Brasil, o limiar de dose efetiva anual para indivíduos do público não deve ultrapassar a marca de 1 *mSv* [6]. Em virtude disto, rejeitos contendo NORM, além de oferecerem riscos ao meio

ambiente caso indevidamente tratados ou não detectados, também representam um risco em potencial para aqueles que trabalham na indústria petrolífera que, por consequência, são constantemente expostos à radiação emitida por estes materiais.

Para evitar que indivíduos do público sejam expostos desnecessariamente, a detecção da radiação emitida por rejeitos da indústria petrolífera é de suma importância, sobretudo daquela advinda das incrustações, que são os rejeitos mais ativos e aqueles de ocorrência mais ampla [7].

2.5 Métodos analíticos empregados na determinação de radionuclídeos

A análise de radionuclídeos pode se dar através de uma gama de técnicas analíticas diferentes. No entanto, a escolha do método depende de uma série de fatores como por exemplo o tipo e proveniência da amostra, seu estado, a natureza dos analitos e o caráter qualitativo ou quantitativo da análise.

Amostras provenientes da indústria petrolífera, em especial a borra e as incrustações, podem ter suas análises dificultadas por conta da presença de produtos de decaimento das séries do ^{238}U e ^{232}Th em sua composição. É importante relembrar que mesmo ao precipitarem, o ^{226}Ra e ^{228}Ra dão continuidade às suas respectivas séries de decaimento, gerando elementos filhos que, com o passar dos anos, entrarão em equilíbrio com os isótopos de Ra [5].

Estes rejeitos, apesar de por vezes apresentarem alto teor de complexidade, ainda podem ser analisados por intermédio de diversas técnicas analíticas embasadas em diferentes princípios físicos, como por exemplo a fluorescência de raios X (XRF), a análise de ativação neutrônica (NAA), a espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), a espectrometria de massas por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) e a espectrometria gama [5].

Devido ao fato da grande maioria dos NORM emitirem raios gama ao decaírem, independentemente do tipo de decaimento, a espectrometria gama é extremamente versátil para sua análise. Além disso, esta técnica, conhecida por sua mobilidade, velocidade e eficiência, apresenta caráter não destrutivo e fornece dados qualitativos assim como quantitativos do material analisado, que possibilitam a identificação dos radionuclídeos e a determinação de suas respectivas atividades [5]. Os detectores utilizados neste tipo de espectrometria são agrupados de acordo com os tipos de

materiais usados na confecção do equipamento, dentre os quais destacam-se os detectores semicondutores, os detectores de cintilação e os detectores a gás [30]. É importante destacar que mesmo detectores de um mesmo tipo podem também apresentar variações de performance, em razão do material utilizado pelo equipamento para interagir com a radiação.

Detectores cintiladores têm seu funcionamento baseado na interação da radiação ionizante com um material cintilador, o qual, ao emitir luz, tem seus fótons convertidos em um sinal elétrico correspondente, gerado com o auxílio de um tubo fotomultiplicador. Dentre os diferentes materiais utilizados para emissão de luz, sobressaem-se os cintiladores orgânicos e inorgânicos e, embora o princípio no qual a técnica espectrométrica se fundamenta seja o mesmo, cada tipo ainda apresenta variações de acordo com o composto cintilador do detector [31].

Cintiladores inorgânicos são preferíveis para a detecção de raios X e raios gama devido a sua alta densidade e eficiência quando comparado aos demais. Tais detectores apresentam dimensões variadas e são compostos por cristais de alta densidade, classificados em duas categorias: cerâmicas policristalinas e monocristais inorgânicos, estes o tipo o mais difundido. Detectores cintiladores inorgânicos à base de monocristais são usados preferencialmente em ambientes que requerem medições sob condições extremas, como por exemplo o monitoramento de reatores nucleares, exploração espacial e medições submarinas em em altas profundidades [32].

Dentre os diversos detectores de cintilação existentes, os detectores de NaI(Tl) (iodeto de sódio dopado com tálio) se destacam devido à sua vantajosa relação custo-benefício frente a outros detectores de haletos inorgânicos. Outras vantagens da utilização desse tipo de equipamento são sua compatibilidade com diversas fotomultiplicadoras e seu excelente rendimento quântico, razão do número de fótons emitidos pelos fótons absorvidos, como exemplificado na equação 2.1 [31]. No entanto, o cristal deve ser cuidadosamente encapsulado devido a sua alta fragilidade e por ser extremamente higroscópico [32].

$$\Phi = \frac{N_{emitidos}}{N_{absorvidos}} \tag{2.1}$$

Em decorrência deste fato, detectores deste tipo podem ser muito úteis para a realização de medidas laboratoriais, especialmente análises *in-situ* de radionuclídeos. Estudos reportados na literatura mostram que detectores de NaI(Tl) vêm sendo usados em

diferentes ensaios *in-situ* que vão desde medições da radiação gama presente no ar a análises submarinas em altas profundidades [33] [34].

Deste modo, a detecção *in-situ* de NORM provenientes da extração de petróleo pode se dar tanto na superfície quanto no ambiente submarino. No primeiro caso, a detecção pode ser realizada em diferentes setores da unidade de tratamento, como nas bombas de pressão, nas tubulações, nos tanques separadores e nos barris de petróleo, onde pode-se encontrar água de produção, incrustações e/ou borras. Por outro lado, a análise submarina fica restrita à *flowline* e aos *risers*, os quais apresentam, em sua grande maioria, incrustações [7].

2.6 A espectrometria gama submarina

O desenvolvimento de metodologias para a detecção de radiação no fundo do mar teve início a partir do final da primeira metade do século XX. Desde os primeiros estudos, realizados na antiga União Soviética, países como a França, a Bélgica, o Reino Unido e os Estados Unidos foram capazes de contribuir independentemente para o desenvolvimento desta técnica [35].

Deste modo, sabe-se que é possível encontrar sinais de radionuclídeos de ocorrência natural e antropogênica no oceano. No entanto, para que sua detecção seja viabilizada, é preciso que estes elementos estejam presentes em quantidades consideráveis e que suas emissões gama sejam de energias superiores a 100 *keV*. Portanto, radionuclídeos como aqueles formadores dos NORM, em especial o ^{214}Bi e o ^{208}Tl, podem ser facilmente detectados no ambiente submarino. Vale destacar que os dois isótopos mencionados anteriormente fazem parte das séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th, respectivamente, e apresentam diversas emissões gama com de energias superiores a 500 *keV* [35].

Durante a realização de medidas submarinas, um fator relevante a ser considerado é a distância amostra-detector. Há uma elevada disparidade entre as taxas de contagem registradas em contato com a amostra e daquelas obtidas à distância, com quedas significativas de contagem resultantes do aumento da coluna d'água em apenas alguns centímetros. Assim, devido à rápida absorção de raios gama por parte da água do mar, medidas neste tipo de ambiente devem ser realizadas a distâncias muito pequenas, em muitos casos, com o detector até mesmo em contato com a amostra [35].

Outro aspecto importante para este tipo de detecção é a escolha do material utilizado para a confecção da blindagem do detector. Para isso, é imprescindível

selecionar um material que possa resistir a altas pressões e que também seja resistente à corrosão. Este é o caso de materiais como titânio (Ti), vidro de boro silicato e aço inoxidável [34].

O alumínio (Al) é um outro exemplo de material usado na blindagem de detectores. Devido à sua baixa densidade, este metal pode formar ligas metálicas resistentes a altas pressões e, por gerar naturalmente finas camadas de óxido de alumínio (Al_2O_3) em sua superfície, também representa uma boa proteção contra corrosão [36] [37]. Além disso, este metal pode ser adquirido a preços menores no mercado quando comparado a outros metais como o Ti e o aço inoxidável, fazendo com que manutenções em blindagens feitas com alumínio sejam menos custosas.

Capítulo 3

Método proposto

O estudo da viabilidade do sistema de detecção de NORM em dutos submarinos de petróleo foi dividido em três etapas: a escolha do detector a ser empregado no projeto, o estudo das blindagens aplicadas nas simulações e, finalmente, os testes nos tubos com e sem as blindagens de alumínio.

3.1 Etapa I – escolha do detector, definição da geometria de medida e caracterização das amostras

Para garantir a qualidade das análises, um detector devidamente calibrado e com boa resolução precisou ser escolhido. Com esta finalidade, dentre os diferentes equipamentos disponíveis para uso em laboratório, dois detectores de cintilação da parceria *Harshaw/Filtrol* foram selecionados para dar início ao desenvolvimento do trabalho. Estes detectores, dos modelos 8S8/2 e 12S12/3, tinham também dimensões distintas, 2” e 3”, respectivamente, com o intuito de observar a influência das mesmas nas análises das amostras.

As medidas realizadas na etapa I foram feitas através de um sistema analógico de medida, como mostrado na figura 3.1, composto por um módulo de instrumentação, uma fonte de alta tensão externa de 800 *V* e um analisador multicanal Pocket MCA da marca *Amptek*, que utiliza o software ADMCA.

Figura 3.1: Sistema de detecção utilizado na etapa preliminar.

Devido à variedade de radionuclídeos presentes nos rejeitos, a calibração em baixas, médias e altas energias mostrou-se necessária. Para isso, dentre as fontes de calibração presentes em laboratório, foram escolhidas aquelas de ^{155}Eu, ^{137}Cs e ^{22}Na. Após a obtenção dos espectros destas fontes, o detector escolhido foi aquele que apresentou os melhores resultados nas curvas de calibração e resolução levantadas.

Posteriormente, quatro amostras de NORM provenientes da indústria petrolífera e coletadas em datas diferentes foram selecionadas para serem caracterizadas. Estes rejeitos receberam foram nomeados NORM1_20080109, NORM2_20080110, NORM3_20080617 e NORM4_20080622.

A fim de garantir uniformidade nas análises, uma geometria de medida foi definida. Assim, as quatro amostras de NORM foram armazenadas em recipientes de plástico, ocupando volumes de 200 *mL* e, em seguida, a amostra mais antiga - NORM1_20080109 - foi selecionada para testes relacionando a distância amostra-detector. Nestes testes, foram contempladas distâncias simulando a parede de um tubo qualquer, entre 60 *mm* e 120 *mm* e o tempo de aquisição de cada ensaio foi de 1200 *s*.

Em seguida, as outras amostras foram analisadas naquela que foi definida como distância ótima no teste previamente conduzido e os picos mais intensos presentes nos espectros foram atribuídos a seus respectivos radionuclídeos.

3.2 Etapa II – testes com as blindagens de alumínio

Após a seleção do detector, a determinação da geometria de medida e a devida caracterização dos espectros, a próxima fase do trabalho foi a realização de testes com blindagens de Al de diferentes espessuras. Nesta etapa, a amostra que apresentou o maior registro de contagens foi selecionada para testes com quatro blindagens de alumínio de espessuras de 5 *mm*, 10 *mm*, 15 *mm* e 20 *mm*. O rejeito de NORM foi armazenado no mesmo recipiente plástico usado na etapa anterior e a distância amostra-detector foi também aquela escolhida após os testes da etapa I. Contudo, diferentemente da primeira etapa, os componentes de detecção analógicos foram trocados por um MCA *Osprey* da marca *Canberra* (figura 3.2), o qual permite regular a amplificação e a alta tensão digitalmente no software de análise Genie 2000, o que promoveu maior praticidade em comparação ao sistema utilizado anteriormente.

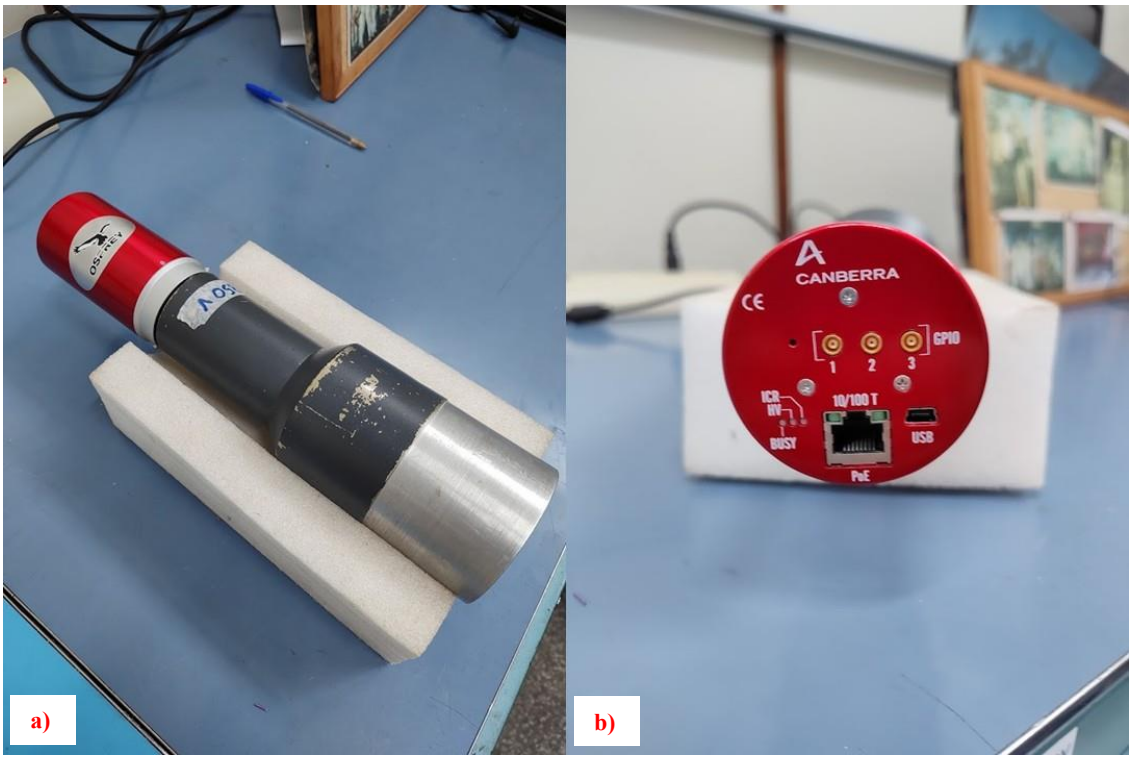

Figura 3.2: Sistema digital utilizado na etapa II: **a**) Sistema acoplado ao detector de NaI(Tl) **b)** Componentes digitais do MCA.

Os espectros das amostras foram obtidos a uma alta tensão de 750 *V* com um tempo de aquisição de 1200 *s*. Em seguida, os espectros gerados foram analisados, tendo como objetivo principal o estudo das mudanças de resolução nas regiões mais

afetadas pelas blindagens da amostra. Após sua análise, as duas blindagens que apresentaram os melhores valores de resolução foram empregadas na etapa III.

3.3 Etapa III – Simulação de medidas nos tubos

A etapa final do trabalho tem como objetivo a realização de simulações de medidas utilizando tubos provenientes no processo de extração do petróleo. Para esta etapa, foram selecionados dois tubos de diferentes materiais: um tubo rígido composto por uma liga de aço carbono, muito aplicado na *flowline*, sem qualquer proteção contra corrosão ou isolamento térmico e outro flexível, que pode ser encontrado tanto na *flowline* quanto nos *risers* - figura 3.3. O emprego de diferentes tipos de tubos tem por finalidade a análise de sua influência na detecção de radiação advinda de rejeitos de NORM em seu interior.

Figura 3.3: Tubos utilizados na etapa III: **a)** Tubo de aço carbono **b)** Tubo flexível.

Nesta fase a amostra e o sistema de detecção utilizados foram os mesmos da etapa II, com três modificações de configuração. O tempo de aquisição, anteriormente de 1200 *s*, foi aumentado para 3600 *s* de modo a reduzir o erro estatístico. As medições foram realizadas, desta vez, com o detector em contato com o tubo, no intuito de simular

análises em ambientes submarinos. Por fim, foram utilizados volumes maiores de amostra para reproduzir a presença de incrustações.

A fim a investigar a contribuição da espessura de incrustação na obtenção dos espectros, a amostra de NORM foi armazenada em dois recipientes plásticos com diferentes diâmetros, simulando um tubo obstruído a meia espessura de incrustação e um tubo totalmente entupido. Todos os testes da etapa III foram, portanto, conduzidos nestas condições.

Após a obtenção dos espectros, os picos mais atenuados pelos efeitos de blindagem dos tubos foram analisados com o intuito de observar variações em suas resoluções. Assim, buscou-se definir para quais tipos de tubos o sistema de detecção se mostra mais eficaz e com que espessuras de blindagem é possível obter melhores valores de resolução.

Capítulo 4

Resultados e discussão

Este capítulo tem como objetivo a exposição e discussão dos resultados obtidos nas etapas I, II e III. Assim como no terceiro capítulo, os resultados e as discussões das análises serão apresentados de acordo conforme as etapas do projeto.

4.1 Etapa I – escolha do detector, definição da geometria de medida e caracterização das amostras

4.1.1 Escolha do detector

Para que as análises pudessem ser realizadas, foi feita primeiramente a calibração dos detectores. Com este intuito, foram selecionadas as fontes de ^{155}Eu, ^{22}Na e ^{137}Cs, as quais têm suas principais energias de decaimento indicadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Principais energias de decaimento das fontes de calibração utilizadas.

Elemento	**Energia de decaimento (*keV*)**	**Intensidade (%)**
^{155}Eu	86,55 105,31	30,70 21,20
^{137}Cs	661,61	85,10
^{22}Na	511,00 1274,53	- 99,94

Os espectros das fontes de calibração obtidos com os detectores de 3"e de 2"são mostrados nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente.

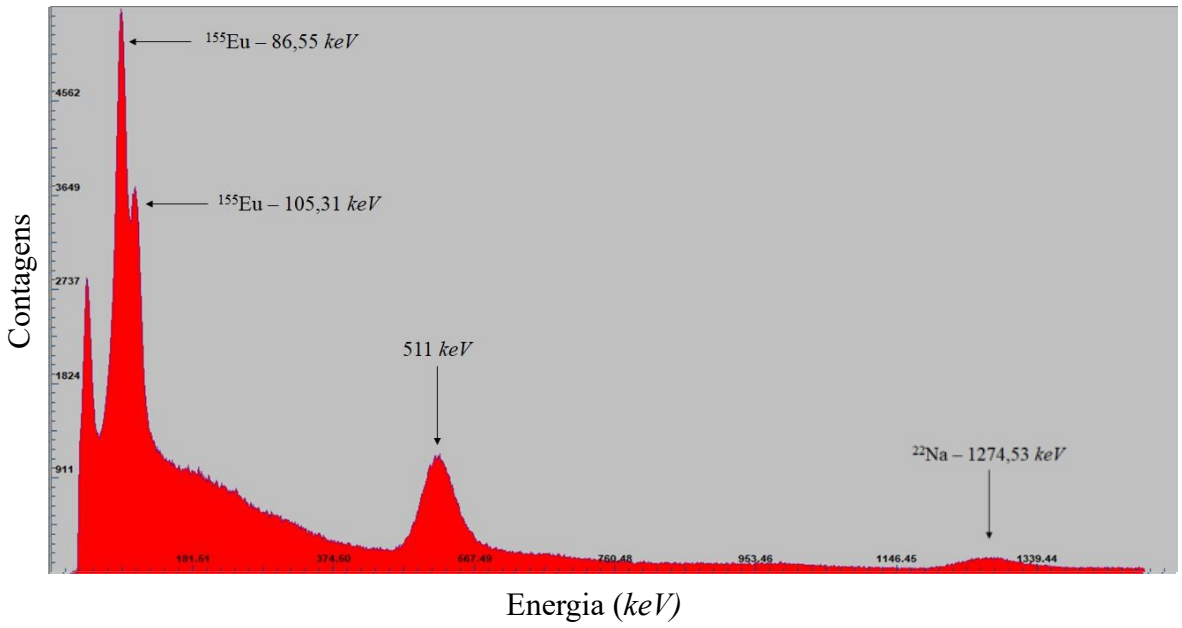

Figura 4.1: Espectro da fonte de ^{155}Eu:^{22}Na com o detector de três polegadas.

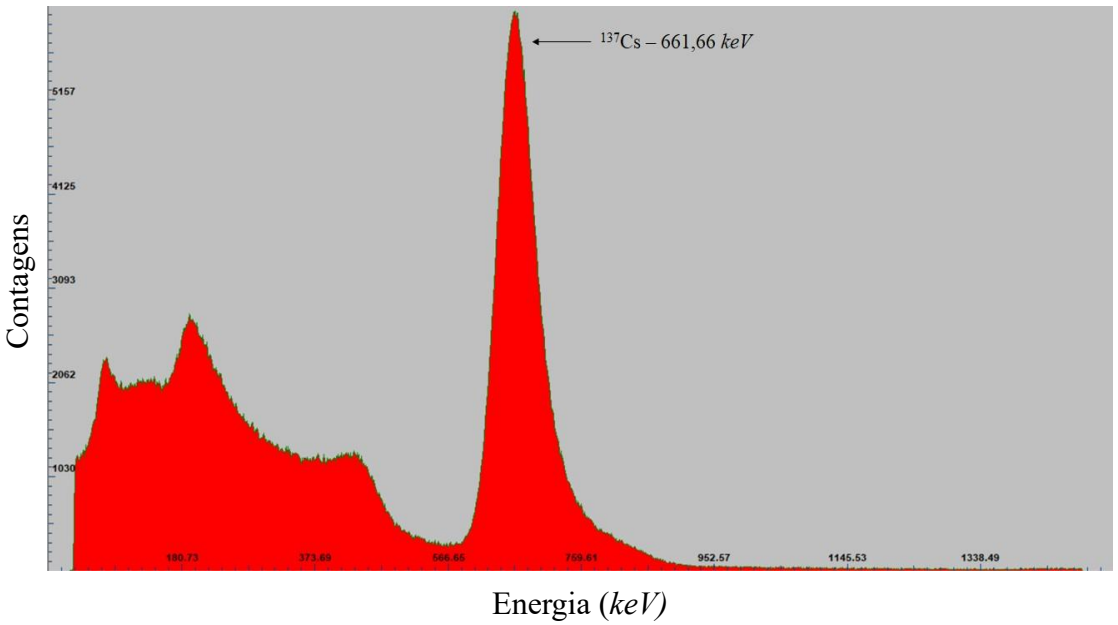

Figura 4.2: Espectro da fonte de ^{137}Cs com o detector de três polegadas.

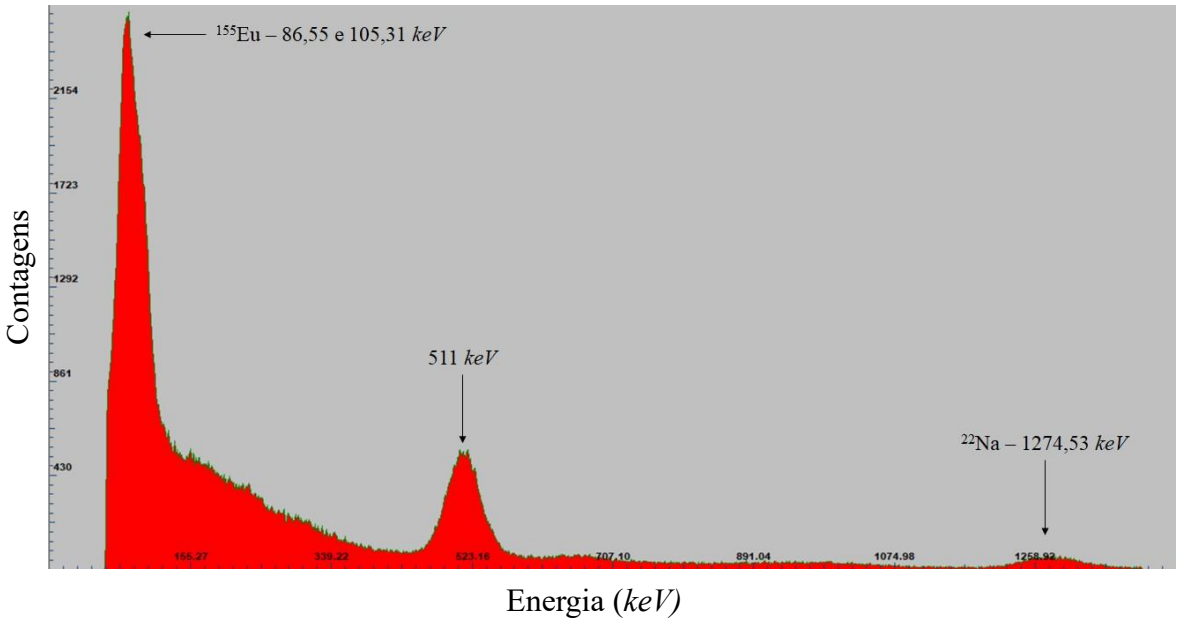

Figura 4.3: Espectro da fonte de ^{155}Eu:^{22}Na com o detector de duas polegadas.

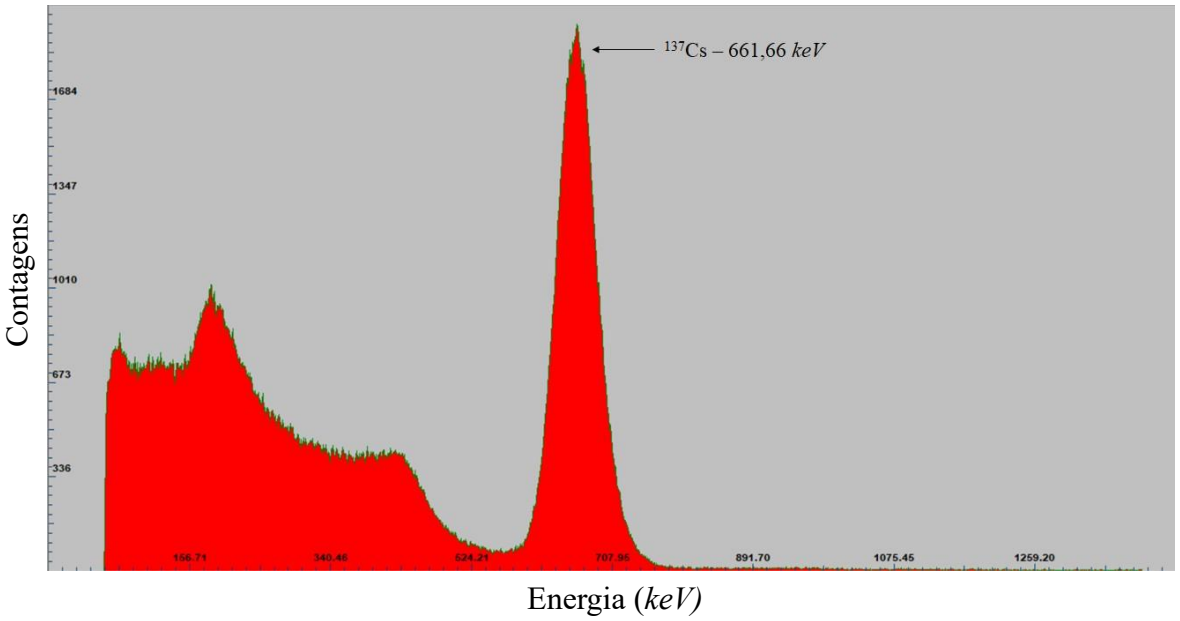

Figura 4.4: Espectro da fonte de ^{137}Cs com o detector de duas polegadas.

A partir da análise imagens, é possível observar que os espectros gerados pela fonte de ^{155}Eu:^{22}Na - figuras 4.1 e 4.3 - apresentam um fotopico que não é originário da emissão gama do núcleo de ^{22}Ne, produto de decaimento do ^{22}Na. Este pico é, na realidade, fruto da radiação de aniquilação do par elétron-pósitron, gerado na formação de pares, em decorrência da energia de emissão gama do ^{22}Na ser superior a 1022 *keV*.

Na figura 4.3, é possível observar que o detector de 2" não conseguiu separar os picos de 86,55 e de 105,31 *keV*, impossibilitando a adição de pontos referentes às baixas energias nas curvas de calibração e de resolução. Já na imagem 4.1, devido à alta proximidade entre as duas primeiras energias, o ponto referente à menor intensidade de emissão foi removido, de modo a garantir a precisão dos resultados e uma maior linearidade da curva de calibração. As curvas de calibração para os detectores de 3"e de 2"encontram-se nas imagens 4.5 e 4.6, respectivamente.

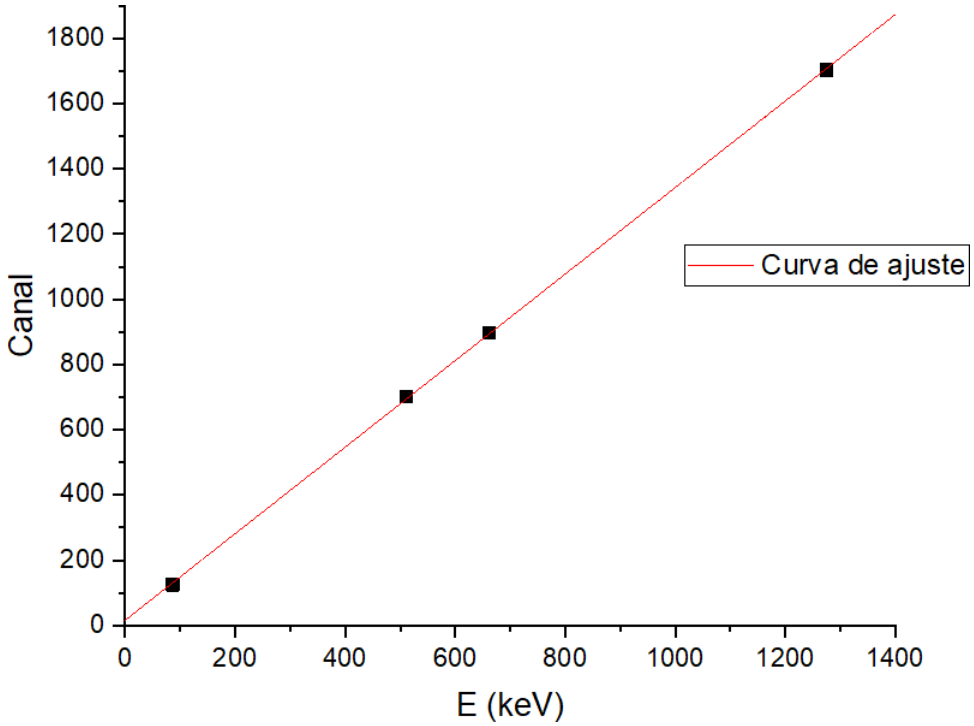

Figura 4.5: Curva de calibração para o detector de três polegadas.

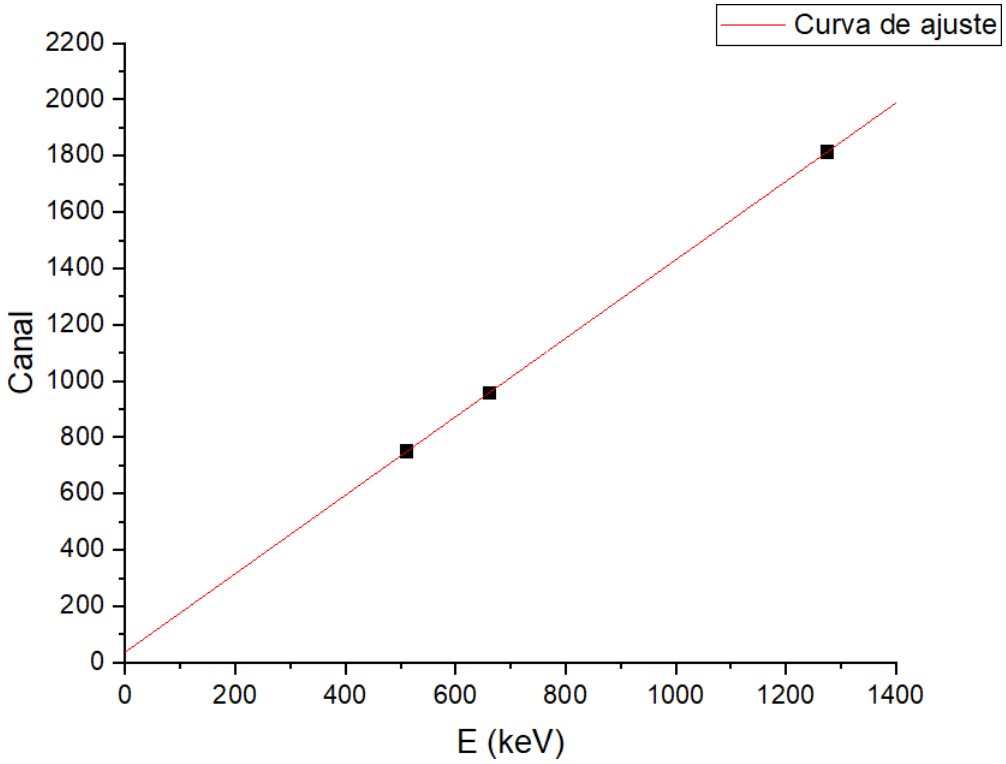

Figura 4.6: Curva de calibração para o detector de duas polegadas.

A fim de determinar o detector a ser utilizado nas etapas seguintes, o último passo foi a obtenção das curvas de resolução. Os gráficos para os dois detectores testados encontram-se nas figuras 4.7 4.8.

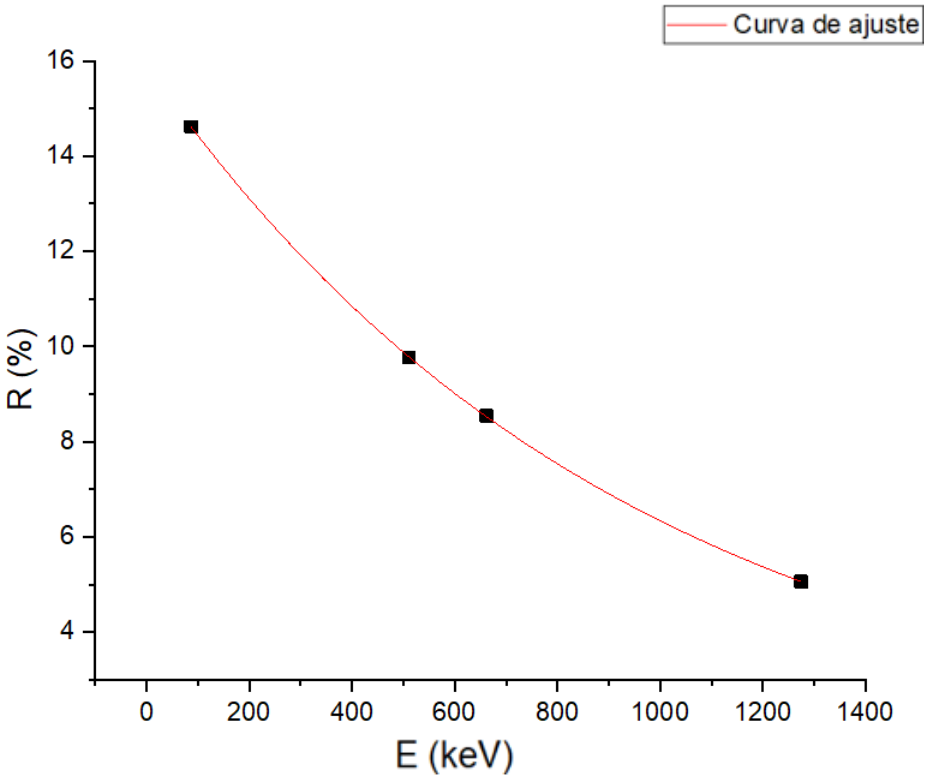

Figura 4.7: Curva de resolução do detector de três polegadas.

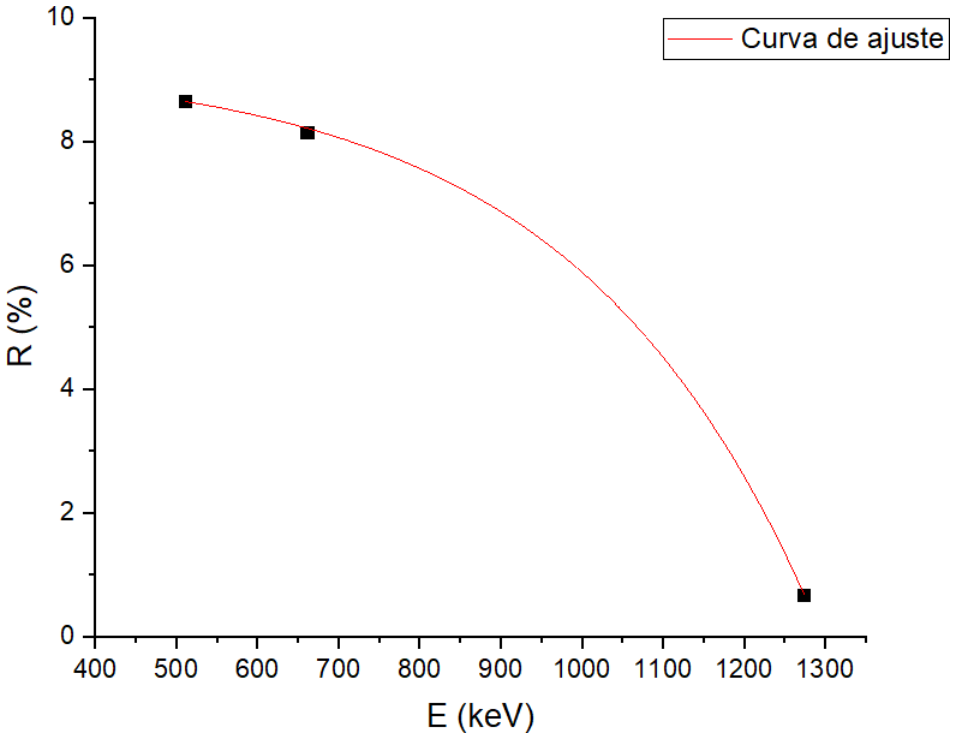

Figura 4.8: Curva de resolução do detector de duas polegadas.

A partir da análise dos referidos dados, concluiu-se que o detector de 3"foi aquele que apresentou os melhores resultados. A falta do ponto de 86,55 *keV*, na figura 4.6, impede a realização de medições exatas em baixas energias, área importante na análise de NORM, devido à gama de radionuclídeos ali presentes. A falta de pontos da curva de calibração em baixas energias prejudica a atribuição dos picos dos vários elementos que compõem a amostra. Outro fator de grande relevância para a escolha dos detectores foi sua qualidade de resolução. Embora o detector de 2"tenha apresentado, percentualmente, melhores valores de resolução em comparação ao detector de 3", o formato atípico da curva de resolução, figura 4.8, e a falta de valores referentes à resolução a baixas energias, fizeram com que o detector de 2"fosse descartado para as etapas seguintes.

4.1.2 Definição da geometria de medida

Com o detector selecionado, a próxima fase do trabalho foi a definição de uma geometria de medida, aplicada no restante da etapa I e nos testes com as blindagens de alumínio. Das quatro amostras disponíveis para testes, foi selecionada aquela com data de coleta mais antiga - NORM1_20080109 - que foi colocada em um recipiente de plástico ocupando um volume de 200 *mL*. Em seguida, foram obtidos espectros da amostra a cinco distâncias diferentes, 60 *mm*, 70 *mm*, 75 *mm*, 90 *mm* e 120 *mm*, todos com tempo de aquisição de 1200 *s*. Os espectros para cada distância encontram-se sobrepostos abaixo, como mostra a figura 4.9.

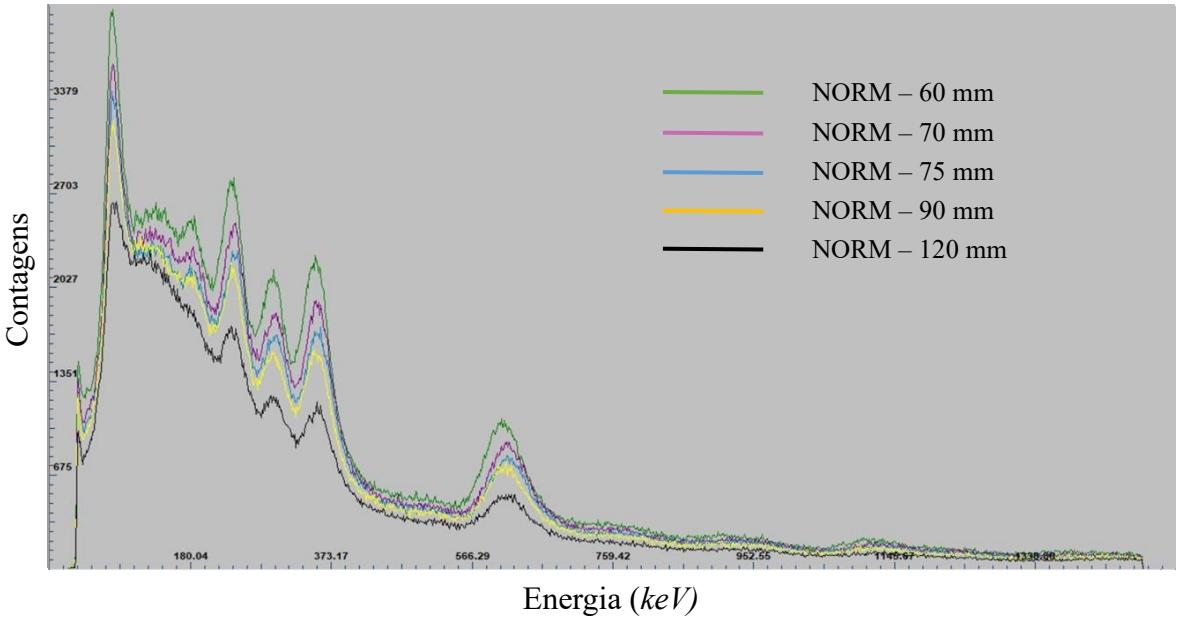

Figura 4.9: Testes de distância amostra-detector com a amostra NORM1.

A relação dos tempos estabelecidos, os tempos reais de medição e o tempo morto registrados pelo detector encontram-se abaixo na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Performance do detector para cada distância de amostra.

Distância	**Tempo real (*s*)**	**Tempo estabelecido (*s*)**	**Tempo morto (%)**
60 *mm*	1208,680	1200	0,723
70 *mm*	1207,870	1200	0,656
75 *mm*	1207,350	1200	0,613
90 *mm*	1206,950	1200	0,580
120 *mm*	1205,890	1200	0,491

A análise das amostras, quer seja para apenas para caracterização, para os testes com as blindagens ou para os testes com os tubos, precisa registrar um bom número de contagens devido a possíveis atenuações sofridas. Além disso, é esperado que o detector apresente baixo tempo morto o que indica maior precisão de suas medições. Em vista disto, distância amostra-detector de 60 *mm* foi considerada a mais apropriada. Ainda que seu tempo morto tenha se mostrado mais elevado do que com as outras distâncias, ele ainda foi inferior a 1%.

4.1.3 Caracterização das amostras

Após a definição da distância amostra-detector, as outras três amostras de NORM, NORM2_20080110 , NORM3_20880617 e NORM4_20080622, foram armazenadas em recipientes plásticos idênticos aos da amostra NORM1, ocupando o mesmo volume. Em seguida, cada amostra foi posicionada a uma distância de 60 *mm* do detector e cada um de seus espectros foi obtido em um tempo de 1200 *s*.

Os radionuclídeos de provável detecção, encontram-se listados na tabela 4.3 conforme o seu isótopo de Ra gerador.

Tabela 4.3: Prováveis radionuclídeos a serem encontrados.

Elemento	**Energia (*keV*)**	**Intensidade (%)**	**Produtos de decaimento**	**Energia (*keV*)**	**Intensidade (%)**
^{228}Ra (5,75 a)	-	-	^{228}Ac (6,15 h)	338,40 911,20	11,27 25,80
^{224}Ra (3,63 d)	241,00	4,10	^{212}Pb (10,64 h)	238,63	43,30
			^{212}Bi (60,55 min)	727,33	6,58
			^{208}Tl (3,1 min)	583,19	84,50
^{226}Ra (1600 a)	186,21	3,59	^{214}Pb (26,8 min)	295,22 351,93	19,30 37,60
			^{214}Bi (19,9 min)	609,20 768,40 1120,30	46,10 4,940 15,10

Os espectros NORM1, NORM2, NORM3, NORM4 obtidos com o detector de 3" encontram-se dispostos nas imagens 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, com seus principais fotopicos destacados.

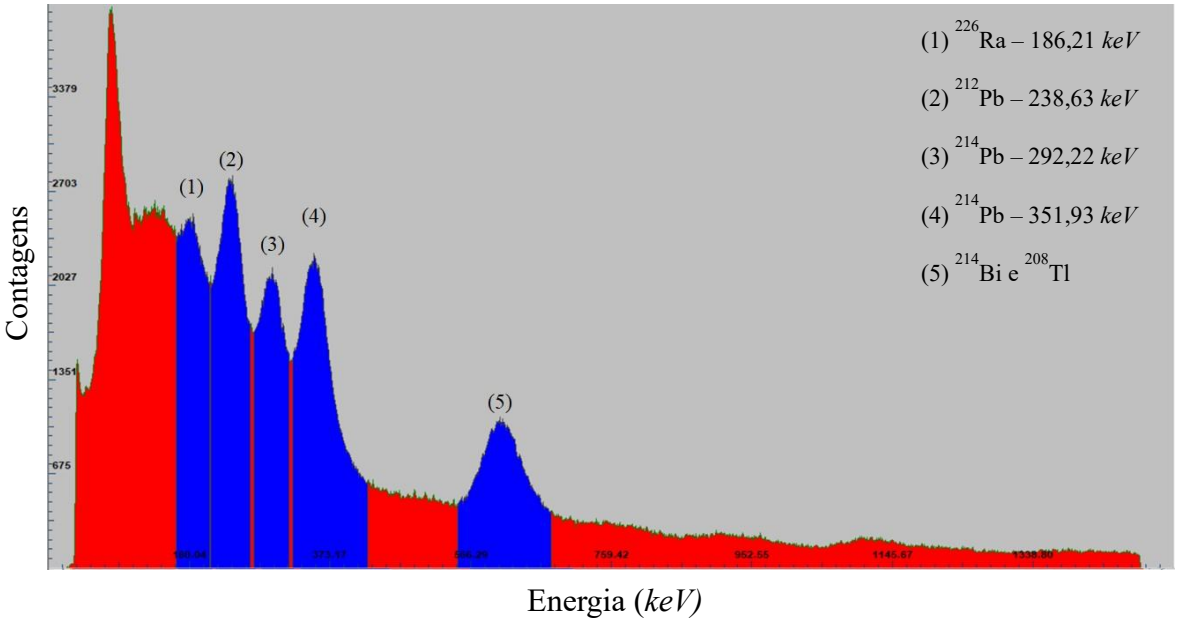

Figura 4.10: Espectro da amostra NORM1 obtido com o detector de três polegadas.

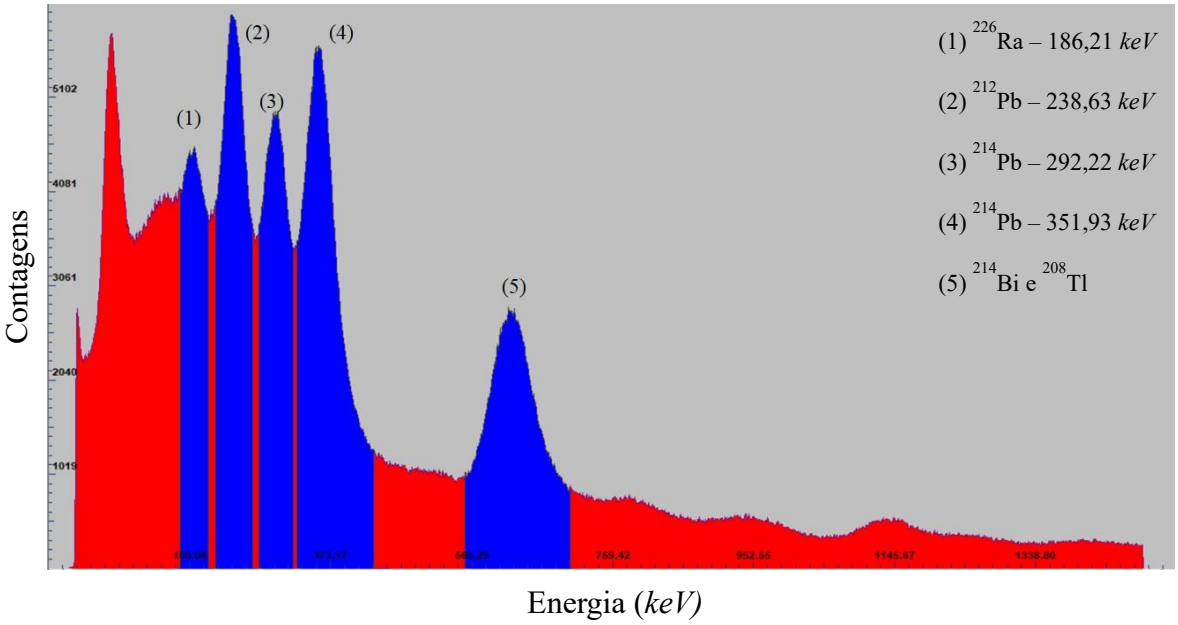

Figura 4.11: Espectro da amostra NORM2 obtido com o detector de três polegadas.

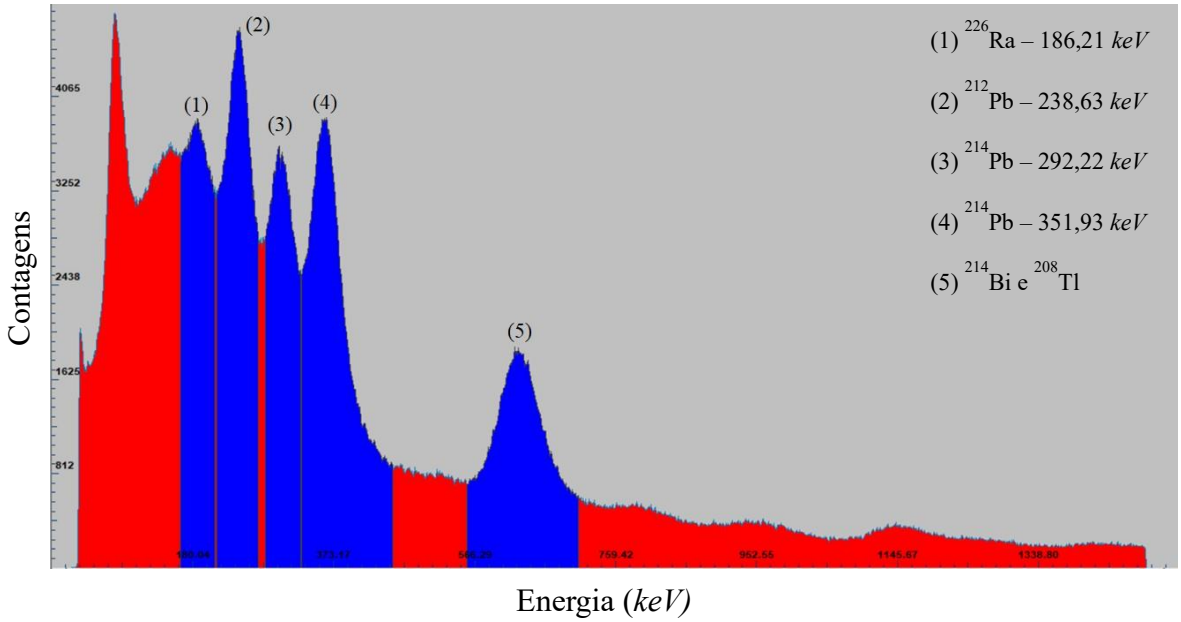

Figura 4.12: Espectro da amostra NORM3 obtido com o detector de três polegadas.

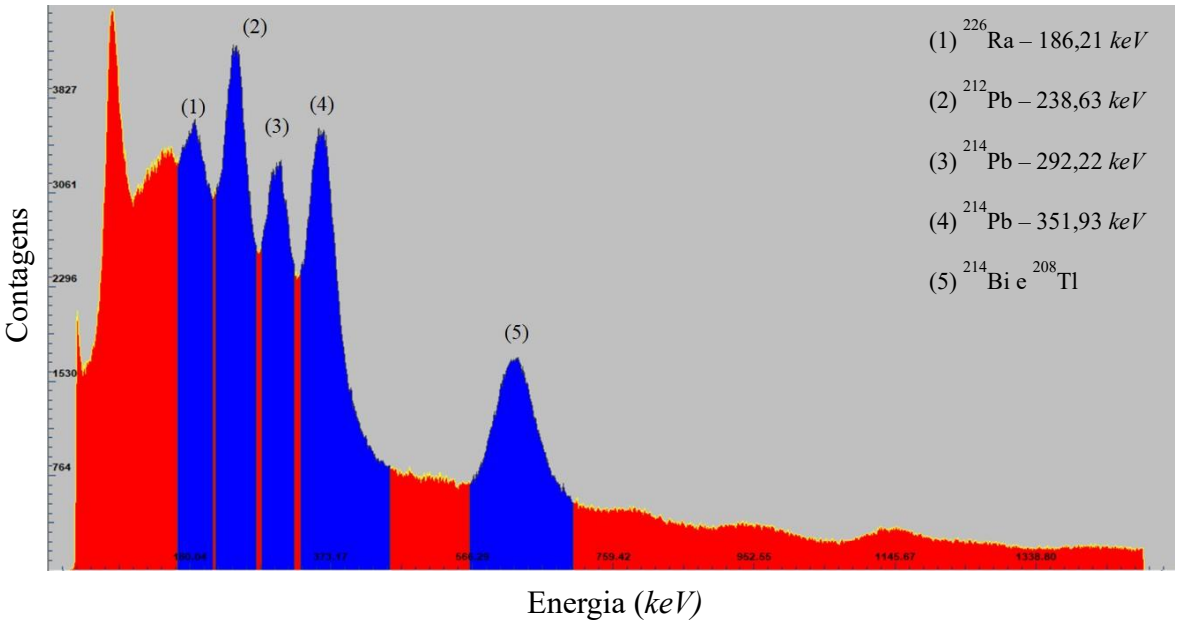

Figura 4.13: Espectro da amostra NORM4 obtido com o detector de três polegadas.

As amostras apresentam comportamento bastante similar até a marca dos 700 *keV*. De 0 a 100 *keV*, as emissões dos raios X característicos de elementos como Tl, Pb e Bi são predominantes. O primeiro pico referente a uma emissão gama observável é referente ao ^{226}Ra, por volta de 186,21 *keV*. Voltando à figura 4.15, é possível observar que a distância de 60 *mm* é aquela que apresenta o sinal mais intenso deste radionuclídeo, reafirmando a escolha desta distância para as análises com as blindagens. Mais adiante,

observam-se três emissões gama referentes aos isótopos de Pb: o ^{212}Pb, da série do Th, com um pico 238,63 *keV* e o ^{214}Pb, pertencente à série do U, com duas emissões em 295,22 *keV* e 351,93 *keV*, respectivamente.

O último pico destacado, embora pareça ser referente a apenas um único elemento, representa na verdade a sobreposição dos sinais do ^{208}Tl e do ^{214}Bi. No estudo datado de 2005 sobre a radioatividade proveniente de elementos naturais, traço e abundantes, presentes em carvão betuminoso, Duliu et al. calcularam a atividade de ^{238}U, ^{235}U e ^{232}Th a partir de um espectro gerado por um detector semicondutor de Ge(Li), como mostra a figura 4.14. Esta classe de detectores conhecida por sua melhor resolução quando comparada aos cintiladores inorgânicos [38].

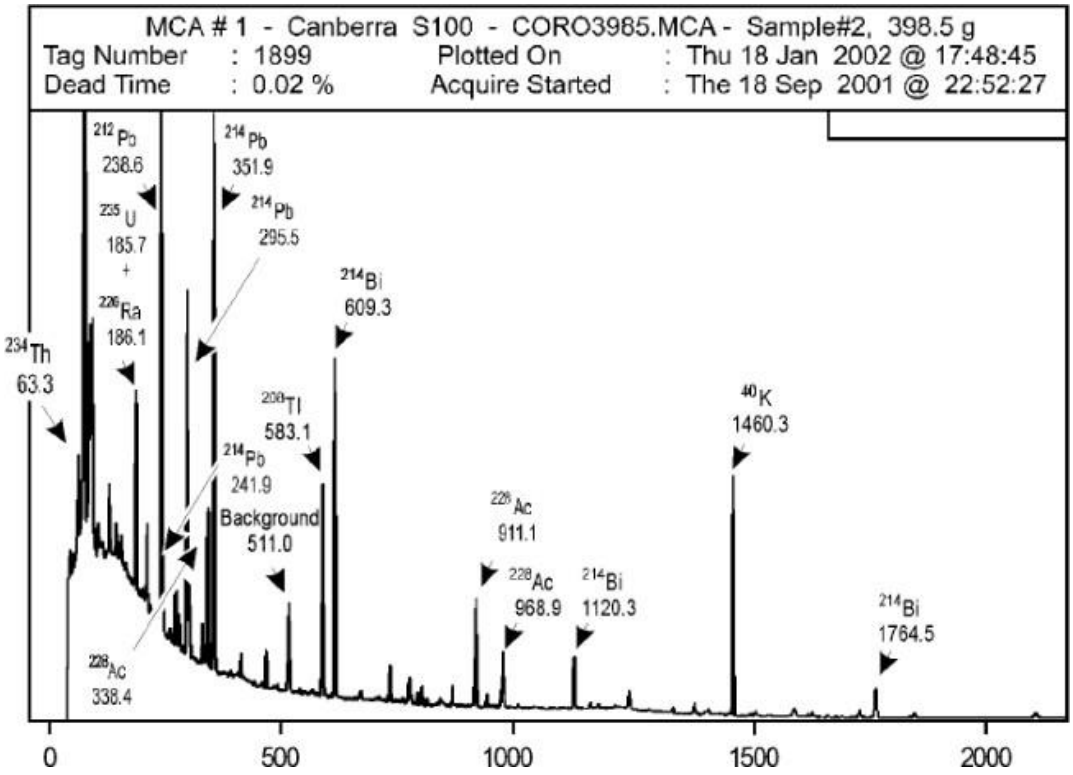

Figura 4.14: Espectro de uma amostra de carvão betuminoso publicado no trabalho de Duliu et al. [38]

No espectro obtido pelos pesquisadores, observa-se que o ^{208}Tl apresenta uma emissão intensa próxima ao também intenso fotopico do ^{214}Bi. Assim, pode-se concluir que o pico registrado nesta mesma região no espectro das amostras de NORM é a sobreposição dos fotopicos destes dois radionuclídeos.

A partir dos 700 *keV*, constata-se um aumento na intensidade dos picos, como mostra a figura 4.15. As amostras NORM2, NORM3 e NORM4 apresentam, na

região de 750 *keV* a 800 *keV*, um aumento considerável do sinal do que seria correspondente a uma outra emissão do ^{214}Bi. Não foi possível atribuir os picos restantes a outros radionuclídeos.

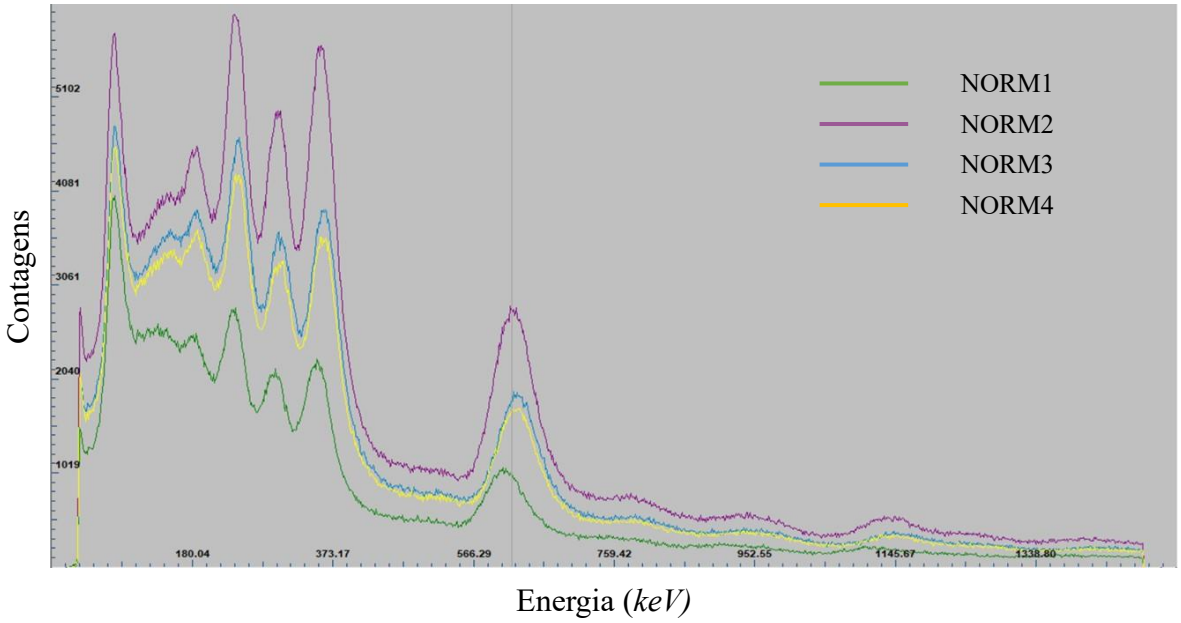

Figura 4.15: Sobreposição dos espectros das amostras de NORM.

Posteriormente, a amostra NORM2 foi selecionada para ser utilizada nas duas etapas restantes do projeto. A escolha desta amostra baseou-se na maior intensidade dos picos ao realizar a sobreposição com as amostras e por apresentar um sinal de Ra bem definido, diferentemente da amostra NORM1.

4.2 Etapa II – utilizando o Genie 2000 e testes com as blindagens de alumínio

4.2.1 Utilizando o Genie 2000

Como mencionado no capítulo 3, o sistema de medida analógico utilizado na etapa anterior foi trocado por um inteiramente digital da marca *Canberra*, fazendo com que alterações fossem implementadas. A necessidade de calibrar novamente o detector, modificações na amplificação, na alta tensão, agora reduzida para 750 *V* e a redução do número de canais utilizados pelo MCA, agora 1024 canais, fizeram com que a resolução do sistema precisasse ser analisada novamente.

As fontes utilizadas para calibração do detector foram as mesmas da etapa anterior e seus espectros foram obtidos em um intervalo de 600 *s*. As curvas de calibração e resolução do novo sistema são mostradas nas imagens 4.16 e 4.17, respectivamente.

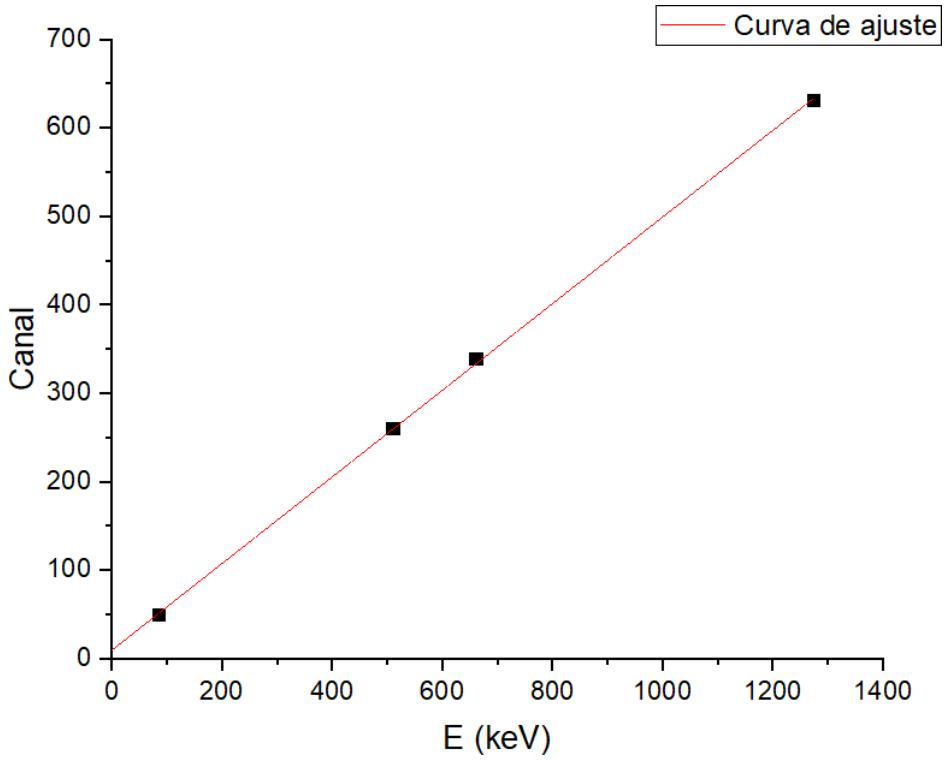

Figura 4.16: Curva de calibração para o sistema digital *Canberra*.

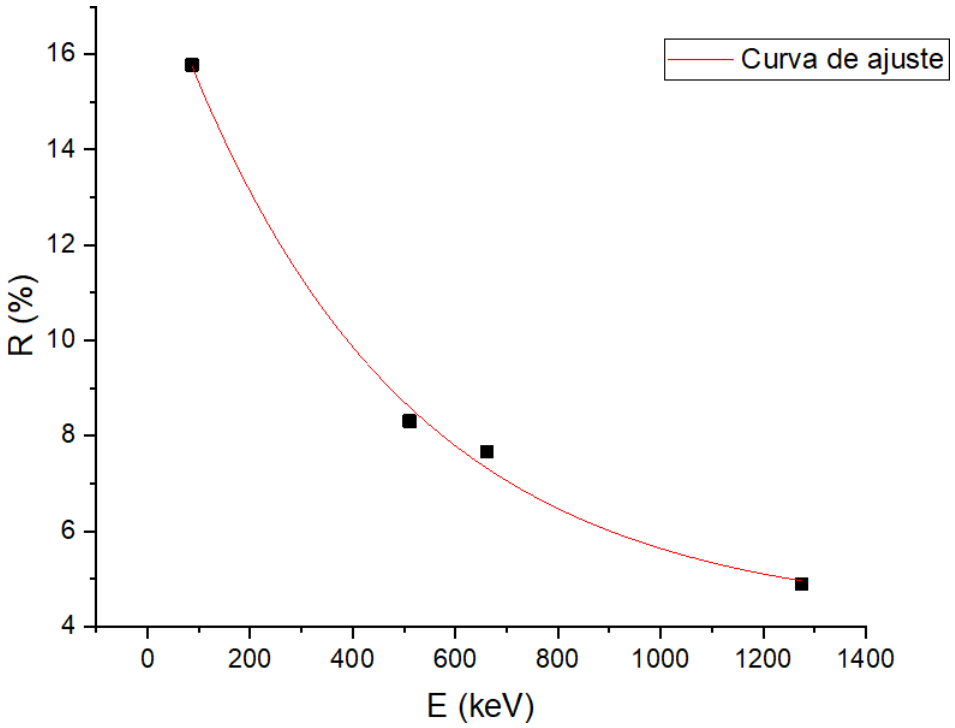

Figura 4.17: Curva de resolução para o sistema digital *Canberra*.

Os pontos utilizados na curva de calibração na figura 4.16 foram os mesmos da curva obtida na etapa I (figura 4.5). A curva de resolução descrita na imagem 4.17, embora com resultados inferiores de resolução para baixas energias quando comparada àquela do sistema analógico (figura 4.7), demonstra melhor performance do sistema para maiores energias, como por exemplo nos pontos de 511 *keV* e 661,66 *keV* .

4.2.2. Ensaio com as blindagens

Quatro blindagens com espessuras de 5 *mm*, 10 *mm*, 15 *mm* e 20 *mm* foram escolhidas para os ensaios desta etapa. As resoluções de pico obtidas com cada blindagem foram comparadas com as resoluções dos picos da amostra pura e em seguida, as duas que apresentaram melhores resultados seguiram para os testes com os tubos.

Amostra sem blindagem

O espectro da amostra NORM2 - agora chamada apenas de NORM - obtido por 1200 *s*, sem blindagem encontra-se abaixo na figura 4.18.

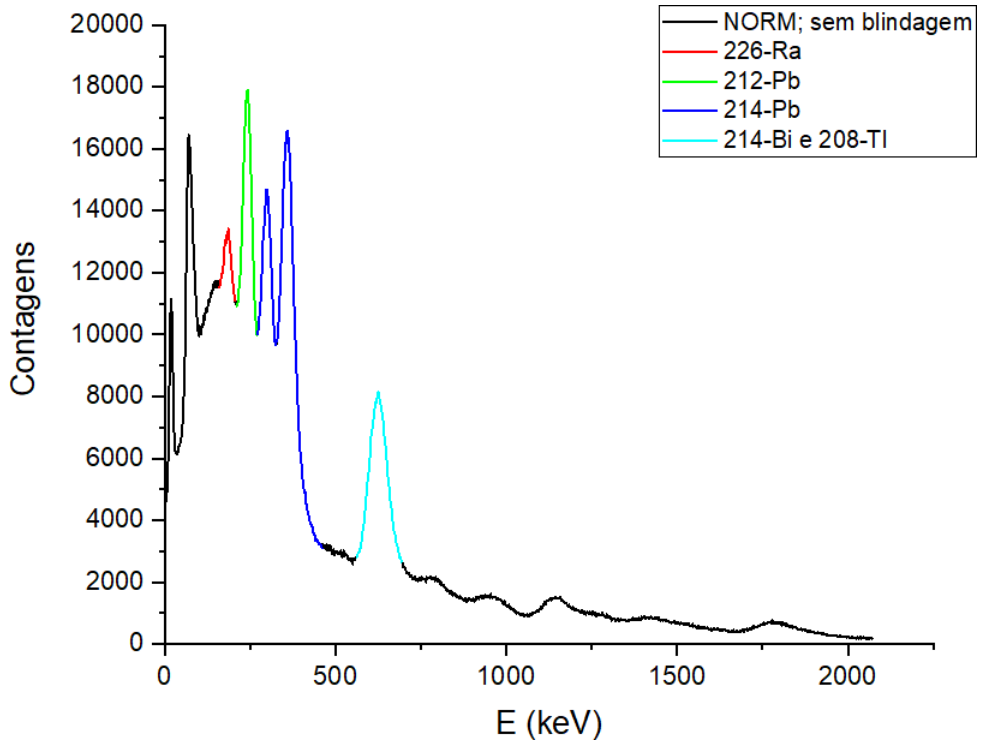

Figura 4.18: Espectro da amostra NORM2 sem blindagem.

O espectro na figura 4.18 apresenta o mesmo aspecto daquele obtido com o sistema analógico - figura 4.11. Desejava-se que as mudanças na configuração do sistema fossem capazes gerar um espectro que permitisse a observação de sinais distintos do ^{214}Bi e do ^{208}Tl, permitindo a análise da resolução de seus picos.

A presença deste pico não resolvido impede análises quantitativas das atividades dos isótopos de Ra. Como visto no espectro da imagem 4.15, os sinais do ^{208}Tl e do ^{214}Bi encontram-se separados dos demais picos do espectro. Este afastamento permite uma marcação precisa destes picos para o cálculo das atividades de ^{228}Ra e ^{226}Ra, respectivamente. Como no espectro obtido os picos encontram-se completamente sobrepostos, impedindo a realização de uma possível deconvolução, as análises feitas foram puramente qualitativas, baseadas apenas nos resultados de resolução dos picos

de ^{226}Ra (186,210 *keV*), ^{212}Pb (238,630 *keV*) e ^{214}Pb (295,220 *keV* e 351,930 *keV*), como mostra a tabela 4.4.

Tabela 4.4: Informações dos picos para a amostra NORM sem a blindagem.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
226-Ra	186,210	22,241	88 - 110	11,944
212-Pb	238,630	26,038	113- 142	10,911
214-Pb	295,220	24,520	143 - 169	8,306
214-Pb	351,930	34,816	171 - 235	9,893

Idealmente, os valores percentuais dos picos estudados devem seguir o mesmo comportamento da curva de resolução do detector. A tabela 4.4, demonstra que as resoluções seguem o comportamento esperado até a primeira emissão gama do ^{214}Pb e, a partir deste ponto, há um aumento de aproximadamente 1,5%. Concluiu-se que este acréscimo foi causado pela contribuição de uma emissão de baixa intensidade em 338,40 *keV* advinda do ^{228}Ac, que é bem próxima da segunda emissão gama do ^{214}Pb (por volta de 350 *keV*), como mostra a tabela 4.3. De fato, o espectro obtido por Duliu et al. - figura 4.14 - mostra a proximidade destes dois picos, confirmando a possível influência do actínio na resolução do segundo pico do ^{214}Pb observado na figura 4.18. No entanto, devido à baixa intensidade de pico do Ac, o pico em 351,930 *keV* do Pb continuou sendo considerado nas análises de resolução.

Blindagem de 5 *mm*

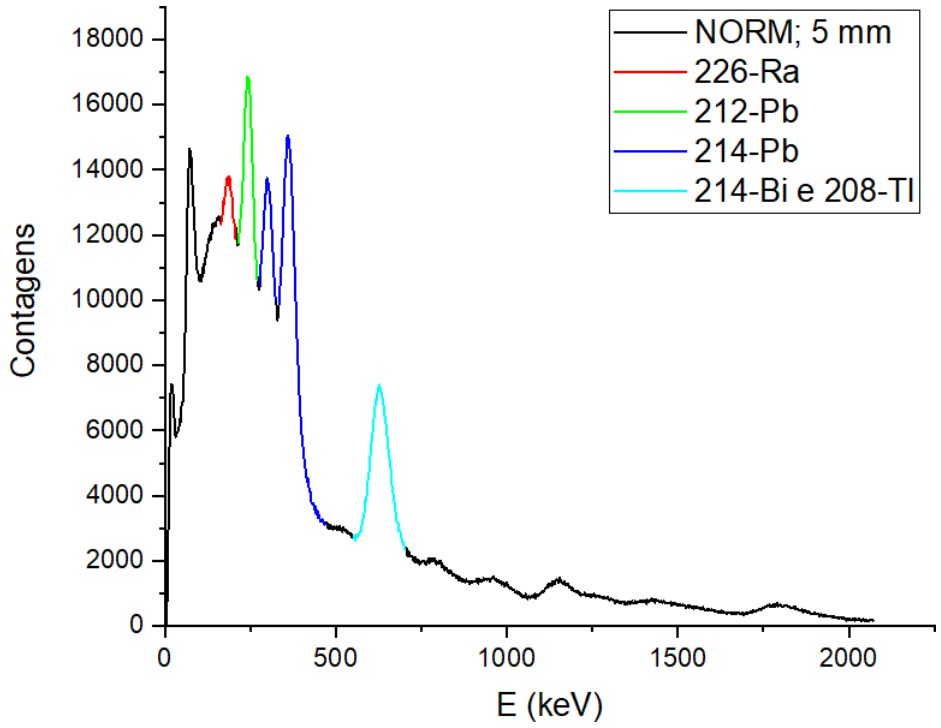

Figura 4.19: Espectro da amostra NORM com a presença de uma blindagem de 5 *mm*.

Os resultados da análise das resoluções dos picos dos radionuclídeos ^{226}Ra, ^{212}Pb e ^{214}Pb encontram-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Informações dos picos para a amostra NORM com uma blindagem de 5 *mm*.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**	**Aumento de R (%)**
226-Ra	186,210	22,388	90 - 111	12,023	0,079
212-Pb	238,630	27,967	115 - 142	11,720	0,809
214-Pb	295,220	26,944	146 - 168	9,127	0,821
214-Pb	351,930	34,901	173 -239	9,917	0,024

Conforme esperado, a tabela 4.5 indica um aumento nos valores percentuais de resolução, causados pelo espalhamento incoerente dos raios gama ao atravessarem a blindagem de Al. Contudo, vale salientar que, devido ao aumento de menos de 1% de todos os picos analisados os resultados provaram ser satisfatórios.

Blindagem de 10 *mm*

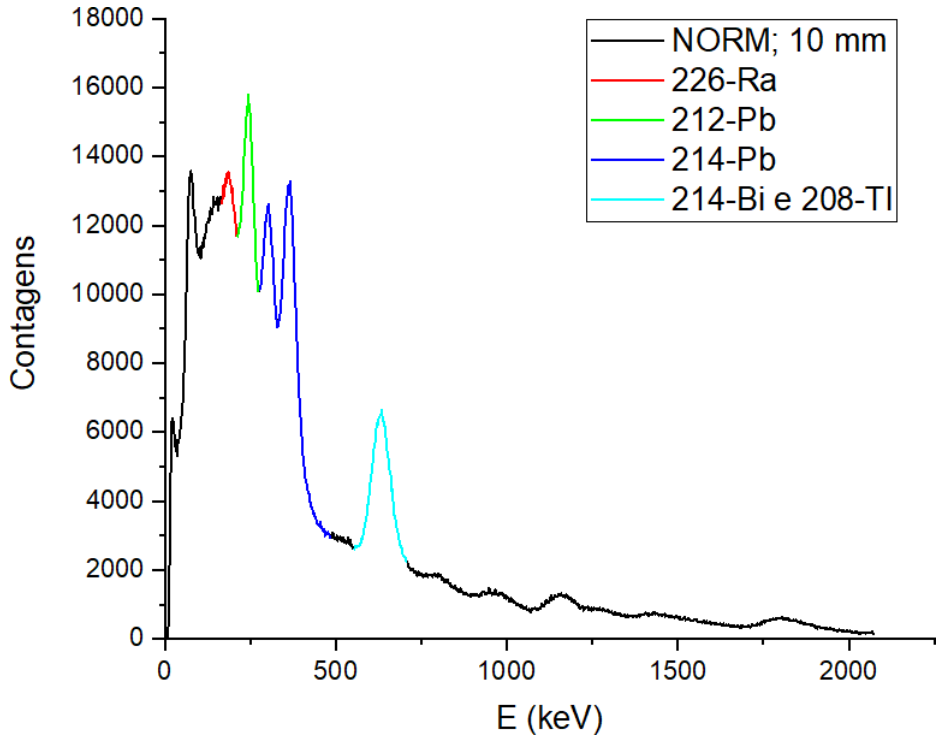

Figura 4.20: Espectro da amostra NORM com a presença de uma blindagem de 10 *mm*.

Tabela 4.6: Informações dos picos para a amostra NORM com uma blindagem de 10 *mm*.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**	**Aumento de R (%)**
226-Ra	186,210	23,907	91 - 112	12,839	0,895
212-Pb	238,630	27,203	114 - 143	11,400	0,489
214-Pb	295,220	26,828	146 - 170	9,087	0,781
214-Pb	351,930	31,999	172 - 246	9,092	-0,801

A tabela 4.6 indica que o pico em 351,930 *keV* apresentou um valor de resolução melhor do que quando analisado sem nenhuma blindagem. Esta melhora aparente pode ser atribuída à atenuação dos raios gama provenientes do decaimento do ^{228}Ac, resultando em uma menor contribuição desse isótopo para o pico sobreposto com o ^{214}Pb. Além disso, constatou-se que todas as variações percentuais permaneceram menores que 1%, indicando boa performance da blindagem.

Blindagem de 15 *mm*

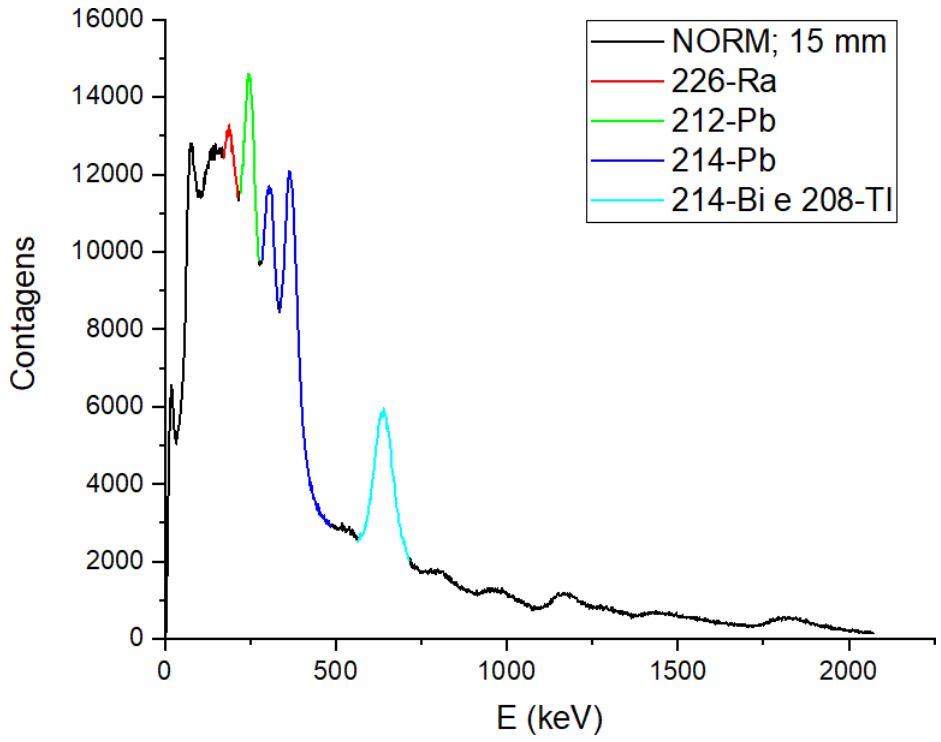

Figura 4.21: Espectro da amostra NORM com a presença de uma blindagem de 15 *mm*.

Tabela 4.7: Informações dos picos para a amostra NORM com uma blindagem de 15 *mm*.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**	**Aumento de R (%)**
226-Ra	186,210	20,443	94 - 114	10,978	-0,966
212-Pb	238,630	27,700	118 - 144	11,608	0,697
214-Pb	295,220	28,395	149 - 171	9,618	1,312
214-Pb	351,930	34,156	174 - 247	9,705	-0,188

É possível observar na imagem 4.21 um aumento significativo no registro de contagens na região de 75 a 180 *kv*. Este incremento se deve ao espalhamento incoerente que a radiação gama sofre ao passar por esta blindagem mais espessa. Vale ressaltar que o aumento do espalhamento influenciou diretamente o cálculo de resolução do pico do ^{226}Ra, como mostra a tabela 4.7.

Outro ponto a ser considerado na tabela 4.7 é o aumento considerável na percentagem de resolução no primeiro pico referente ao ^{214}Pb que, em comparação àqueles obtidos

com as blindagens de 5 *mm* e de 10 *mm*, foi de mais de 0,5%, o que levou ao descarte desta blindagem para os testes com os tubos.

Blindagem de 20 *mm*

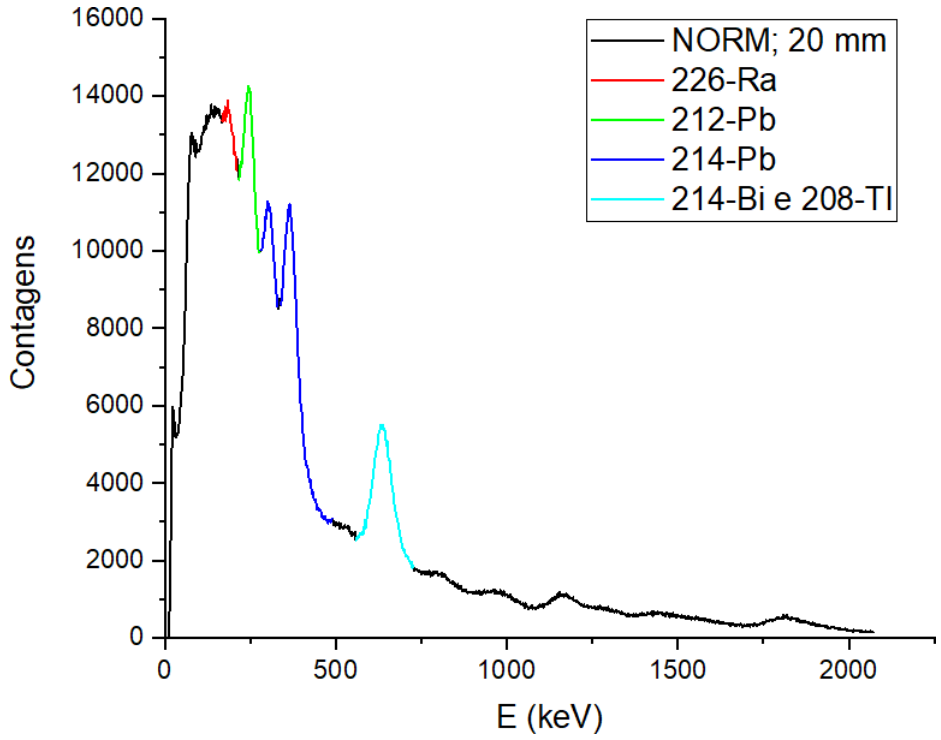

Figura 4.22: Espectro da amostra NORM com a presença de uma blindagem de 20 *mm*.

As informações dos picos estudados encontram-se descritas abaixo, na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Informações dos picos para a amostra NORM com uma blindagem de 20 *mm*.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**	**Aumento de R (%)**
226-Ra	186,210	21,600	92 - 112	11,600	-0,344
212-Pb	238,630	28,692	116 -145	12,024	1,113
214-Pb	295,220	26,469	147 - 171	8,966	0,660
214-Pb	351,930	31,960	176 - 249	9,081	-0,812

O espalhamento causado por esta blindagem foi ainda maior do que o da anterior, fato que dificultou a análise de sinais na região do Ra. Houve também um aumento de mais de 1% em um dos sinais, fato não observado nos primeiros ensaios.

Comparação das blindagens estudadas

A sobreposição os espectros, nas figuras 4.23 e 4.24, resultou na tabela 4.9, onde os valores de resolução obtidos para cada espessura de blindagem são comparados.

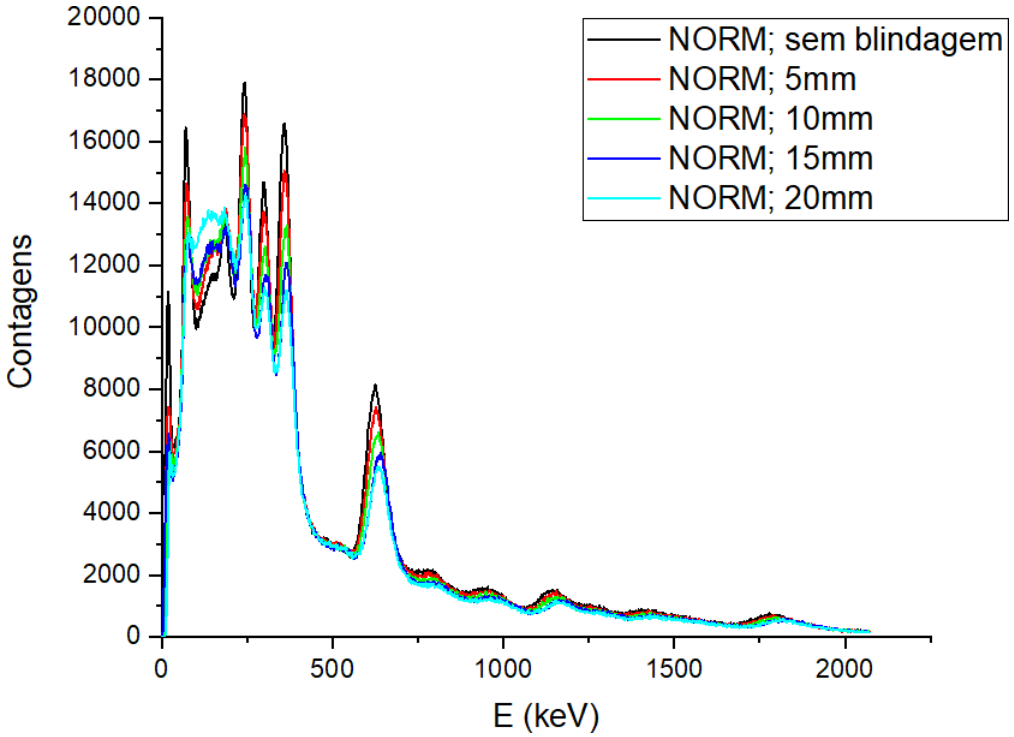

Figura 4.23: Sobreposição dos espectros obtidos nos testes de blindagem.

Tabela 4.9: Comparação das resoluções obtidas nos estudos de blindagem.

		Sem blindagem	**5** *mm*	**10** *mm*	**15** *mm*	**20** *mm*
Elemento	**E** (*keV*)	**R** (%)	**R** (%)	**R** (%)	**R** (%)	**R** (%)
226-Ra	**186.210**	11,944	12,023	12,839	10,978	11,600
212-Pb	**238.630**	10,911	11,720	11,400	11,608	12,024
214-Pb	**295.220**	8,306	9,127	9,087	9,618	8,966
214-Pb	**351.930**	9,893	9,917	9,092	9,705	9,081

Ampliando a região com os picos de interesse:

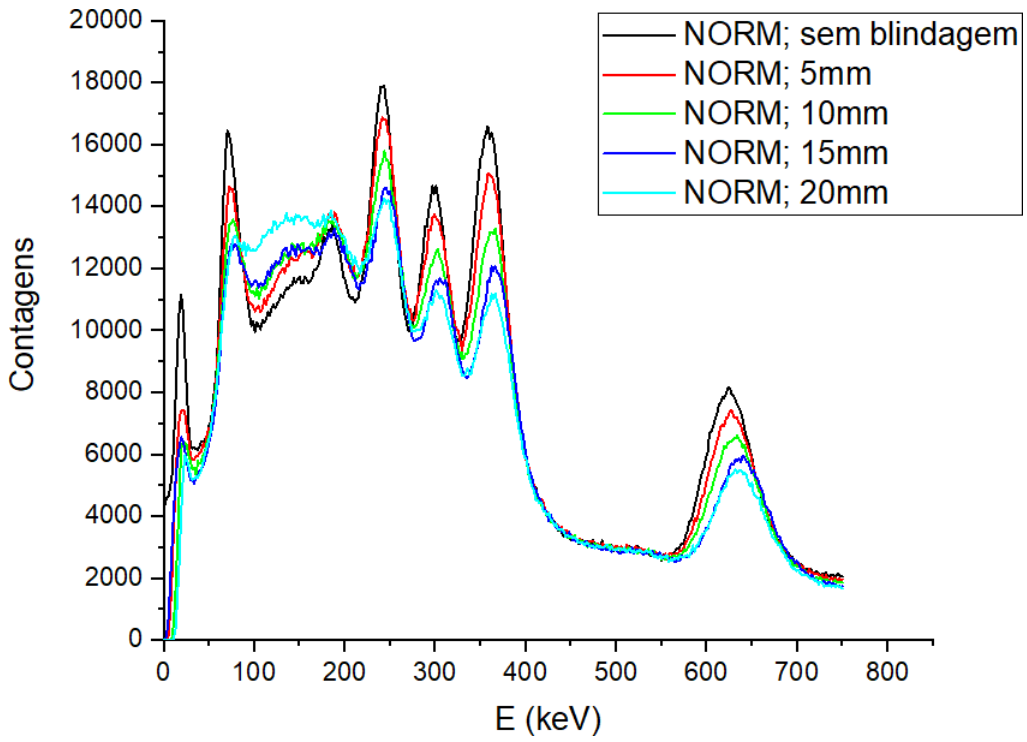

Figura 4.24: Ampliação da região contendo os picos de interesse.

A comparação entre os espectros obtidos com as diferentes blindagens deixa claro que o aumento do efeito da blindagem ocasiona um aumento do espalhamento. A imagem 4.24 ilustra o aumento deste efeito na região de 75 a 180 *keV*, fato que dificulta medições exatas do pico de ^{226}Ra.

De fato, a análise da tabela 4.9 indica que o valor percentual de resolução do ^{226}Ra aumenta, como esperado, até blindagem de 10 *mm* e, a partir do momento em que o efeito do espalhamento torna-se mais acentuado, prejudicando a marcação do sinal do Ra, ocorre de queda de seu valor de resolução. Logo, devido a estes fatores e por seus melhores valores de resolução, as blindagens de 5 e de 10 *mm* foram escolhidas para utilização na etapa III.

4.3 Etapa III – Simulação de medidas nos tubos

4.3.1 Dimensões e composição dos tubos

A figura 4.25 mostra a composição e a espessura das paredes dos tubos utilizados nesta etapa. Como mencionado no capítulo 2, ambos os tubos apresentam composições bastante diferentes, o que tem determina sua flexibilidade. O tubo de aço carbono, composto por uma parede maciça, tem um raio de 85 *mm* dos quais 20 *mm* correspondem à espessura da parede do tubo e os 65 *mm* restantes compõem o raio interno. O tubo *riser*, com 150 *mm* de raio, tem sua parede com espessura de 75 *mm* composta por diversas camadas de metais e de materiais não metálicos raio interno também de 75 *mm*.

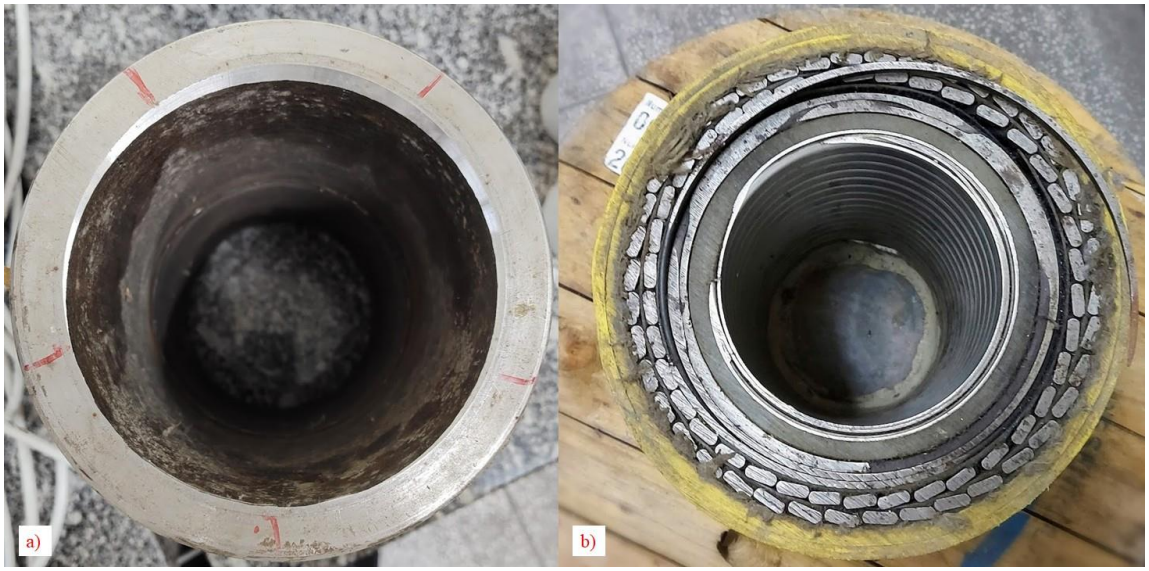

Figura 4.25: Vista superior dos dois tubos utilizados: **a)** Tubo de aço carbono **b)** Tubo *riser*.

Os tubos foram analisados em quatro diferentes configurações, como registrado nas figuras 4.26, 4.27 e 4.28. A primeira consistiu em ensaios feitos apenas com a amostra e o tubo, na segunda, buscou-se criar uma colimação de modo a reduzir a detecção de raios gama espalhados pela parede dos tubos e a terceira e quarta configurações são as aquelas com as blindagens de 5 e de 10 *mm*, respectivamente. Vale ressaltar que para cada configuração, foram obtidos um para um tubo incrustado a sua meia espessura e outro para um tubo totalmente obstruído.

Figura 4.26: Configuração I - amostra dentro do tubo e detector encostado em sua parede.

Figura 4.27: Configuração II - amostra dentro do tubo e detector colimado encostado em sua parede.

Figura 4.28: Configuração III/IV - amostra dentro do tubo e detector colimado encostado em uma blindagem colada ao tubo.

4.3.2 Ensaios no tubo de aço carbono

Este tubo tem sua parede maciça, de composição homogênea e de menor espessura logo, espera-se que o espectro da amostra em seu interior tenha um aspecto mais simples do que o de uma outra amostra dentro de um tubo flexível.

Contudo, é importante destacar a ausência da camada anticorrosão e do isolamento térmico, fatores que podem alterar consideravelmente os resultados da análise, por promoverem mudanças na homogeneidade e distância do caminho ótico.

Configuração I

- Tubo Totalmente entupido

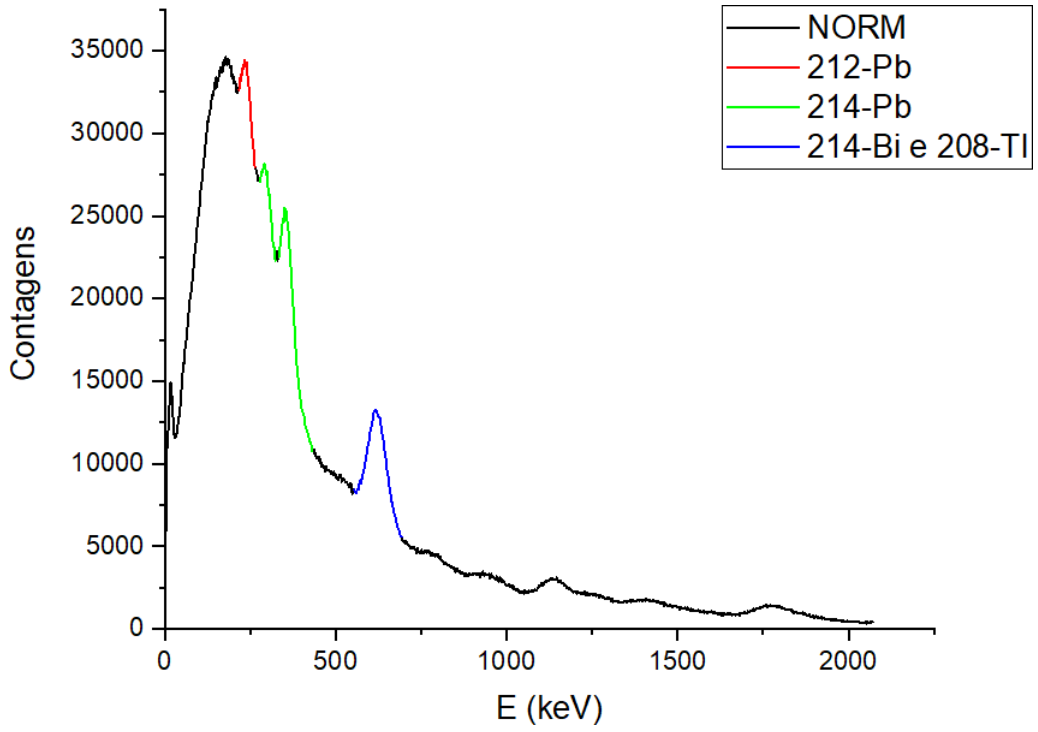

Figura 4.29: Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração I simulando o tubo totalmente entupido.

O espectro da amostra no tubo de aço carbono difere bastante daquele da amostra pura. É possível observar que a região de 30 a 700 *keV* foi afetada pelo espalhamento causado pela parede do tubo. Apesar da perda de informações do espectro original, como o sinal referente ao ^{226}Ra, ainda foi possível detectar os picos do ^{212}Pb, ^{214}Pb, cujas informações encontram-se na tabela 4.10, e os picos sobrepostos do ^{208}Tl e do ^{214}Bi, os quais não serão estudados.

Tabela 4.10: Resoluções dos picos de Pb para a configuração I para um tubo totalmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	29,429	116 - 139	12,332
214-Pb	295,220	23,634	146 - 168	8,006
214-Pb	351,930	32,673	173 - 220	9,284

Os valores reportados na tabela 4.10 diferem daqueles expostos na tabela 4.4 em função dos efeitos de blindagem e também por conta da quantidade de amostra utilizada na simulação de um tubo totalmente entupido. Devido a isto, os valores obtidos nesta etapa serão apenas comparados entre eles mesmos.

- Tubo parcialmente entupido

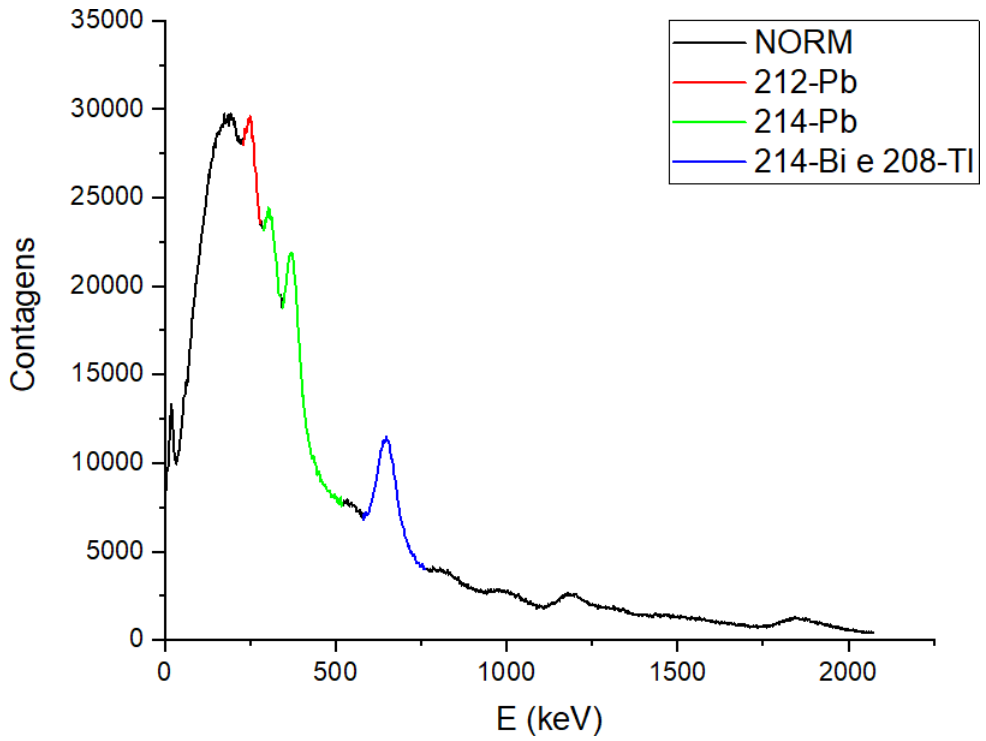

Figura 4.30: Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração I simulando o tubo parcialmente entupido.

Embora a olho nu a mudança de espessura de incrustação tenha surtido pouco efeito, a tabela 4.11 mostra que houve uma mudança significativa nas resoluções dos picos de chumbo. Dois dos três picos analisados tiveram seus valores percentuais de resolução diminuídos, fato que indica a possibilidade dos raios gama terem sido auto-absorvidos em situações em que há um maior volume de incrustação.

Tabela 4.11: Resoluções dos picos de Pb para a configuração I para um tubo parcialmente entupido.

Elemento	**E** (*keV*)	**FWHM** (*keV*)	**ROI** (*canal*)	**R** (%)
212-Pb	238,630	27,997	122 - 146	11,732
214-Pb	295,220	29,862	151 - 175	10,115
214-Pb	351,930	29,654	178 - 263	8,426

Configuração II

- Tubo totalmente entupido

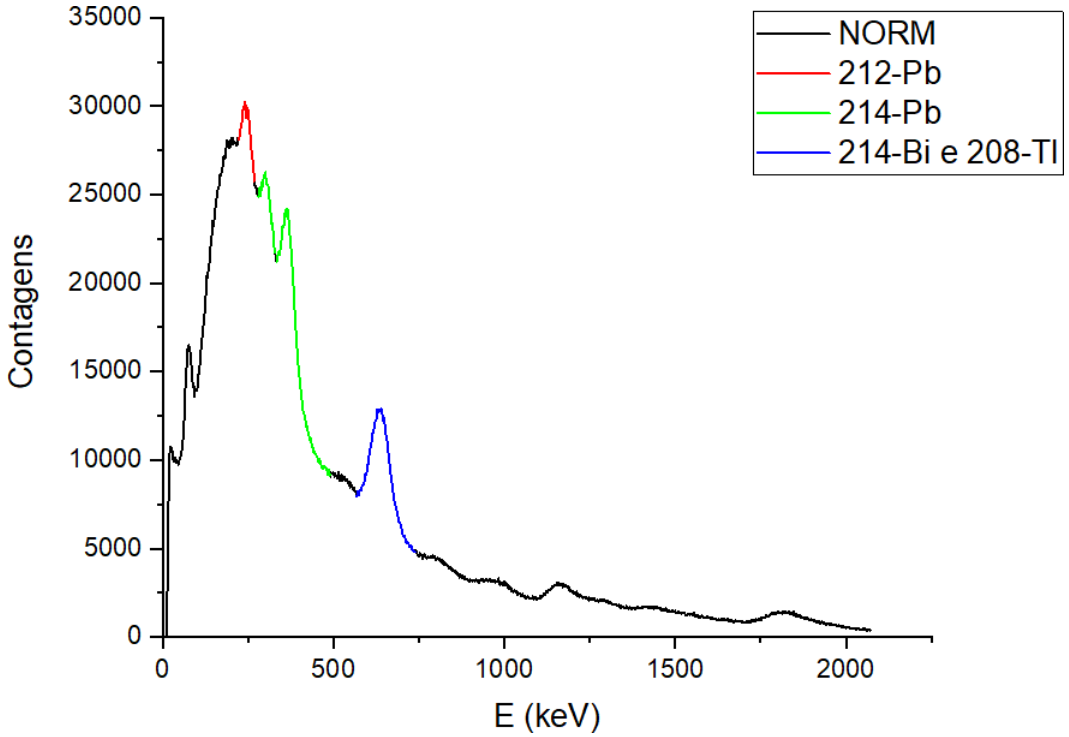

Figura 4.31: Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração II simulando o tubo totalmente entupido.

Ao analisar a figura 4.31, é possível ver de maneira clara o efeito que a colimação teve na observação dos picos, ao reduzir a contribuição do espalhamento. As mudanças causadas pela colimação do sistema também são refletidas nos valores de resolução, como mostra a tabela 4.12.

Tabela 4.12: Resoluções dos picos de Pb para a configuração II para um tubo totalmente entupido.

Elemento	**E** (*keV*)	**FWHM** (*keV*)	**ROI** (*canal*)	**R** (%)
212-Pb	238,630	27,880	119 - 141	11,683
214-Pb	295,220	23,305	147 - 170	7,894
214-Pb	351,930	31,379	173 - 249	8,916

Como observado, todos os valores de resolução dos picos selecionados abaixaram, quando comparados à tabela 4.10. Esta melhora de resolução também é esperada para os ensaios a meia espessura de incrustação, os quais foram estudados logo em seguida.

- Tubo parcialmente entupido

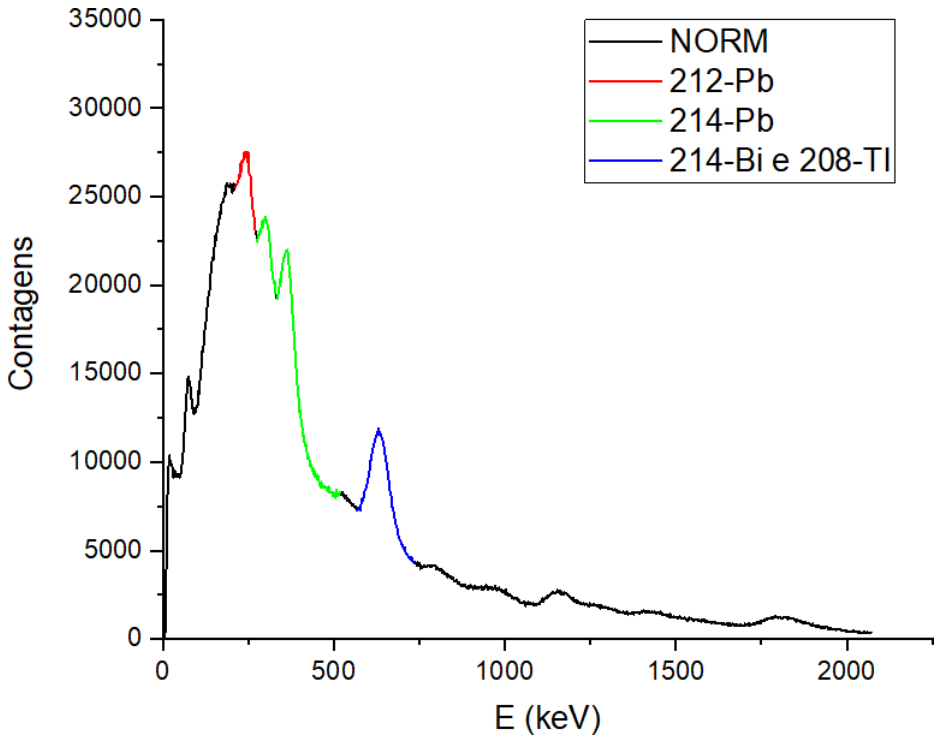

Figura 4.32: Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração II simulando o tubo parcialmente entupido.

Assim como a figura 4.30, a imagem 4.32 não mostra mudanças aparentes no formato do espectro. No entanto, a análise da tabela 4.13 indica um aumento nos valores de resolução quando comparados àqueles to tubo totalmente entupido, mostrados na tabela 4.12.

Tabela 4.13: Resoluções dos picos de Pb para a configuração II para um tubo parcialmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	30,147	114 - 142	12,633
214-Pb	295,220	26,970	145 - 171	9,136
214-Pb	351,930	28,725	173 - 263	8,162

A comparação dos valores de resolução obtidos na configuração I (tabela 4.11) e na configuração II (tabela 4.13), revela que o pico do ^{212}Pb teve maior valor percentual na primeira. Contudo, os outros picos tiveram melhores resoluções.

Todos os valores de resolução calculados ao aplicar a configuração II, com exceção do ^{212}Pb a meia espessura, apresentaram melhores resultados que aqueles obtidos com o sistema não colimado. Logo, foi definido que para os ensaios nas configurações III e IV, a mesma colimação seria aplicada.

Configuração III

- Tubo totalmente entupido

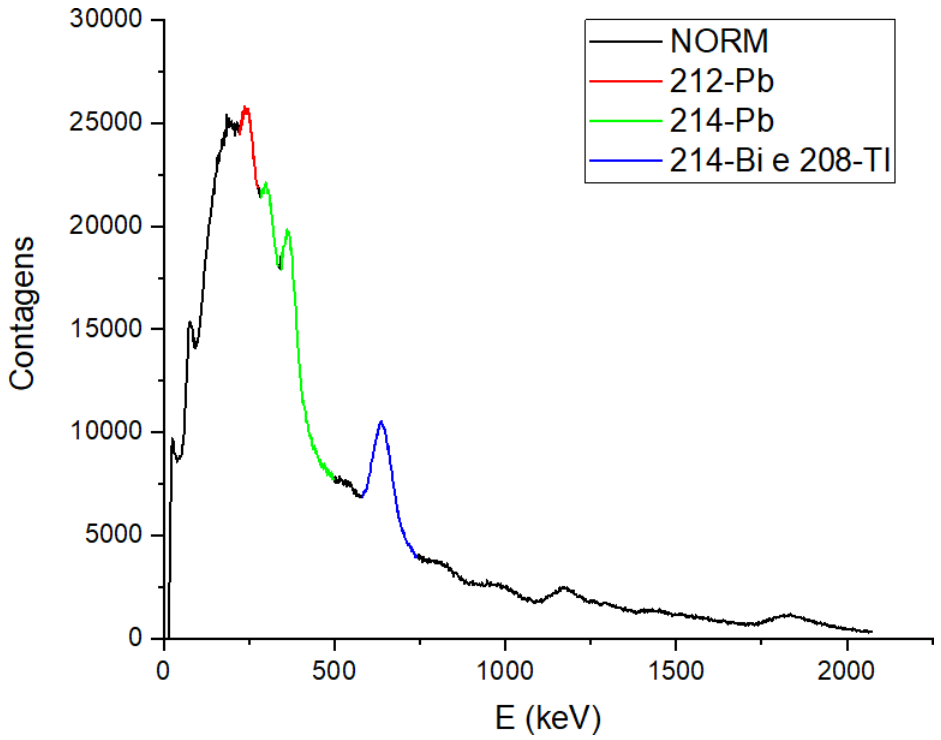

Figura 4.33: Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração III simulando o tubo totalmente entupido.

A comparação do espectro obtido na imagem 4.33 com aquele da configuração II (figura 4.31), evidencia o efeito que a blindagem de 5 *mm* teve na atenuação dos picos. Esta atenuação também teve efeitos na resolução dos picos, como mostra a tabela 4.14.

Tabela 4.14: Resoluções dos picos de Pb para a configuração III para um tubo totalmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	29,633	119 - 144	12,418
214-Pb	295,220	27,160	149 - 173	9,200
214-Pb	351,930	28,523	178 - 253	8,105

Como esperado, a adição de uma blindagem causou um aumento no percentual de resolução nos picos selecionados para análise. Entretanto, quando comparados à configuração II (tabela 4.12), dois picos registraram aumento inferior a 1% e outro de 1,4%.

- Tubo parcialmente entupido

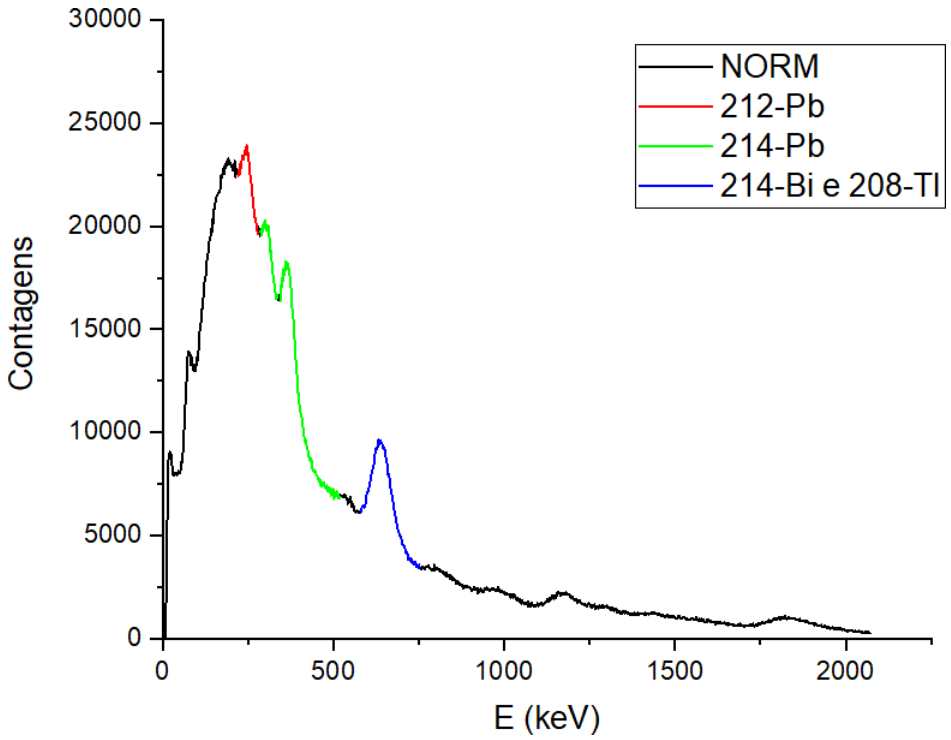

Figura 4.34: Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração III simulando o tubo parcialmente entupido.

Novamente, o efeito de blindagem na figura 4.34 é visível em decorrência do menor registro de contagens feito pelo detector, mas ao invés de achar resoluções piores que aquelas obtidas na configuração II a meia espessura (tabela 4.13), a tabela 4.15 mostra resultados melhores. É possível que a fina blindagem de Al e a menor contribuição da auto-absorção por parte da amostra estejam fazendo com que menos radiação eletromagnética espalhada chegue ao detector, melhorando assim a resolução do sistema.

Tabela 4.15: Resoluções dos picos de Pb para a configuração III para um tubo parcialmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (*%*)**
212-Pb	238,630	27,370	118 - 146	11,470
214-Pb	295,220	26,999	150 - 174	9,145
214-Pb	351,930	28,501	178 - 263	8,098

Os resultados para o tubo parcialmente entupido foram melhores que aqueles obtidos no caso do entupimento total do tubo, como mostrado na tabela 4.14. Estes melhores resultados, de aproximadamente 1% no pico do ^{212}Pb, que tem sua emissão próxima aos raios gama mais espalhados, evidenciam a ocorrência do fenômeno da auto-absorção na amostra.

Configuração IV

- Tubo totalmente entupido

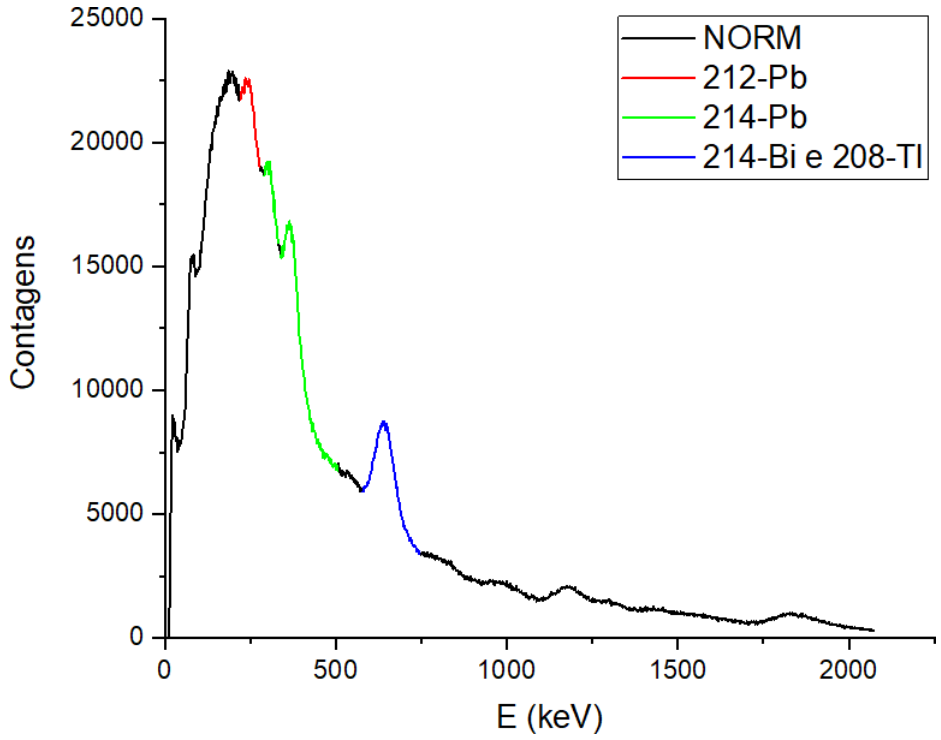

Figura 4.35: Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração IV simulando o tubo totalmente entupido.

Foi observado que os principais picos, em especial aquele referente ao ^{212}Pb, ilustrados na figura 4.35, foram bastante atenuados quando comparados com os da figura 4.33. O efeito causado pela blindagem mais espessa também refletiu-se também em quedas de resolução do espectro, como mostra a tabela tabela 4.16.

Tabela 4.16: Resoluções dos picos de Pb para a configuração IV para um tubo totalmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (*%*)**
212-Pb	238,630	33,625	118 - 145	14,091
214-Pb	295,220	28,526	152 - 172	9,663
214-Pb	351,930	29,086	176 - 257	8,265

O aumento da blindagem para 10 *mm* causou claramente um aumento percentual nas resoluções dos picos. Este incremento foi mais acentuado no sinal do ^{212}Pb, o qual teve um aumento de mais de 1,5% de resolução quando comparado à configuração III (tabela 4.14) e de aproximadamente 2,4% em comparação à configuração II (tabela 4.12).

- Tubo parcialmente entupido

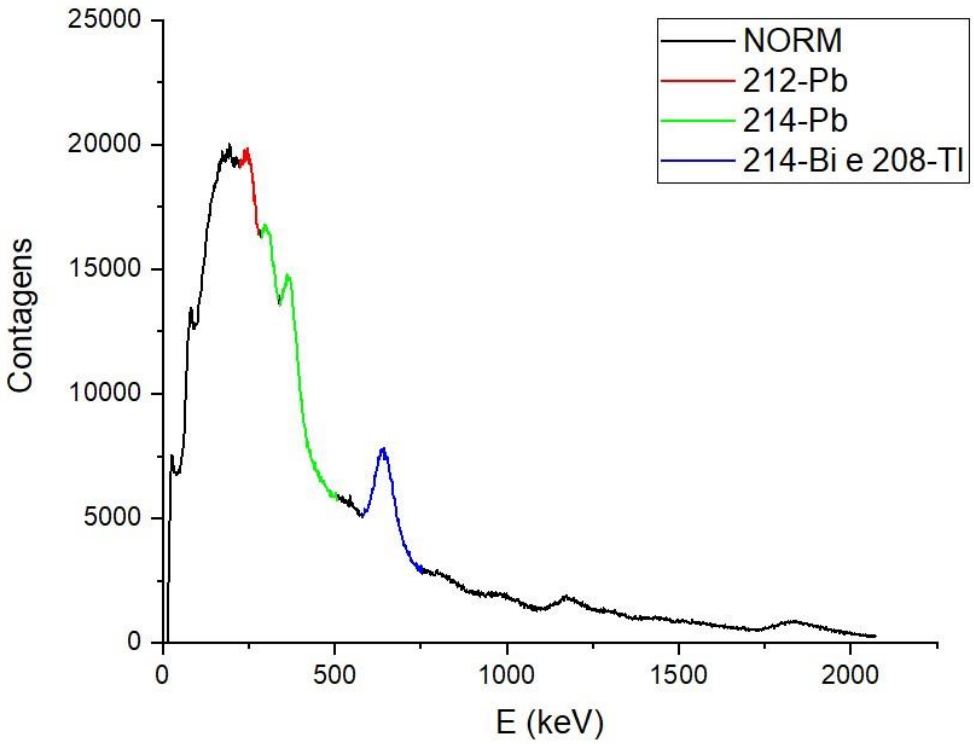

Figura 4.36: Amostra de NORM no tubo de aço carbono na configuração IV simulando o tubo parcialmente entupido.

Realizando a análise conjunta do espectro da figura 4.36 com a tabela 4.17, é percebido um aumento no percentual de resolução dos picos do ^{214}Pb, um pouco mais

afastados do cume do pico de espalhamento, e uma diminuição nos valores para o pico do ^{212}Pb.

Tabela 4.17: Resoluções dos picos de Pb para a configuração IV para um tubo parcialmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	28,917	119 - 146	12,118
214-Pb	295,220	34,150	150 - 173	11,568
214-Pb	351,930	30,065	176 - 257	8,543

Novamente, a melhora de resolução no pico do ^{212}Pb, em comparação à configuração II (tabela 4.13), indica a presença do efeito de auto-absorção e da possível contribuição da blindagem de alumínio para a atenuação da radiação espalhada. No entanto, diferentemente da configuração III, devido ao efeito de blindagem mais intenso, os resultados de resolução da configuração IV a meia espessura foram piores do que aqueles reportados pela configuração II e também pela blindagem de 5 *mm*. A comparação dos resultados obtidos nas configurações III e IV, leva à conclusão que aqueles referentes à blindagem de 5 *mm*, foram melhores do que aqueles obtidos pela configuração IV. Logo, concluiu-se que para análises realizadas em tubos de aço a configuração III é preferível, em decorrência de sua melhor resolução, que implica na maior capacidade do sistema de diferenciar sinais recebidos.

4.3.3 Ensaios no tubo *riser*

Devido à heterogeneidade e maior espessura de sua parede, o tubo *riser* oferece um caminho óptico longo não homogêneo para os raios gama emitidos em seu interior. Logo, são esperados resultados mais complexos para os testes com este tipo de tubo. Em decorrência disto e com base nos resultados satisfatórios obtidos com o tubo de aço carbono, a configuração II foi empregada diretamente nos ensaios com o tubo *riser*.

Configuração II

- Tubo totalmente entupido

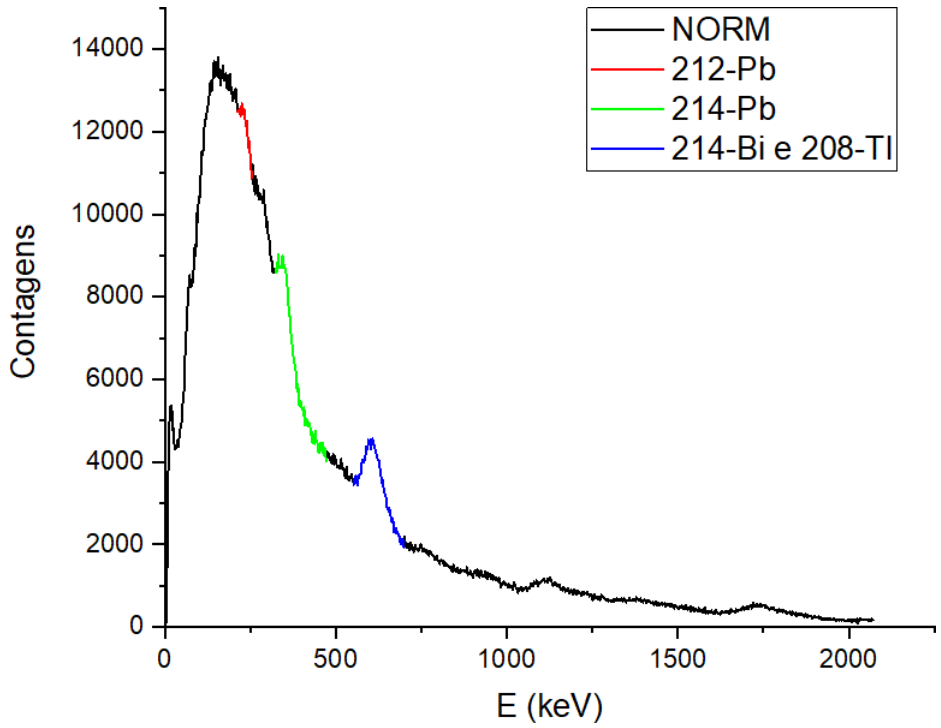

Figura 4.37: Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração II simulando o tubo totalmente entupido.

Como esperado, o espectro obtido com amostra no interior do tubo *riser*, mostrado na figura 4.37, é bem mais complexo do que os gerados nos ensaios com o tubo de aço. Foi observado um aumento considerável no espalhamento incoerente dos raios gama, os quais dificultaram ainda mais a análise dos picos de Pb, como mostra a tabela 4.18.

Tabela 4.18: Resoluções dos picos de Pb para a configuração II para um tubo totalmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	19,878	114 - 134	8,330
214-Pb	295,220	-	-	-
214-Pb	351,930	32,252	168 - 241	9,164

O alto espalhamento causado pelo tubo impede um cálculo exato da resolução dos picos mais afetados por este efeito, como é o caso do pico em 295,220 *keV*, referente ao ^{214}Pb.

Entretanto, foi possível detectar um pequeno sinal referente ao ^{212}Pb, como mostra o destaque na figura 4.37.

Reiterando o que foi mencionado na etapa II, embora o pico sobreposto do ^{208}Tl e do ^{214}Bi seja visível nas análises com esses tubos, a alta intensidade destas duas emissões impede a análise de resolução deste pico, logo, assim como no tubo de aço, apenas os sinais relativos aos isótopos de Pb foram analisados.

- Tubo parcialmente entupido

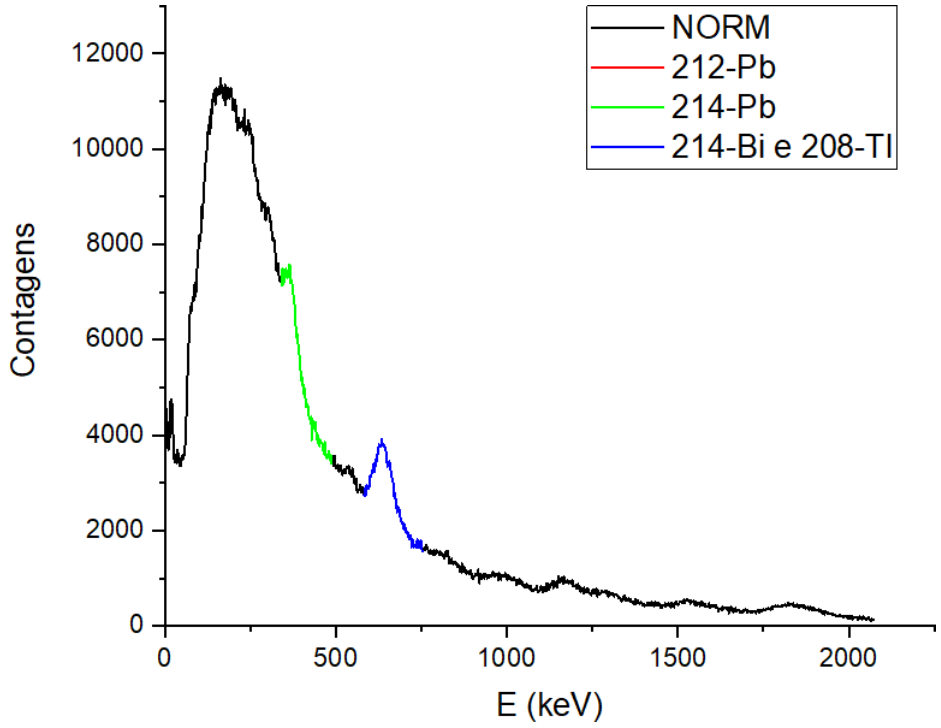

Figura 4.38: Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração II simulando o tubo parcialmente entupido.

O espectro na figura 4.38, ainda continua bastante espalhado devido à natureza do caminho ótico, mas algumas mudanças nos picos são perceptíveis. A marcação dos picos em 238,630 e 295,220 *keV* não pôde ser feita devido à região bastante espalhada. No entanto, ao aumentar a espessura de incrustação, como mostra a figura 4.37, a sinalização do ^{212}Pb torna-se possível.

Tabela 4.19: Resoluções dos picos de Pb para a configuração II para um tubo parcialmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*cana*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	-	-	-
214-Pb	295,220	-	-	-
214-Pb	351,930	22,515	177 - 248	6,398

A análise da tabela 4.19 mostrou que a emissão em 351,930 *keV* apresentou uma melhora de aproximadamente 2,8 % quando comparada ao valor reportado na tabela 4.18. Este incremento de resolução pode ser associado à diminuição do efeito de auto-absorção causado pelo volume de incrustação e também ao maior afastamento do pico da região com alto teor de espalhamento.

Configuração III

- Tubo totalmente entupido

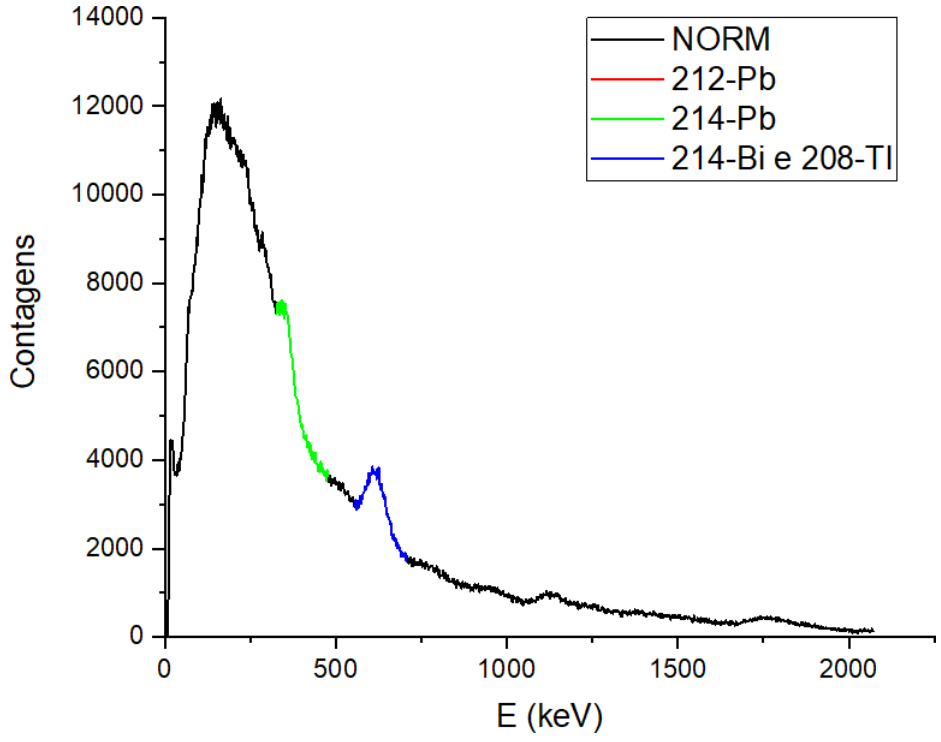

Figura 4.39: Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração III simulando o tubo totalmente entupido.

Como indicado na figura 4.39, a adição da blindagem de 5 *mm* impediu completamente a visualização do sinal referente ao ^{212}Pb e tornou difícil a marcação do primeiro pico do ^{214}Pb. Em função disto, o único sinal analisado foi aquele referente à energia de 351,930 *keV*, como exposto na tabela 4.20.

Tabela 4.20: Resoluções dos picos de Pb para a configuração III para um tubo totalmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	-	-	-
214-Pb	295,220	-	-	-
214-Pb	351,930	23,967	169 - 243	6,810

A comparação do resultado obtido na tabela 4.20 com aquele exibido na configuração II para um tubo para um tubo totalmente entupido (tabela 4.18), demonstra que o ensaio na configuração III teve uma aparente melhora de resolução. No entanto é importante destacar que, os resultados da resolução de pico são afetados pela dificuldade na determinação de uma região de interesse causada pelo alto espalhamento da região.

- Tubo parcialmente entupido

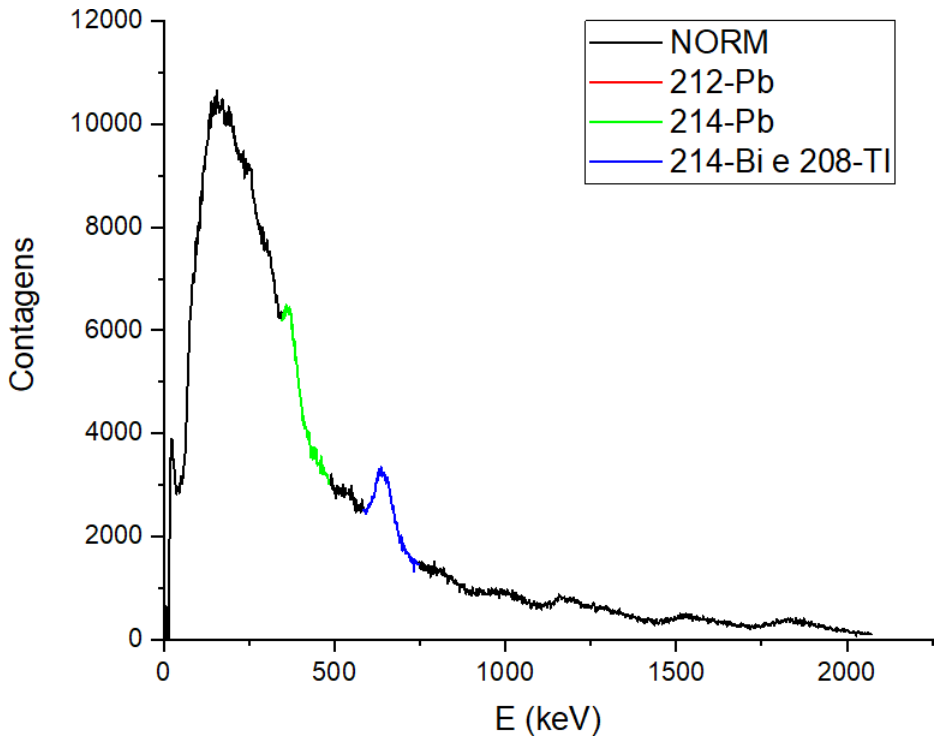

Figura 4.40: Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração III simulando o tubo parcialmente entupido.

Assim como no ensaio do tubo totalmente entupido (figura 4.39), não foi possível coletar informações referentes aos picos em 238,630 e 295,220 *keV* no espectro registrado na figura 4.40. No entanto, é esperado que a redução da espessura de incrustação permita o cálculo de valores mais exatos em decorrência da redução do efeito de auto-absorção. Os valores obtidos para o pico de Pb encontram-se abaixo na tabela 4.21.

Tabela 4.21: Resoluções dos picos de Pb para a configuração III para um tubo parcialmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	-	-	-
214-Pb	295,220	-	-	-
214-Pb	351,930	25,041	179 - 246	7,115

De fato, a redução da espessura de incrustação gerou um valor maior do que o aquele obtido com a realização de testes na configuração II a meia espessura, tabela 4.19.

Configuração IV

- Tubo totalmente entupido

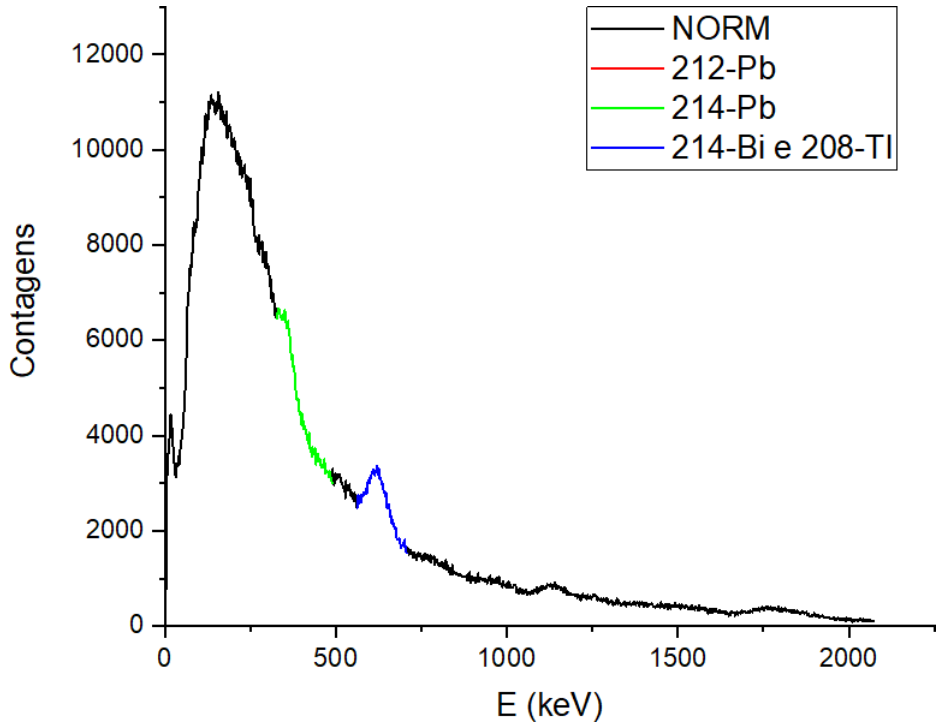

Figura 4.41: Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração IV simulando o tubo totalmente entupido.

Os efeitos causados pela blindagem de 10 *mm* podem ser observados diretamente na figura 4.41. O pico em 351,930 *keV*, cujos dados encontram-se dispostos na tabela 4.22, foi visivelmente afetado pelo efeito da blindagem mais espessa, quando comparado com o mesmo no espectro obtido na configuração III (tabela 4.20).

Tabela 4.22: Resoluções dos picos de Pb para a configuração IV para um tubo totalmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	-	-	-
214-Pb	295,220	-	-	-
214-Pb	351,930	37,486	170 - 249	10,652

Os dados reportados pela tabela 4.22 mostram de fato, um aumento na resolução do pico de ^{214}Pb. Diferentemente da etapa III (tabela 4.20), que reportou uma melhora aparente, o valor de resolução na etapa IV teve um aumento de cerca de 2,3%. Embora este aumento significativo reflita a combinação da auto-absorção e do efeito de blindagem, o espectro extremamente afetado pelo espalhamento impede o cálculo de uma resolução de pico exata.

- Tubo parcialmente entupido

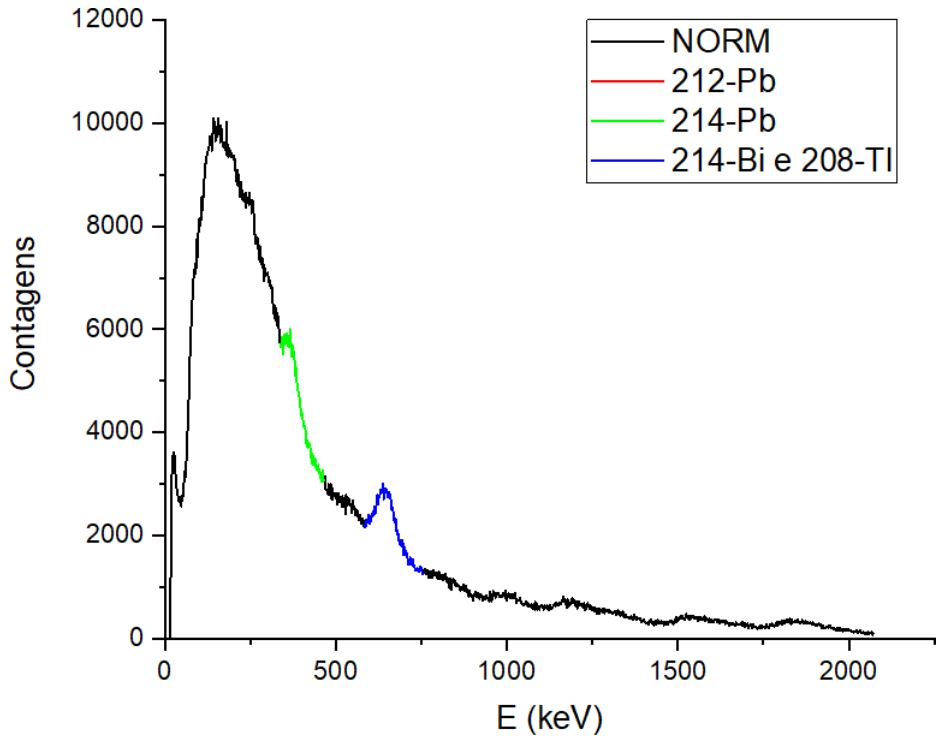

Figura 4.42: Amostra de NORM no tubo *riser* na configuração IV simulando o tubo parcialmente entupido.

O espectro ilustrado na figura 4.36 apresenta forte influência do espalhamento, que gerou a inexatidão no cálculo percentual de resolução, mostrado na tabela 4.23.

Tabela 4.23: Resoluções dos picos de Pb para a configuração IV para um tubo parcialmente entupido.

Elemento	**E (*keV*)**	**FWHM (*keV*)**	**ROI (*canal*)**	**R (%)**
212-Pb	238,630	-	-	-
214-Pb	295,220	-	-	-
214-Pb	351,930	5,287	175 - 237	1,502

Os ensaios com o tubo *riser* provaram ser extremamente complexos devido à maior espessura e heterogeneidade da parede do tubo. Quando os raios gama atravessam um meio mais longo, há maior probabilidade de sua interação com os átomos do qual o meio é composto e a heterogeneidade dos materiais, por sua vez, afeta o tipo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, impedindo a obtenção de um espectro mais claro.

Contudo, dentre os ensaios realizados com as blindagens, a configuração III permitiu a marcação dos dois picos do ^{214}Pb, além de resoluções melhores do que as reportadas na configuração IV.

Capítulo 5

Conclusões

O trabalho desenvolvido em laboratório teve como objetivo estudar a viabilidade do desenvolvimento de um sistema de detecção de NORM em dutos de escoamento de petróleo. Para tal, um detector de NaI(Tl) foi escolhido e após determinada uma geometria de análise, este foi usado para a caracterização de quatro amostras de NORM e em seguida, o sistema de detecção foi utilizado na realização de testes com quatro blindagens de alumínio de diferentes espessuras. Por fim, o sistema de medida foi usado em testes com dois tubos de diferentes composições, onde foram simuladas diferentes espessuras de incrustação e testes com blindagens também foram realizados.

A utilização do detector de 3" mostrou-se mais eficaz devido à possibilidade de obtenção de maior número de pontos na curva de calibração e pela curva de resolução mais completa, quando comparada às curvas obtidas com o detector de 2". Além disso, o detector apresentou bom tempo morto para todas as distâncias testadas, dentre as quais, a de 60 *mm* apresentou melhores resultados. Esta melhora em relação às outras distâncias se deve ao maior número de contagens registradas e à maior visibilidade do pico de ^{226}Ra.

A análise das amostras permitiu a visualização de radionuclídeos presentes nas séries de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th, como por exemplo o ^{226}Ra, o ^{212}Pb e o ^{214}Pb. Entretanto, devido à resolução do detector, não foi possível observar picos resolvidos nem ombros que permitissem a deconvolução dos sinais do ^{208}Tl e ^{214}Bi. Em seu lugar, foi observado um pico resultante da sobreposição dos sinais destes dois radionuclídeos. Em função disto, foi determinado que o sistema estudado pôde gerar apenas dados qualitativos.

Foi possível concluir que, das blindagens testadas, aquelas com espessuras de 5 e 10 *mm* mostraram-se mais eficientes devido a sua menor contribuição para com o espalhamento incoerente. Além disso, a variação de resolução inferior a 1% para todos os picos estudados determinou que estas blindagens fossem aplicadas nos testes com os tubos.

Uma forte influência do espalhamento foi observada nas análises de ambos os tubos mesmo após a colimação do sistema de detecção. O tubo de aço carbono, por apresentar composição homogênea e ter sua parede mais fina, teve resultados bem mais satisfatórios que o tubo flexível, os quais permitiram a visualização e o estudo dos picos de Pb presentes no espectro. Contudo, os resultados com este tubo foram obtidos sem a presença de suas camadas de proteção quando utilizados no ambiente submarino.

Já o tubo flexível, devido à sua maior espessura e por sua parede de composição heterogênea e não maciça, produziu espectros bem mais espalhados do que aqueles analisados nos testes com o tubo de aço. O único sinal que se manteve observável neste tubo, foi aquele em 351,930 *keV*, fazendo com que a análise se tornasse muito mais limitada.

Devido à maior simplicidade e uniformidade dos resultados com o tubo de aço, foi possível chegar à conclusão de que a espessura de incrustação afeta diretamente a resolução do sistema de detecção devido ao efeito da auto-absorção. Portanto, tubos parcialmente obstruídos fornecem espectros com melhor resolução.

A partir das análises com as blindagens nos tubos, concluiu-se que a blindagem de 5 *mm* foi a que apresentou os melhores resultados, tanto para o tubo de aço quanto para o *riser*. Novamente, os resultados mais uniformes foram obtidos com o tubo rígido devido ao maior número de dados coletados e ao menor espalhamento causado pelo tubo.

5.1 Perspectivas futuras

Este trabalho oferece como perspectivas futuras alguns desdobramentos. Primeiramente, é importante a realização de simulações de medições submarinas com o intuito de estudar o efeito que água ao redor tubo exercerá na atenuação dos raios gama espalhados. Além disso, o estudo dos efeitos causados pelas camadas anticorrosiva e isolante do tubo de aço seria interessante para a obtenção de dados mais próximos do que ocorre em sua real utilização prática.

Por fim, a aplicação de um detector semicondutor portátil poderia proporcionar resultados melhores para a caracterização da amostra e para as análises nos tubos, o que idealmente permitiria também a realização de análises quantitativas. Consequentemente, os dados obtidos com tais estudos, poderiam ser utilizados como evidência do nível de risco ao qual trabalhadores da indústria petrolífera estão

expostos, a fim de que uma regulamentação, ainda inexistente em nosso país, possa ser desenvolvida.

Referências bibliográficas

[1] *OPEC Monthly Oil Market Report*. In: The outlook for the oil market in 2023 NBSIR 78-1434, Organization of the Petroleum Exporting Countries, Helferstroferstrasse, 17, A-1010 Vienna, Austria, 2022.

[2] "Bacias". https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/ principais-operacoes/bacias/, .

[3] "Brazil - Oil Gas". https://www.trade.gov/ energy-resource-guide-brazil-oil-and-gas#:~:text=Oil% 20Exploration%20and%20Production%3A%20Brazil,and%20Gas % 20(ANP)%20data., .

[4] *Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation*. N. 419, Te- chnical Reports Series. Vienna, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2003. ISBN: 92-0-112503-8.

[5] XHIXHA, G., BEZZON, G. P., BROGGINI, C., et al. "The worldwide NORM production and a fully automated gamma-ray spectrometer for their cha- racterization", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, pp. 445–557, 2013.

[6] CNEN. "Diretrizes Básicas de Protecção Radiológica", *Comissao Nacional de Energia Nuclear*, v. 05, n. 27, pp. 1–24, 2005.

[7] ALI, M. M. M., ZHAO, H., LI, Z., et al. "Concentrations of TENORMs in the petroleum industry and their environmental and health effects", *Royal Society of Chemistry*, v. 9, 2019.

[8] *Management of Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) in Industry*. Proceedings Series. Vienna, 2022. ISBN: 978-92-0-120922-1.

[9] CHOPPIN, G., RYDBERG, J., LILJENZIN, J. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. Radiochemistry and Nuclear Chemistry. Elsevier Science, 2001. ISBN: 9780080515663.

[10] FOWLER, W. A. "EXPERIMENTAL AND THEORETICAL NUCLEAR ASTROPHYSICS; THE QUEST FOR THE ORIGIN OF THE ELEMENTS". In: *Nobel lecture*, pp. 172–229, California Institute of Tech- nology, Pasadena, California 91125, dez. 1983.

[11] COUNCIL, N. R. *Evaluation of Guidelines for Exposures to Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials*. washington, DC, National Academy Press, 1976.

[12] TAN, C. L. "Big Gaps and Short Bridges: A Model for Solving the Discontinuity Problem", *Answers Research Journal*, pp. 149–162, fev. 2016.

[13] GODOY, J., GOUVEA, V., MELO, D., et al. "226Ra/210Pb/210Po equilibrium in tobacco leaves", *Radiation Protection Dosimetry*, v. 45, n. 1-4, pp. 299– 300, 1992.

[14] KEBIR, H. *CONCENTRATIONS DE L'URANIUM-238 DANS LES EAUX THERMALES A L'EST ALGÉRIEN*. Tese de Doutorado, 2018.

[15] KILLOPS, S., KILLOPS, V. *Introduction to Organic Geochemistry*. Blackwell Publishing Ltd., 2004.

[16] "CHAPTER 7 - Flammable and Combustible Liquids". In: Stauffer, E., Dolan, J. A., Newman, R. (Eds.), *Fire Debris Analysis*, Academic Press, pp. 199– 233, Burlington, 2008. ISBN: 978-0-12-663971-1. doi: https://doi.org/10. 1016/B978-012663971-1.50011-7.

[17] CONDIE, K. C. "Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales", *Chemical Geology*, v. 104, pp. 1–37, 1993.

[18] BRITANNICA, T. E. O. E. "Petroleum Trap". https://www.britannica.com/ science/petroleum-trap, jan. 2022.

[19] DE SÁ TELES, D. R., DE AZEVEDO, A. E. G., DOS SANTOS, C. P. L. "Caracterização isotópica de águas de formação hipersalinas de um campo de petróleo da bacia do recôncavo, Brasil", *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 28, pp. 291–301, 2010.

[20] HEATON, B., LAMBLEY, J. "TENORM in the Oil, Gas and Mineral Mining Industry", *Applied Radiation and Isotopes*, v. 46, pp. 577–581, 1995.

[21] JEREZ VEGUERIA, S. F., GODOY, J. M., MIEKELEY, N. "Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the "Bacia de Campos" oil-field offshore platforms, Brazil", *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 62, pp. 29–38, 2001.

[22] BAI, Y., BAI, Q. *Subsea Engineering Handbook*. Elsevier Science, 2012. ISBN: 9780123978042.

[23] DE MORAIS, J. *Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore*. Ipea, 2013. ISBN: 9788578111595.

[24] ALBERT, A. P., LANIER, D. L., PERILLOUX, B. L., et al. "Pipeline to market", *Oilfield Review*, v. 23, n. 1, pp. 4–13, 2011. ISSN: 09231730.

[25] LI, X., JIANG, X., HOPMAN, H. "Prediction of the Critical Collapse Pressure of Ultra-Deep Water Flexible Risers– a Literature Review", *FME Tran- sactions*, v. 46, 05 2018. doi: 10.5937/fmet1803306L.

[26] SCHRÖDER, T. *Oil and gas from the sea*. In: Marine Resources – Opportuni- ties and Risks NBSIR 78-1434, The World Ocean Review, Pickhuben 2, D-20457 Hamburg, Germany, 2014.

[27] YONGMAO, H., MINGJING, L., CHENGSHUN, D., et al. "Experimental Investigation on Oil Enhancement Mechanism of Hot Water Injection in tight reservoirs", *Open Physics*, v. 14, pp. 703–713, 2016.

[28] "Scale". https://glossary.slb.com/en/terms/s/scale, 2022.

[29] LIU, Y., WANG, M., CHEN, M., et al. "Facilitating the natural semi-drying of oily sludge by changing the form of water", *Plos One*, v. 16, 2021.

[30] ARNOLD, D., DEBERTIN, K., HECKEL, A., et al. *Fundamentals of gamma spectrometry*. 2018.

[31] KNOLL, G. *Radiation Detection and Measurement*. Wiley, 2000. ISBN: 9780471073383.

[32] KIM, C., LEE, W., MELIS, A., et al. "A Review of Inorganic Scintillation Crystals for Extreme Environments", *Crystals*, v. 11, n. 6, 2021. ISSN: 2073-4352. doi: 10.3390/cryst11060669.

[33] TYLER, A. N. "In situ and airborne gamma-ray spectrometry", *Radioactivity in the Environment*, v. 11, n. 07, pp. 407–448, 2008. ISSN: 15694860. doi: 10.1016/S1569-4860(07)11013-5.

[34] TSABARIS, C., ANDROULAKAKI, E. G., ALEXAKIS, S., et al. "An in-situ gamma-ray spectrometer for the deep ocean", *Applied Radiation and Isotopes*, v. 142, n. March, pp. 120–127, 2018. ISSN: 18729800. doi: 10.1016/j.apradiso.2018.08.024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.08.024>.

[35] JONES, D. G. "Development and application of marine gamma-ray mea- surements: A review", *Journal of Environmental Radioactivity*, v. 53, n. 3, pp. 313–333, 2001. ISSN: 0265931X. doi: 10.1016/S0265-931X(00)00139-9.

[36] ASSOCIATION, A. *Aluminum Design Manual: Specifications & Guidelines for Aluminum Structures*. Aluminum Association, 2010.

[37] GUILHAUDIS, A. "Some aspects of the corrosion resistance of aluminium alloys in a marine atmosphere", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 22, n. 3, pp. 12–16, 1975.

[38] DULIU, O., CULICOV, O. A., RADULESCU, I., et al. "Major, trace, and natural radioactive elements in bituminous coal from Australia, Romania, Russia, South Africa and Ukraine: A comparative study", *Journal of Ra- dioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 264, pp. 525–534, 05 2005. doi: 10.1007/s10967-005-0748-z.