

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA
ANALÍTICA DO ^{222}Rn COMO TRAÇADOR DE
PARTIÇÃO NA RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA
DE PETRÓLEO**

Jaqueline Martins de Paulo

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e
Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais

2006

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
Programa de Pós-Graduação em ciência e tecnologia das radiações minerais e materiais

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA DO ^{222}Rn COMO
TRAÇADOR DE PARTIÇÃO NA RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DE
PETRÓLEO**

JAQUELINE MARTINS DE PAULO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Ciência e Tecnologia das Radiações Minerais e Materiais – Meio Ambiente com Aplicações de Técnicas Nucleares

Orientador: Rubens Martins Moreira

BELO HORIZONTE

2006

A DEUS pelo olhar atento e cuidadoso em
todos os momentos.
Aos meus pais e
Meus irmãos

AGRADECIMENTOS

A todos que contribuíram para que eu reunisse as condições para a execução deste trabalho, gostaria de externar os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar a Deus por todas as bênçãos que me concedeu, que muitas pessoas chamam de sorte ou de coincidência.

Aos meus pais, meus irmãos e a todos aqueles que acreditaram na conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador Rubens Martins Moreira a quem devoto a mais sincera admiração, agradeço pela confiança depositada em mim e por todos os ensinamentos.

Ao Zildete Rocha, pela disposição em participar como colaborador deste trabalho, por suas sugestões e por sua cooperação decisiva ao disponibilizar os equipamentos e as instalações do Laboratório de Trítio.

Ao Paulo Rodrigues pelas excelentes sugestões, pela colaboração na geração de mapas e pelo auxílio na reestruturação de alguns capítulos.

À Juliana e Cristiana pelas análises cromatográficas.

Ao Pozinho (Liessi) por estar sempre disposto a acompanhar os trabalhos em campo.

À equipe da oficina mecânica do CDTN/CNEN, em especial ao Jonas.

Ao Zoca pelas importantes contribuições na parte instrumental.

Ao Alexandre e a COPASA pelo auxílio no trabalho de campo realizado em Nova Lima.

A todos os colegas do serviço de Meio Ambiente e Técnicas Nucleares a começar pela Amenônia e a todos os bolsistas, que além de colegas de sala estiveram sempre dispostos a ajudar. Ao Carlos Alberto, Peter, Otávio e Vanusa pelo grande apoio durante o processo deste trabalho.

A todos os colegas de turma, por terem percorrido juntos esta etapa, em especial ao Nelson que desde o começo esteve sempre presente, obrigada pelo companheirismo e pelos grandes momentos. À inesquecível dupla Paula e Paulo que me incentivaram a ingressar na área

de meio ambiente. Aos queridos: Carlos Renato, Guilherme, Marina, Andreza, Janúbia e Fernando por terem se tornado grandes amigos;

Às secretárias: Andréia, Clotilde e Rosália por serem tão prestativas.

Ao Machado pelo excelente trabalho prestado quando estive na secretaria.

Às bibliotecárias, Virgínia e Nívia, pela eficiente ajuda. Obrigada por terem conseguido diversas informações importantes.

Ao Fausto pelo carinho e pela inesquecível oportunidade da visita em Angra.

Às meninas da “pós-2005” pelos deliciosos momentos de descontração.

Às “meninas do Trítio”, em especial à Glorinha pelos adoráveis momentos.

Ao Vinícius Caliman pela orientação durante o trabalho de treinamento em docência química.

À Márcia por todos os ensinamentos.

Ao Caio pelo carinho, amizade e pelas aulas de inglês.

Aos meus grandes amigos que foram fortes bases nos momentos difíceis principalmente à Nil, Cris, Lu, Tetê e Poly muito obrigada pelo “ombro amigo” de todos vocês.

Ao CDTN/CNEN pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pelo fornecimento da bolsa de estudos que garantiu o sustento financeiro necessário à realização desta dissertação de mestrado.

... "VIVER
e não ter a vergonha
de ser feliz
Cantar,
e cantar,
e cantar
A beleza de ser
um eterno
APRENDIZ" ...
(Gonzaguinha)

ABSTRACT

The present study aims at developing a partition radiotracer potentially useful for estimating the amount of oil present in the matrix rock, aiming at the evaluation of the Residual Oil Saturation (SOR) in oilfields, provided that the partition coefficient has been previously measured.

The radon isotope ^{222}Rn has been chosen as the partition tracer due to two main reasons:

1. it is generated at somewhat different rates in all oil reservoirs since the rocks into which they are imbedded contain some amount of its parents, uranium and thorium;
2. the methods for measuring its concentration in water, using different detection procedures, radon isotope ^{222}Rn are well established since long.

Measurement of ^{222}Rn in water matrices have been carried in several samples from different origins: drinking water, underground water, and production water. The sampling sites were distributed between the Belo Horizonte and Nova Lima municipalities, and the Cassarongongo oilfield in the State of Bahia. For the specific activity measurement the Lucas cell (a radon detection system based on the scintillation caused by the emitted alpha particles) has been utilized.

Tests have been carried with the isotope ^{222}Rn , as a radiotracer. Hence, the partition coefficient (K_p) has been determined in laboratory tests, both with petroleum and other organic species such as toluene, benzene, and octanol. In order to carry these measurements a system based on an instrumental methodology has been developed and implemented; the Flow Injection Analysis (FIA). The testes have been run at a constant flowrate but the residence time and temperature has been varied.

The results show that such variations in the residence time and temperature can significantly alter the partition coefficient values, and consequently the SOR. The results thus obtained point to the feasibility of the natural partition radiotracer method, based on the ^{222}Rn isotope, for the measurement of the SOR. However, a precise measurement of the quantity of oil remaining in the reservoir would require a larger number of samples than the one used in this work..

Some recommendations are advanced for future work, dealing with both analytical and fieldwork ^{222}Rn methodologies.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados testes utilizando o radioisótopo ^{222}Rn do radônio, como traçador radioativo potencialmente capaz de quantificar o óleo presente na rocha, com vistas a estimar a Saturação de Óleo Residual (SOR) em campos de produção de petróleo, quando já determinados o seu coeficiente de partição.

Optou-se pelo uso do radioisótopo ^{222}Rn do radônio, para ser usado como traçador de partição por duas razões principais:

1. é gerado em maiores ou menores taxas em todos os reservatórios, posto que as rochas do mesmo sempre contêm alguma quantidade de seus precursores: o urânio e o tório;
2. os métodos para a medição de sua concentração em água já estão bem desenvolvidos desde há muito tempo para diferentes tipos de detectores.

As análises de ^{222}Rn em água foram efetuadas em diferentes matrizes, tais como água de abastecimento, águas subterrâneas e águas de poços de produção. As áreas de estudo se concentraram nas cidades de Belo Horizonte, Nova Lima e no campo de produção de petróleo de Cassarongongo (estado da Bahia). Para determinação da sua Atividade Específica utilizou-se a célula de Lucas (sistema de detecção de radônio por cintilação de partículas alfa emitidas).

O coeficiente de partição (K_p) foi determinado através de testes de laboratório e foram realizados tanto em fases água e petróleo, como água e outros compostos orgânicos específicos tais como tolueno, benzeno e octanol. Para tais medições foi desenvolvido e implementado um sistema baseado em um método de análise química instrumental: a Análise por Injeção em Fluxo (FIA). Os testes foram realizados à vazão fixa e com diferentes tempos de residência e temperaturas.

Os resultados mostraram que variações no tempo de residência e na temperatura podem afetar significativamente os valores de coeficiente de partição e como conseqüência a SOR. Através deste trabalho foi possível indicar a viabilidade do método do traçador de partição natural, o ^{222}Rn , para a quantificação da SOR, embora o número de amostras medidas neste trabalho não tenha sido suficientes para uma determinação precisa da quantidade de óleo em reservatórios.

Algumas recomendações tanto sobre as metodologias analíticas como de campo foram também apresentadas.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 USO DE TRAÇADORES NA AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÕES POR NAPLS E DNAPLS	5
2.2 O RADÔNIO	6
2.2.1 MÉTODOS DE DETECÇÃO DO RADÔNIO	7
2.2.2 GERAÇÃO DO RADÔNIO.....	9
2.2.3 MOBILIZAÇÃO DO RADÔNIO	11
2.3 COEFICIENTE DE PARTIÇÃO.....	13
2.3.1 MODELO DE TRANSPORTE COM PARTIÇÃO	17
2.4 ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA).....	21
3 ÁREAS DE ESTUDO	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 TRABALHO DE CAMPO	28
4.1.1 AMOSTRAGEM	28
4.1.2 ANÁLISES	29
4.1.2.1 CONTAGEM DO RADÔNIO	29
4.1.2.2 SISTEMA DE CONTAGEM VIA CÉLULA DE LUCAS.....	29
4.1.2.3 PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM.....	34
4.2 TESTES LABORATORIAIS	34
4.2.1 INTERFERÊNCIAS.....	34
4.2.2 ANÁLISE DE SALINIDADE	34
5 METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA SATURAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL	36
5.1 TESTES DE PARTIÇÃO	36
5.2 SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE PARTIÇÃO	38
5.2.1 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO	40
5.3 MODELAGEM DA PARTIÇÃO DO ²²² Rn POR FIA.....	45
5.3.1 SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA.....	46
6 RESULTADOS	46
6.1 IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA DE ²²² Rn EM ÁGUA.....	46
6.1.2 MEDIDAS DE ²²² Rn EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO DA REDE PÚBLICA.....	46
6.1.3 MEDIDAS DE ²²² Rn EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	49

6.1.3.1. AMOSTRAGEM REALIZADA NO MUNICÍPIO DE NOVA LIMA.....	49
6.1.3.2. AMOSTRAGENS RALIZADAS NA CIDADE DE BELO HORIZONTE.....	52
6.2 CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA.....	56
6.2.1 PROCEDIMENTO.....	56
6.3 MEDIDAS DE RADÔNIO EM ÁGUAS DE CAMPO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.....	58
6.3.1 ANÁLISE DE ²²² Rn EM ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	61
6.3.2 ANÁLISE DE ²²² Rn EM ÁGUA DE POÇOS DE PRODUÇÃO PRIMÁRIA E SECUNDÁRIA.....	63
6.3.3 ANÁLISE DE ²²² Rn EM ÁGUA DE INJEÇÃO.....	64
6.4 ANÁLISE DE SALINIDADE.....	65
6.4.2 MEDIDAS DE COEFICIENTES DE PARTIÇÃO.....	66
6.4.2.1 MEDIÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ENTRE ÁGUA E FASES ORGÂNICAS.....	67
6.4.2.2 TESTE DE PARTIÇÃO DO RADÔNIO NO SISTEMA TOLUENO/ÁGUA.....	67
6.4.2.3 TESTE DE PARTIÇÃO DO RADÔNIO NO SISTEMA BENZENO/ÁGUA.....	68
6.4.2.4 TESTE DE PARTIÇÃO DO RADÔNIO NO SISTEMA OCTANOL/ÁGUA.....	69
6.4.3 TESTE DE PARTIÇÃO DO RADÔNIO NO SISTEMA PETRÓLEO/ÁGUA.....	70
6.4.3.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO.....	70
6.4.3.2 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO.....	72
7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	75
7.1 MEDIDAS DE ²²² Rn EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO DA REDE PÚBLICA.....	75
7.2 MEDIDAS DE ²²² Rn EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS.....	76
7.2.1 AMOSTRAGENS REALIZADAS NOS MUNICÍPIOS DE NOVA LIMA E BELO HORIZONTE.....	76
7.3 CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA.....	78
7.4 MEDIDAS DE RADÔNIO EM ÁGUAS DE CAMPO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.....	79
7.5 ANÁLISE DE SALINIDADE.....	81
7.6 MEDIDAS DE COEFICIENTE DE PARTIÇÃO E ESTIMATIVA DA SATURAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL..	82
8 CONCLUSÕES.....	85
9 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
10 .ANEXOS.....	98
ANEXO 1 - CÁLCULO DE ATIVIDADE DE RADÔNIO EM AMOSTRAS DEÁGUA.....	99
ANEXO 2 - SÉRIE DE DECAIMENTO DO ²³⁸ U.....	101
ANEXO 3 - CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DAS CÉLULAS DE LUCAS.....	102

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - SÉRIE DE DECAIMENTO DO ^{226}Ra	9
FIGURA 2.2 –ESQUEMA DO SISTEMA FIA, UTILIZADO PARA MEDIDAS DE K_p	22
FIGURA 2.3 – OPERAÇÕES BÁSICAS ENCONTRADAS EM EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR ANÁLISE EM FLUXO.	22
FIGURA 2.4 – ESQUEMA DA MONTAGEM FIA DESENVOLVIDA POR BAPTISTA (2003)	23
FIGURA 3.1 - POÇOS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA NO CAMPUS DA UFMG E CDTN/CNEN	25
FIGURA 3.2 - MAPA DA LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS AMOSTRADOS NO MUNICÍPIO DE NOVA LIMA	26
FIGURA 3.3 - MAPA DA LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS AMOSTRADOS NO ESTADO DA BAHIA.	27
FIGURA 4.1 - CÉLULA DE LUCAS.....	30
FIGURA 4.2 - SISTEMA DE CONTAGEM DE RADÔNIO (CONTADOR AB-5).....	30
FIGURA 4.3 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA PORTÁTIL DE DEGASAGEM DE ÁGUA E CÉLULA DE LUCAS PARA COLETA DE AMOSTRAS DE RADÔNIO.....	31
FIGURA 4.4 - SISTEMA PORTÁTIL DE DEGASAGEM DE ÁGUA E CÉLULA DE LUCAS PARA COLETA DE AMOSTRA DE RADÔNIO.....	32
FIGURA 4.5 – EQUILÍBRIO RADIOATIVO ENTRE O RADÔNIO E PRODUTOS DE DECAIMENTO DE MEIA-VIDA CURTA.....	32
FIGURA 5.1 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA FIA.	37
FIGURA 5.2 – SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA) UTILIZADO PARA MEDIR O K_p DO ^{222}Rn	38
FIGURA 5.3– DIAGRAMA DE BLOCOS – PROCEDIMENTO PARA TESTES DE PARTIÇÃO.....	39
FIGURA 5.4 – ESQUEMA DA EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE ^{222}Rn	41

FIGURA 5.5 – FOTO DO TUBO DO FIA COM AS CÉLULAS.....	44
FIGURA 6.1 – MEDIDAS DE ATIVIDADE DE ²²²Rn EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO DA REDE PÚBLICA DE BELO HORIZONTE (17. FEV. 2005).....	47
FIGURA 6.2 – MEDIDAS DE ATIVIDADE DE ²²²Rn EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO DA REDE PÚBLICA DE BELO HORIZONTE (21. FEV. 2005).....	47
FIGURA 6.3 – MAPA DA LOCALIZAÇÃO E DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ²²² Rn NOS POÇOS AMOSTRADOS NO MUNICÍPIO DE NOVA LIMA.....	49
FIGURA 6.4 - MEDIDAS DE ATIVIDADE DO ²²² Rn EM ÁGUA SUBTERRÂNEA NO MUNICÍPIO DE NOVA LIMA.....	50
FIGURA 6.5 – POÇO DE MONITORAMENTO (PM01) BACIA PROBHEN.....	53
FIGURA 6.6 – MONITORAMENTO DO POÇO PM01 (BACIA PROBHEN).....	54
FIGURA 6.7 – MONITORAMENTO DO POÇO PM01 (BACIA PROBEN).....	55
FIGURA 6.8 -COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS VIA CÉLULA DE LUCAS E AMOSTRA DE REFERÊNCIA (163-IRD).....	57
FIGURA 6.9 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS VIA CÉLULA DE LUCAS E AMOSTRA DE REFERÊNCIA (177- IRD).....	57
FIGURA 6.10 – MAPA DA DISTRIBUIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ²²² Rn EM Bq/L.....	59
FIGURA 6.11 – A) CENTRAL DE DISTRIBUIÇÃO DE ÁGUA DE INJEÇÃO; B) COLETA DE ÁGUA DE INJEÇÃO; C) POÇO DE PRODUÇÃO SECUNDÁRIA; D) POÇO DE PRODUÇÃO PRIMÁRIA; E) COLETA DE ÁGUA EM POÇO DE PRODUÇÃO; F) DEGASAGEM.....	60
FIGURA 6.12 - MEDIDAS DE ATIVIDADE DE ²²² Rn EM ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	62
FIGURA 6.13 - MEDIDAS DE ATIVIDADE DO ²²² Rn POÇOS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.....	63
FIGURA 6.14 - FIGURA 6.14 – MEDIDAS DE ATIVIDADE DE ²²² Rn EM ÁGUA DE INJEÇÃO..	65
FIGURA 6.15 – RELAÇÃO ENTRE SALINIDADE DAS AMOSTRAS E CONCENTRAÇÃO DE ²²²Rn.....	66
FIGURA 6.16 – MEDIDAS DE ATIVIDADE DO ²²² Rn PARA DETERMINAÇÃO DO K_p DO SISTEMA TOLUENO/ÁGUA.....	67

FIGURA 6.17 – MEDIDAS DE ATIVIDADE DO ^{222}Rn PARA DETERMINAÇÃO DO K_p DO SISTEMA	68
FIGURA 6.18 - MEDIDAS DE ATIVIDADE DO ^{222}Rn PARA DETERMINAÇÃO DO K_p DO SISTEMA OCTANOL/ÁGUA	69
FIGURA 6.19 – MEDIDAS DE ATIVIDADE DO ^{222}Rn UTILIZANDO O SISTEMA FIA6 A 36, 41 e 54°C. ..	71
FIGURA 6.20- MEDIDAS DE ATIVIDADE DO ^{222}Rn UTILIZANDO O SISTEMA FIA12 A 36, 39 e 54°C. ..	72
FIGURA 6.21 – TENDÊNCIAS DAS VARIAÇÕES DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO COM A TEMPERATURA.	74
FIGURA 7.1 – EQUILÍBRIO RADIOATIVO ENTRE O RADÔNIO E PRODUTOS DE DECAIMENTO DE MEIA-VIDA CURTA.....	75
FIGURA 7.2 – MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE ^{222}Rn NO POÇO PM01.....	77
FIGURA 7.3 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DE CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA.....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - PRINCIPAIS TRAÇADORES QUÍMICOS UTILIZADOS PARA QUANTIFICAÇÃO DE NAPL E DETERMINAÇÃO DA SOR (* APUD DAVIS 2003)	6
TABELA 2.2 - APLICAÇÕES DO RADÔNIO (^{222}Rn) COMO TRAÇADOR DE PARTIÇÃO.....	7
TABELA 2.3 : SOLUBILIDADE DO ^{222}Rn EM ÁGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS.....	12
TABELA 4.1 – CONDIÇÕES ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CLORETO.....	35
TABELA 6.1 – DESCRIÇÃO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM NO MUNICÍPIO DE NOVA LIMA.....	51
TABELA 6.2 – CONCENTRAÇÃO DE RADÔNIO EM ÁGUA SUBTERRÂNEA NO MUNICÍPIO DE NOVA LIMA	51
TABELA 6.3 – DESCRIÇÃO DO POÇO PM01.....	52
TABELA 6.4 – SEÇÃO GEOLÓGICA DO POÇO PM01 (PROHBEN).....	52
TABELA 6.5 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ^{222}Rn NO POÇO P3 (BACIA PROBEN).....	55
TABELA 6.6 – CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA PARA AMOSTRA REFERÊNCIA 163.....	56
TABELA 6.7 – CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA PARA AMOSTRA REFERÊNCIA 177.....	57
TABELA 6.8 – CONCENTRAÇÃO DE RADÔNIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	62
TABELA 6.9 – CONCENTRAÇÃO DE ^{222}Rn EM ÁGUAS COLETADAS EM POÇOS DE PRODUÇÃO	64
TABELA 6.10 – RELAÇÃO ENTRE SALINIDADE DAS AMOSTRAS E CONCENTRAÇÃO DE ^{222}Rn	65
TABELA 6.11 – VALORES DERIVADOS OBTIDOS NO SISTEMA FIA PARA AS FASES TOLUENO E ÁGUA. BENZENO/ÁGUA	68
TABELA 6.12 –VALORES DERIVADOS OBTIDOS NO SISTEMA FIA PARA AS FASES BENZENO E ÁGUA.....	69
TABELA 6.13 –VALORES DERIVADOS OBTIDOS NO SISTEMA FIA PARA AS FASES OCTANOL E ÁGUA.....	70
TABELA 6.14 – COEFICIENTES DE PARTIÇÃO DO ^{222}Rn ENTRE ÁGUA E FASES ORGÂNICAS.....	70

TABELA 6.15 – MEDIDA DO KP DO ^{222}Rn UTILIZANDO O SISTEMA FIA6	71
TABELA 6.16 – MEDIDA DO KP DO ^{222}Rn , UTILIZANDO O SISTEMA FIA12	73
TABELA 6.17 – CONSOLIDAÇÃO DOS TESTES DO EFEITO DA TEMPERATURA E COMPRIMENTO DO TUBO DO FIA.	73
TABELA 6.18 – ESTIMATIVAS DA SATURAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL A DIFERENTES TEMPERATURAS	74
TABELA 7.1 – MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE RADÔNIO NO POÇO PM01 (CAMPUS DA UFMG).....	77
TABELA 7.2 - RESULTADOS ESPERADOS E OBTIDOS COMO REFERÊNCIA PARA CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA.....	78
TABELA 7.3 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS... 82	
TABELA 7.4 – VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO EM DIFERENTES TEMPOS DE RESIDÊNCIA.	83
TABELA 7.5– SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA DE <i>SOR</i>	83

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é encontrado na natureza impregnado nos poros e microporos de rochas sedimentares denominadas reservatórios. Esses reservatórios normalmente encontram-se estratificados contendo camadas de gás natural, hidrocarbonetos e água, e submetidos a grandes pressões.

O petróleo formou-se ao longo da evolução geológica da Terra, a partir da transformação, durante centenas de milhões de anos, de matéria orgânica, originada provavelmente de organismos planctônicos. Restos desses organismos acumularam-se em bacias sedimentares - grandes áreas de deposição de materiais como areia, conchas de moluscos e argila - e foram sendo soterrados ao longo do tempo.

A ocorrência de petróleo em quantidades significativas em uma bacia sedimentar, em alguma era geológica passada ou atual, é justamente devido à existência de grandes volumes de matéria orgânica em quantidade suficiente, acumulada quando da deposição de certas rochas sedimentares que são denominadas de geradoras. São essas rochas que, submetidas a adequadas temperaturas e pressões, geraram o petróleo em subsuperfície (Gamboa, 2000).

O petróleo gerado migra em direção a zonas de pressões mais baixas, através de poros e falhas nas rochas geradas pela compactação das antigas camadas de sedimentos, até encontrar uma camada impermeável disposta de tal forma que essa migração é impedida. Esse impedimento é favorecido por dobras ou falhas da crosta terrestre, produzidas por movimentos tectônicos. Sem poder seguir seu caminho, o petróleo se acumula sem condições de fuga, formado, assim “reservatórios naturais”, conhecidos como jazidas petrolíferas. (Câmara, 2004).

A moderna exploração do petróleo utiliza grande conjunto de métodos de investigação na procura das áreas onde essas condições básicas possam existir. A geologia de superfície analisa as características das rochas na superfície e pode ajudar a prever o seu comportamento a grandes profundidades. Os métodos geofísicos tentam, através de sofisticados instrumentos, fazer uma verdadeira varredura do subsolo, produzindo valiosos dados e permitindo a detecção das melhores situações para a existência de um campo petrolífero. Só após a aplicação de todos os métodos geológicos e geofísicos de investigação, sua interpretação,

assim como a consideração de outros fatores determinantes, é que uma área de estrutura promissora pode ser selecionada para ser perfurada.

A perfuração de um poço cria um caminho para que a pressão então existente no reservatório impulse naturalmente o gás, os hidrocarbonetos ou a água para a superfície. Este estágio do processo de produção é chamado recuperação primária. Em reservatórios com baixas pressões internas, ou naqueles em que a pressão inicial diminui após algum tempo de extração, pode-se utilizar algumas técnicas de recuperação conhecidas como recuperação secundária, onde um fluido (normalmente a água) é injetado em um ou mais poços de modo a forçar o deslocamento do óleo residente na direção dos poços de produção (Dias, 2001).

O uso de traçadores para a obtenção de informações sobre os processos que ocorrem durante a extração do petróleo em reservatórios vêm se ampliando por otimizarem sobremaneira os processos de recuperação secundária em campos comerciais. Vários tipos de traçadores são aplicados com este propósito. Os traçadores podem ser divididos em dois grandes grupos: artificiais e naturais. O grupo dos traçadores artificiais são aqueles injetados pelo homem no sistema e engloba uma vasta gama de substâncias que se subdividem em traçadores químicos, fluorescentes e isotópicos, podendo esses três subgrupos ser radioativos ou não. Já os traçadores naturais, como o próprio nome sugere, já estão presentes nos sistemas. Esse grupo de traçadores engloba substâncias (radioativas ou não) e variados parâmetros físico-químicos, tais como atividade da radiação e condutividade elétrica dentre outros.

O uso de traçadores pode fornecer informações de grande importância, dentre as quais a Saturação de Óleo Residual (SOR) e o caminho percorrido pelo petróleo durante a fase de extração. A necessidade de obter esse tipo de informação conduziu ao desenvolvimento e aplicação de métodos com traçadores na indústria petrolífera.

Os traçadores químicos artificiais apresentam com a principal desvantagem os altos limites de sensibilidade inerentes aos métodos de dosagem. Isto pode demandar a injeção de grandes volumes que, por sua vez, dificultam a manipulação e interferem na operação dos poços. Da mesma deficiência, acrescida da interferência das propriedades óticas ou de emissão de componentes dissolvidos nas águas de produção, podem sofrer os traçadores fluorescentes.

Enquanto os radiotraçadores, artificiais ou naturais, podem ser medidos em concentrações baixas pelos extremamente sensíveis detectores de radiação, o que permite que os mesmos sejam injetados em quantidades muito pequenas. Nesse aspecto os traçadores

radioativos são vantajosos ao possibilitarem que pequenas quantidades sejam investigadas, sem perturbar as operações de rotina do campo de produção.

Alguns radioisótopos ocorrem naturalmente nos fluidos dos reservatórios e sofrem partição entre as fases aquosa e oleosa. O seu aproveitamento como um radiotraçador de partição disponibilizado pela própria natureza constitui uma interessante possibilidade a ser explorada, sendo que o sucesso desta utilização dependerá do conhecimento e da medição dos parâmetros que caracterizam o comportamento desta espécie no reservatório.

Traçadores de partição, sejam químicos ou radioativos, distribuem-se entre as fases aquosa e oleosa de um reservatório de petróleo em proporções conhecidas e podem indicar a quantidade de óleo ainda presente no reservatório, que é um dado fundamental para o planejamento da produção.

Reservatórios de petróleo, por sua vez, estão contidos em formações rochosas que são determinados por minerais e, por conseguinte, os radionuclídeos neles presentes. A água associada a essas formações tem, dentre outros elementos, o cálcio, estrôncio, bário e rádio dissolvidos (Matta, 2001). A ocorrência universal de urânio e tório em rochas resulta na produção dos nuclídeos da série do decaimento do ^{238}U e ^{232}Th , e portanto na emissão de ^{222}Rn (radônio, meia-vida = 3,82 d) e ^{220}Rn (torônio, meia-vida = 55,6 s), respectivamente. Esses nuclídeos, sendo gasosos, migram através da rocha e se dissolvem na água e no óleo do reservatório (Hamlat, 2003). A determinação acurada das proporções da partição do ^{222}Rn entre as duas fases aquosa e oleosa, isto é, o conhecimento do seu coeficiente de partição (K_p) entre as fases aquosa e orgânica é necessária para a determinação da SOR.

Mais particularmente, o emprego de um radioisótopo natural como o ^{222}Rn , como traçador de partição, tem um interesse especial por já ocorrer nas rochas do reservatório. Essa notável conveniência vem estimulando várias pesquisas para que a técnica se torne operacional.

Optou-se neste trabalho pelo uso do radioisótopo ^{222}Rn do radônio, para ser usado como o traçador de partição, por duas razões principais:

1. é gerado em maiores ou menores taxas em todos os reservatórios, posto que as rochas do mesmo sempre contêm alguma quantidade de seus precursores: o urânio e o tório;
2. os métodos para a medição de sua concentração em água já estão bem desenvolvidos desde há muito tempo para diferentes tipos de detectores (Machaj, 2004; Neznal, 2004; Belloni, 1995; Blevis, 2004; Bonotto, 2004).

A primeira das razões acima é extremamente determinante, posto que calçada na sua disponibilidade natural, elimina a necessidade de sua produção, transporte e injeção. Outras vantagens do uso desse radionuclídeo estão relacionadas com o baixo custo, rapidez de medida, ser um método não destrutivo e não evasivo (Semprini, 2000).

A proposta deste trabalho é estabelecer um traçador de partição radioativo, natural, com possibilidade de quantificar o óleo residual presente na rocha. Desse modo pretende-se desenvolver uma metodologia caracteristicamente nuclear com potencial para elevar o rendimento da produção de um recurso energético de reconhecida importância estratégica. Esse objetivo se desdobra em :

- desenvolver e implementar a metodologia para análise de ^{222}Rn em água;
- determinar o coeficiente de partição do traçador definido;
- avaliar a aplicabilidade do radônio como traçador de partição com vistas a estimar a saturação de óleo residual com base nos modelos já propostos na literatura (Hunkeler *et al.*, 1997; Davis *et al.*, 2002).

O coeficiente de partição (K_p) é determinado através de testes de laboratório em amostras de água em contato com diferentes compostos orgânicos. Uma vez determinado esse coeficiente, torna-se possível também estimar, indiretamente, a SOR. Para tal, dois tipos de água necessitam ser analisados. A do primeiro tipo deve ser de um aquífero da mesma rocha do reservatório sem estar, porém, contaminada pelo petróleo. O segundo tipo de água deve ser coletado já em um poço de produção de petróleo e é analisado de modo semelhante. Os resultados são avaliados por comparação uma vez que a do primeiro tipo é tomada como referência, na qual supostamente 100 % do radônio presente na rocha encontra-se dissolvido em água.

Os teores de óleo residual no reservatório podem ser estimados, então poço a poço, pela concentração de radônio na água de produção.

Cabe ressaltar que o ^{220}Rn pode ser desprezado no estudo de processos de transporte nos reservatórios pois sua meia vida é muito curta, $t_{1/2} = 55,3$ s, e as concentrações presentes em materiais geológicos são geralmente muito menores do que as de ^{222}Rn . Isto simplifica as medições e o tratamento dos resultados, pois somente há que se preocupar com um único traçador. Assim, para maior simplicidade, quando se usar aqui o termo radônio estaremos fazendo referência somente ao ^{222}Rn .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 USO DE TRAÇADORES NA AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÕES POR NAPLs E DNAPLs

O método dos traçadores não só informa o que acontece com fluido traçado como também quantifica as taxas às quais os fenômenos se processam. A vantagem sobre outros métodos é que os traçadores definem o que acontece em determinada região. Tais informações permitem localizar regiões atingidas (ou não) por contaminações, diagnosticar causas e orientar quanto às intervenções para superar problemas.

Traçadores artificiais são introduzidos no sistema por uma injeção instantânea, sendo possível detectar sua concentração em dois ou mais pontos ao longo do sistema. Para fazer a detecção dos traçadores é usado um sistema de aquisição de dados, constituído de um detector associado a um equipamento eletrônico (Martins, 2005).

As pesquisas sobre a utilização de traçadores na monitoração de contaminações tiveram início na década de noventa e se concentraram na localização e quantificação da presença de NAPLs e DNAPLs (“Non-Aqueous Phase Liquids” e “Dense Non-Aqueous Phase Liquids”).

Davis *et al.* 2003 apresenta o uso traçadores de partição principalmente para localizar e quantificar a presença de NAPLs e DNAPLs, bem como determinar a Saturação de Óleo Residual (SOR). Os principais traçadores de partição incluem álcoois e gases inertes, conforme mostrado na Tabela 2.1. Desses o ^{222}Rn é o único natural e radioativo.

Tabela 2.1 - Principais traçadores químicos utilizados para quantificação de NAPL e determinação da SOR (* *apud* Davis 2003)

Traçadores de Partição	Autores	Tipologia
2,3-dimetil-2-butanol	Jin <i>et al.</i> (1995) *	Químico/artificial
Etanol, hexanol, 2,2-dimetil-3-pentanol, heptanol, octanol	Annable <i>et al.</i> (1998) *	Químico/artificial
3-metil-3-pentanol, hexanol, 2,4-dimetil 3-pentanol, heptanol	Young <i>et al.</i> (1999) *	Químico/artificial
Hexanol, 2,4-dimetil 3-pentanol, 2-etil 1-hexanol	Jawitz <i>et al.</i> (2000) *	Químico/artificial
SF ₆	Nelson e Brusseau (1996) *	Químico/artificial
Orto-xileno, Ciclo-Hexano	Cantaloub <i>et al.</i> (2001) *	Químico/artificial
²²² Rn	Semprini <i>et al.</i> (2003), Davis <i>et al.</i> (2000), Hunkeler <i>et al.</i> (1997)	Natural radioativo

2.2 O RADÔNIO

A descoberta do radônio é creditada a Friedrich E. Dorn, que em 1900, mostrou que um dos produtos da desintegração do rádio era um gás inerte, que foi chamado de emanção de rádio. Ele era, também, chamado de radônio, torônio ou actinônio, dependendo de qual série radioativa ele originava. Em 1902, E. Rutherford e F. Soddy isolaram o elemento, que ficou conhecido como radônio (que significa: proveniente do rádio) (Medeiros, 2004).

O ²²²Rn é um gás nobre quimicamente inerte que ocorre naturalmente nas rochas e é formado pelo decaimento alfa do ²²⁶Ra que se encontra associado às rochas e ao solo. Ambos são parte da série de decaimento do ²³⁸U. O radônio é produzido continuamente no solo e nas rochas pelo decaimento do ²²⁶Ra (t_{1/2}= 1.600 anos), com o qual entra em equilíbrio secular em um tempo de 20 a 30 dias. O ²²²Rn é um emissor alfa com energia de 5.48 MeV, possui uma meia vida de 3,82 dias. Seu decaimento produz uma série de núclídeos de curta meia vida (²¹⁸Po, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi, ²¹⁴Po) que rapidamente decaem para o ²¹⁰Pb (t_{1/2}= 21,4 anos). Dois dos

seus filhos ^{218}Po e ^{214}Po são emissores alfa com energias de 5.5 MeV e 7.69 MeV, respectivamente. Já o ^{214}Bi e o ^{214}Pb são emissores beta, conforme mostrado na série de decaimento apresentada no Anexo 2.

2.2.1 MÉTODOS DE DETECÇÃO DO RADÔNIO

Estudos recentes vêm sendo realizados aplicando o ^{222}Rn como traçador de partição, e diferentes métodos tem sido utilizados para a detecção desse traçador, como indicado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Métodos de análise do radônio (^{222}Rn) como traçador de partição.

Traçadores de Partição	Método de Análise	Autores
^{222}Rn	Difusão por membrana	Surbeck, (1996)
^{222}Rn	Espectroscopia gama	Freyer, <i>et al.</i> (1997)
^{222}Rn	Cintilação em meio líquido	Hunkeler <i>et al.</i> (1997) Hamlat, <i>et al.</i> (2003)
^{222}Rn	Célula de Lucas	Amrani, <i>et al.</i> (2000) Costa, (2001)
^{222}Rn	Câmara de Ionização	Amrani, <i>et al.</i> (2000) Hamlat, <i>et al.</i> (2003)

Segundo Freyer *et al.* (1997) os métodos e técnicas mais importantes para determinar a atividade do ^{222}Rn em água são:

- Espectroscopia gama – fazendo-se uso também dos raios gama dos filhos do ^{222}Rn , sendo eles o ^{214}Pb e ^{214}Bi .
- Câmaras de difusão do radônio equipadas com detectores passivos de trilhas nucleares ou detectores eletrônicos.
- Espectroscopia por cintilação em meio líquido usando uma mistura da amostra de água e do coquetel de cintilação.
- Extração do ^{222}Rn por solventes orgânicos e contagem subsequente em cintilador líquido.
- Aeração do ^{222}Rn usando câmara de gás (ex.: nitrogênio) e medidas contínuas ou descontínuas em câmara de ionização ou célula de Lucas. Este é um dos métodos de contagem mais antigos, e ainda amplamente utilizado para detecção de radônio por cintilação de partículas alfa (Homma, 1977).

Surbeck (1996) descreve o método de análise de radônio via difusão em membrana. Nesse método o ^{222}Rn amostrado na água ou no ar é separado por difusão em membrana e então sua concentração é medida por um monitor acoplado a uma célula de Lucas. O radônio presente na fase aquosa pode ser detectado indiretamente.

A técnica de análise por cintilação em meio líquido baseia-se na interação da radiação produzida pelo decaimento de um radionuclídeo (emissor alfa), com moléculas do cintilador o qual gera emissão de fótons. Nessa técnica a amostra radioativa e o cintilador (compostos orgânicos líquidos) são homogeneamente misturados formando um gel. A energia das radiações excita os elétrons das camadas eletrônicas das moléculas do cintilador e estes posteriormente se desexcitam emitindo fótons em intensidade proporcional à energia da radiação. Esses fótons incidem em uma fotocélula extraíndo elétrons que são multiplicados em um fotomultiplicador produzindo um pulso eletrônico; esse, por sua vez, alimenta um amplificador capaz de fornecer pulsos elétricos adequados a um sistema eletrônico de contagem, onde os pulsos são analisados e separados, em função de sua energia, por sistema multicanal (Cho, 2004; Homma, 1981; Schonhofer, 1992).

Lucas, em 1957, descreve o sistema de contagem em uma célula atualmente denominada ‘Célula de Lucas’. Neste método as células são revestidas internamente com sulfeto de zinco ativado com prata, $\text{ZnS}(\text{Ag})$. O princípio de funcionamento baseia-se no efeito da fluorescência que as partículas alfa produzem ao interagirem com a superfície da célula; os pulsos luminosos emitidos são coletados pela fotomultiplicadora que os

transformam em pulsos elétricos os quais são levados ao sistema eletrônico de análise e contagem. Estão comercialmente disponíveis vários modelos de células de Lucas, os quais possuem variações em volumes internos, formas, acoplamento com a fotomultiplicadora, dimensões e números de válvulas de conexão.

Plastino *et al.* (2002) faz uso do método radiométrico de espectrometria gama para determinar a concentração de radônio em água. Esse método é baseado na detecção da radiação gama, pelos produtos do decaimento do ^{222}Rn (com energias de 295 e 352 KeV para o ^{214}Pb e 609 e 1120 KeV para o ^{214}Bi).

2.2.2 GERAÇÃO DO RADÔNIO

O gás radônio (^{222}Rn) e seus isótopos, ^{219}Rn e ^{220}Rn , são produzidos continuamente nas rochas e minerais pelo decaimento alfa de ^{226}Ra , ^{224}Ra e ^{223}Ra .

A energia total de desintegração radioativa do ^{222}Rn é 5,5904 MeV, que é a soma das energias cinéticas (5,4897 MeV) e de recuo. Quando as partículas alfa são emitidas com energia cinética menor que 5,4897 MeV, deixando assim o núcleo com excesso de energia, há ainda a emissão de raios gama de 0,511 MeV (Figura 2.1).

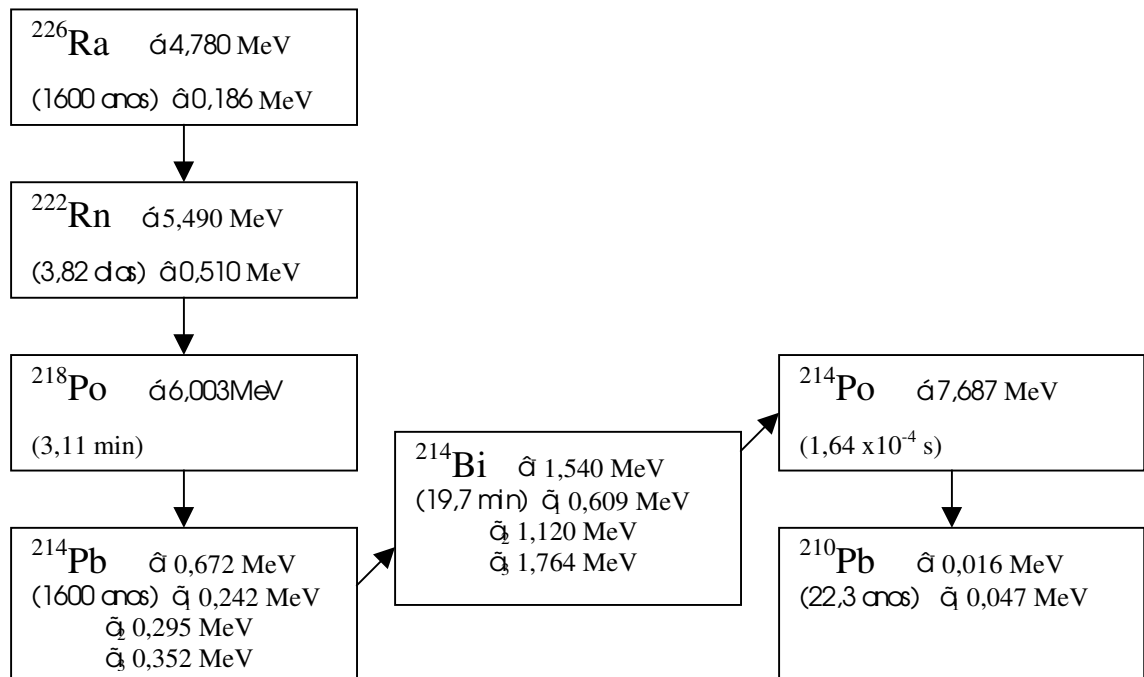


Figura 2.1 - Série de decaimento do ^{226}Ra .

Quando se consideram sistemas fechados (onde não há perdas ou entradas de núclídeos), ocorre o equilíbrio radioativo entre os núclídeos de séries de decaimento radioativo em que suas meias vidas são inferiores à do núclídeo pai. Desta forma a radioatividade atinge um nível constante proporcional à quantidade de urânio e tório em suas respectivas séries. Ou seja, os núclídeos filhos terão a mesma atividade que o núclídeo pai. Porém nem sempre esse equilíbrio é mantido, principalmente em condições superficiais onde atuam processos físicos e químicos que não permitem a existência de sistemas fechados. (Chau, 2005; Almeida, 2004)

O intemperismo altera as rochas remobilizando os produtos de decaimento, sendo a água o principal veículo de transporte. O próprio decaimento radioativo favorece a distribuição dos produtos em condições de sistema fechado, visto que esses produtos são núclídeos de elementos diferentes e por isso mesmo apresentam afinidades químicas distintas na rede cristalina, nela criando instabilidades (Almeida, 2004).

Há também um mecanismo físico de redistribuição dos radionúclídeos da cadeia de decaimento que é atribuído ao próprio processo de emissão de partículas alfa. As partículas alfa possuem massa apreciável, sendo formadas por dois prótons e dois nêutrons. Assim, a emissão de partículas alfa por um núcleo radioativo provocará um recuo do novo núcleo gerado da ordem de várias centenas de nanômetros na direção oposta, dependendo da sua vizinhança. Esse recuo gera uma certa quantidade de energia que, somada à energia cinética da partícula alfa e à dos raios gama emitidos, representa a energia total de decaimento (E) do núclídeo. Esse processo pode redistribuir os radionúclídeos da cadeia de decaimento antes mesmo que o intemperismo químico possa agir, fazendo com que o novo radionúclídeo recuado se acumule em outra fase sem a presença de seu gerador. Conseqüentemente, nessa situação, o núclídeo é caracterizado como não suportado (Leão, 2003). É o que ocorre no processo de geração do ^{222}Rn quando do decaimento do ^{226}Ra .

O ^{222}Rn produzido, possuindo baixíssima reatividade, normalmente não se ioniza em solução e também não precipita em fase sólida, possuindo assim, mobilidade incomparavelmente maior do que outros elementos da série. Por ser um gás o ^{222}Rn é extremamente volátil, e quando dissolvido na água é facilmente removido por degasagem (Garcia, 2005)

Segundo Nelson *et al.* (1983), os teores de radônio em água variam de 0.37 a 370 Bq/L de acordo com a concentração média de urânio, que está relacionada com a composição geológica de cada região. Algumas variáveis físicas como pressão e temperatura influenciam diretamente na concentração de radônio em água.

E tal como todos elementos ou compostos químicos, o ^{222}Rn possui diferentes solubilidades em diferentes solventes; por exemplo é mais solúvel em solventes apolares do que em água (Dean, 2004). Esta propriedade é que possibilita sua utilização para avaliar a presença de NAPL e DNAPLs em aquíferos, conforme mencionado no início deste Capítulo. Na ausência desses contaminantes a concentração do radônio na água atinge rapidamente um valor máximo que é determinado pela composição mineral do aquífero. Na presença de NAPLs e DNAPLs, entretanto, a concentração de radônio na água subterrânea é reduzida significativamente devido à partição preferencial do radônio pela fase orgânica (Semprine, et al. 2000). É exatamente esse princípio que é aplicado para avaliar o valor da SOR em reservatórios de petróleo.

2.2.3 MOBILIZAÇÃO DO RADÔNIO

A migração do radônio é afetada por processos físicos, químicos e também pelo tipo de rocha na qual é gerado. Está condicionada a diferentes tempos de residência, a variações nas vazões e nas razões volumétricas entre água e rocha.

Apesar de ser produzido continuamente nas rochas minerais pelo decaimento alfa do ^{226}Ra , esse nuclídeo não forma compostos químicos, podendo ser detectado pelas propriedades radioativas que possui, tanto por seu decaimento com emissão de partículas alfa bem definidas quanto pelos seus produtos de decaimento de curta meia vida (Bonotto, 2004; Costa, 2001; Leão, 2003).

Logo após se formar, o radônio começa a se difundir através da rede cristalina do material que o contém, podendo migrar, principalmente por difusão através dos poros das rochas e dos solos e assim facilmente atingir pequenas fraturas e imperfeições no cristal e migrar para os poros preenchidos com fluidos. Esse processo pelo qual o radônio escapa do material sólido é chamado emanação, sendo o coeficiente de emanação do radônio a partir de um sólido, determinado pela fração de átomos que dele escapa. Conseqüentemente, rochas cársticas finas apresentam maior poder emanador que as de granulação mais grosseira, já que a razão superfície específica/volume é maior naquelas. O mesmo se observa em granitos e rochas cristalinas maciças ou pouco fraturadas.

A migração do radônio através do solo seco, ou com pouca umidade, ocorre por uma combinação dos processos de difusão molecular e de fluxo convectivo (Gundersen, 1992 *apud* Rebelo, 2003). A difusão molecular é o processo de migração do radônio em solos siltosos a

argilosos, de baixa permeabilidade, podendo-se desconsiderar, nesse caso, o mecanismo de convecção. Por outro lado, o processo de fluxo convectivo tende a dominar em solos arenosos ou com material rudáceo, muito permeáveis. Havendo percolação, parte considerável do radônio é transportado pela água. (Rebelo, 2003).

A incorporação deste elemento à água se dá quando esta última atravessa a zona portadora de ^{226}Ra , com ou sem presença de urânio, ou quando o ^{222}Rn emanado por essa zona, atinge um lençol superior localizado dentro do alcance da difusão do gás (Sampa, 1978; Rebelo, 2003). Assim, a concentração do ^{222}Rn em água subterrânea é controlada pela abundância e distribuição de ^{226}Ra presente na rocha matriz, pela eficiência de emissão do radônio e pelas características físicas que determinam o fluxo de água subterrânea no reservatório (Szbo e Zpecza, 1991 *apud* Leão, 2003).

A atividade do ^{222}Rn na atmosfera é normalmente muito baixa. A água subterrânea, ao surgir nos corpos d'água superficiais, perde grande parte do ^{222}Rn nela contido, para a atmosfera, através da interface ar-água, decrescendo rapidamente dessa maneira a concentração desse isótopo em águas superficiais (Leão, 2003) .

A concentração do radônio em água está relacionada com o coeficiente de solubilidade desse elemento e é altamente afetada pela temperatura, conforme mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Solubilidade do ^{222}Rn em água a diferentes temperaturas.

Temperatura/ (°C)	Solubilidade / (cm ³ /kg)
0	510
20	230
30	169

Sampa (1978) apresenta diversos fatores que condicionam o teor de gás radônio nas águas, conforme abaixo listados:

- a) Fatores geológicos: a litologia da zona percorrida pela água praticamente decide o teor de radônio e esse é diretamente proporcional à quantidade dos elementos radioativos nas rochas. Rochas do tipo granítico apresentavam maior poder de emissão que as sedimentares.
- b) Estado geoquímico do meio: o grau de alteração por intemperismo ou por hidrotermalismo afeta consideravelmente o teor de radônio nas águas;

- c) Fator geométrico: o teor de radônio é diretamente proporcional à extensão da superfície de contato entre as águas e as rochas;
- d) Fatores físicos: a pressão e a temperatura também influem no teor de radônio contido em águas e estão diretamente relacionados com o coeficiente de solubilidade do radônio na água;
- e) Tempo de trânsito da água desde o sub-solo até o local de afluição: é um fator importante pois fará com que a atividade do radônio diminua, simplesmente por decaimento radioativo; contudo, este fator não deverá influir no método proposto para avaliação da SOR, posto que o reservatório está inserido nas rochas geradoras do gás;
- f) Fatores químicos: o pH e o potencial de óxido-redução têm maior influência nos elementos geradores, porém esses fatores tem uma influência reduzida em comparação a outros (pois em elementos com configuração de gases nobres a influência química é bem menor).

2.3 COEFICIENTE DE PARTIÇÃO

O coeficiente de partição K_p é definido como a razão das concentrações de um soluto solúvel em duas fases imiscíveis entre si, quando estas fases são contactadas por um tempo suficiente para que o equilíbrio se estabeleça:

$$K_p = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta} \quad \text{Eq. (2.1)}$$

onde C_i^α e C_i^β são as concentrações molares do soluto, denotado por i , nas fases imiscíveis, denotadas por \hat{a} e \hat{b}

Havendo esse componente solúvel i , desde que sua concentração em cada uma das fases seja suficientemente diluída, esta substância irá se comportar como um soluto ideal em ambas as fases, mesmo que o sistema como um todo seja não-ideal. Neste caso o potencial químico de i ($\hat{\mu}_i$) e sua fração molar (x_i) estão relacionadas por (Denbigh, 1971):

$$\hat{\mu}_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i \quad \text{Eq. (2.2)}$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, T é a temperatura absoluta e μ_i^o é uma constante (igual ao valor que $\hat{\mu}_i$ teria se i alcançasse o estado puro, $x_i = 1$, e a solução permanecesse ideal). Tendo sido alcançado o equilíbrio termodinâmico de i entre as duas fases \hat{C} e \hat{A} decorre:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Usando a Eq. (2.2) :

$$\mu_i^{\alpha\alpha} + RT \ln x_i^\alpha = \mu_i^{\beta\beta} + RT \ln x_i^\beta \quad \text{Eq. (2.4)}$$

e, portanto:

$$\ln \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\mu_i^{\beta\beta} - \mu_i^{\alpha\alpha}}{RT} \quad \text{Eq. (2.5)}$$

que é independente da composição. Então a razão molar x_i^α/x_i^β no equilíbrio pode ser representada por uma constante N_p :

$$\frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} \equiv N_p \quad \text{Eq. (2.6)}$$

O desenvolvimento acima demonstra que N_p independe dos valores individuais de x_i^α e x_i^β na faixa em que a solução é ideal. Esta é chamada a lei da partição de Nernst. Alguns autores (Denbigh, 1971) chamam a razão molar N_p de coeficiente de partição. Porém mais comumente este nome indica a razão de concentrações. A relação entre estas razões é:

$$N_p = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\left(\frac{N_i^\alpha}{N_i^\alpha + N^\alpha} \right)}{\left(\frac{N_i^\beta}{N_i^\beta + N^\beta} \right)} \quad \text{Eq.(2.7)}$$

onde:

N_i^α, N_i^β : número de moles do soluto i nas fases \hat{C} e \hat{A}

N^α, N^β : número de moles dos respectivos solventes nas fases \hat{C} e \hat{A}

Em se tratando de um soluto muito diluído (condição para considerar a solução ideal), tem-se $N_i^\alpha \ll N^\alpha$ e $N_i^\beta \ll N^\beta$. A Equação (2.8) fica então:

$$N_p = \frac{N_i^\alpha}{N_i^\beta} \times \frac{N^\beta}{N^\alpha} \quad \text{Eq. (2.8)}$$

Os volumes dos solventes (que são praticamente iguais aos volumes das soluções) nas duas fases são:

$$V^\alpha = N^\alpha \bar{V}_o^\alpha \quad \text{Eq. (2.9)}$$

$$V^\beta = N^\beta \bar{V}_o^\beta \quad \text{Eq. (2.10)}$$

onde:

V^α, V^β : volumes das fases \hat{A} e \hat{B}

$\bar{V}_o^\alpha, \bar{V}_o^\beta$: volumes molares dos solventes nas fases \hat{A} e \hat{B}

Deste modo a Equação (2.8) pode ser escrita como:

$$N_p = \frac{N_i^\alpha}{N_i^\beta} \times \frac{V^\beta / \bar{V}_o^\beta}{V^\alpha / \bar{V}_o^\alpha} = \frac{N_i^\alpha / V^\alpha}{N_i^\beta / V^\beta} \times \frac{\bar{V}_o^\alpha}{\bar{V}_o^\beta} = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta} \times \frac{\bar{V}_o^\alpha}{\bar{V}_o^\beta} = K_p \left(\frac{\bar{V}_o^\alpha}{\bar{V}_o^\beta} \right) \quad \text{Eq. (2.11)}$$

onde C_i^α e C_i^β são as concentrações molares do soluto i nas fases \hat{A} e \hat{B} respectivamente.

Como mostra o desenvolvimento acima, K_p e N_p estão relacionados por um fator independente da composição. Logo sendo, N_p independente da composição, também K_p não dependerá dos valores individuais x_i^α e x_i^β do soluto.

Isso indica que, como são ínfimas as concentrações mássicas de radônio nas fases aquosa e oleosa em um reservatório de petróleo, a idealidade desse radionuclídeo como soluto fica assegurada nessas condições de interesse dessa aplicação.

Do ponto de vista de uma abordagem matemática do fenômeno termodinâmico, têm-se:

- a. A ‘reação’ de equilíbrio; para o caso do ^{222}Rn



- b. A expressão do equilíbrio:

$$\Delta G_{\text{água} \rightarrow \text{óleo}} = \Delta G_{\text{água} \rightarrow \text{óleo}}^o + N RT \left[\ln K_{\text{água} / \text{óleo}} + \ln \left(\frac{\bar{V}_o^{\text{óleo}}}{\bar{V}_o^{\text{água}}} \right) \right] \quad \text{Eq. (2.13)}$$

onde n é o número de moles do soluto, $K_{\text{água}/\text{óleo}}$ é a constante de equilíbrio da “reação” acima e $\Delta G_{\text{água} \rightarrow \text{óleo}}$ é a variação de energia livre no processo. A constante $\Delta G_{\text{água} \rightarrow \text{óleo}}^o$ é a variação de energia livre para os “reagentes” em seu estado padrão (molaridade = 1). Da expressão acima advém:

$$K_{\text{água}/\text{óleo}} = \frac{\bar{V}_o^{\text{água}}}{\bar{V}_o^{\text{óleo}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{água} \rightarrow \text{óleo}} - \Delta G_{\text{água} \rightarrow \text{óleo}}^o}{nRT}\right) \quad \text{Eq. (2.14)}$$

Com essas considerações fica claro que, sendo baixas as concentrações molares do soluto (como é caracteristicamente o caso dos traçadores radioativos), o coeficiente de partição $K_p \equiv K_{\text{água}/\text{óleo}}$ fica rigorosamente caracterizado como uma constante de equilíbrio termodinâmico. É igualmente evidente que tendo sido medido K_p pode-se calcular a energia livre (e a entropia) (bem como a entropia) da partição, ou vice-versa.

Do ponto de vista químico o fluxo de massa de um determinado soluto na interface das duas fases é governado pela lipofilicidade de suas moléculas: quanto mais lipofílicas forem estas, tanto mais solúveis serão na fase orgânica. Se as moléculas do soluto forem ionizáveis em um determinado valor do pH, elas poderão formar ânions ou cátions mais hidrofílicos e se tornarem menos solúveis na fase orgânica. O coeficiente de partição também é sensível à concentração de eletrólitos nas fases. Mas sendo os gases nobres muito pouco sensíveis a estes fatores, por conta de suas extremamente baixas reatividades, devem se comportar como confiáveis traçadores do transporte interfases.

Sendo a concentração dos radiotraçadores medida em termos da atividade específica A (Bq/volume), a qual é proporcional à quantidade em massa do radionuclídeo presente ($A_i \propto C_i$), pode-se empregar para fins práticos:

$$K_p = \frac{A_{Rn}^{\text{óleo}}}{A_{Rn}^{\text{água}}} \quad \text{Eq. (2.15)}$$

A situação de equipartição corresponde a $K_p = 1$ e serve como uma referência, no sentido que:

$$K_p > 1 \Rightarrow \text{solute lipofílico (hidrofóbico)}$$

$$K_p < 1 \Rightarrow \text{soluto hidrofílico.}$$

Mas, dado que os valores de K_p podem divergir acentuadamente da referência $K_p = 1$, é conveniente expressá-los na mesma forma do pH, ou seja: como $\log_{10} K_p$. Assim:

$$\log_{10} K_p = 1 \text{ significa } 10:1 \text{ :: orgânico:aquoso}$$

$$\log_{10} K_p = 0 \text{ significa } 1:1 \text{ :: orgânico:aquoso}$$

$$\log_{10} K_p = -1 \text{ significa } 1:10 \text{ :: orgânico:aquoso.}$$

O coeficiente de partição de solutos é comumente medido em relação à sua distribuição nas fases octanol e água, com a qual se relaciona sua lipofilicidade. Neste caso usa-se para o coeficiente a notação K_{OW} ou P_{OW} , sendo ele expresso em valores de $\log_{10} K_{OW}$ ou $\log_{10} P_{OW}$.

Atualmente os métodos de medição do coeficiente de partição (Nogueira *et al.*, 2006 *no prelo*) são basicamente de três maneiras: contacto por agitação (“*shake-flask*”), cálculo baseados nas propriedades aditivas e constitutivas de K_p , métodos cromatográficos. A implementação dos dois últimos citados requer um conhecimento de características físico-químicas e estruturais dos compostos das fases e do soluto que exorbitam o escopo do presente trabalho. O método do contacto por agitação com as fases água e petróleo foi empregado por Martins, (2005). Para essa combinação de fases, às limitações inerentes ao método, ressaltados por Nogueira *et al.* 2006, peruseram-se problemas relacionados com a alteração das características reológicas do petróleo pesquisado durante períodos de agitação mais prolongados.

Por esses motivos, optou-se neste trabalho por uma variante do método de contato por agitação, um sistema de análise por injeção de fluxo (FIA), que será comentado nas Seções a seguir.

2.3.1 MODELO DE TRANSPORTE COM PARTIÇÃO

Estudos recentes têm sido realizados fazendo-se uso de traçadores de partição para quantificar a saturação de fases líquidas não aquosas (NAPL) em laboratório e em campo (Hunkeler, 1997; Semprini *et al.* 2000; Davis *et al.*, 2002, 2003).

Em 1997 Hunkeler *et al.* desenvolveram modelos matemáticos dos processos que governam o transporte de traçadores de partição, em especial o ^{222}Rn . As equações descritas por esses autores são usadas para avaliar a presença de ^{222}Rn em aquíferos contaminados com NAPLs e DNAPLs.

A fundamentação teórica do modelo hidrológico-isotópico baseia-se nos seguintes princípios básicos:

- i) A distribuição média de ^{226}Ra (nuclídeo pai do ^{222}Rn) na fase sólida é homogênea em escala macroscópica;
- ii) A porosidade do material do aquífero é constante;
- iii) Perdas de ^{222}Rn da zona saturada para zona não saturada podem ser desprezadas;
- iv) A partição do ^{222}Rn na fase orgânica (NAPL/DNAPL) atinge um equilíbrio;
- v) O coeficiente de partição é independente da saturação do NAPL ou DNAPL;
- vi) A fase do NAPL/DNAPL é móvel;
- vii) Adsorção do radônio na matriz (solo) é desprezada.

Com base nos itens acima listados estabeleceu-se uma equação unidimensional de balanço de massa (Eq.2.16) que considera o transporte advectivo e dispersivo do ^{222}Rn , emanção do ^{222}Rn de superfícies minerais, decaimento do ^{222}Rn e a partição deste elemento com os NAPLs/DNAPLs (Hunkeler, 1997) .

A equação geral é análoga à de van Genuchten (1982, *apud* Hunkeler 1997), tendo a forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[(1-S)\theta A + \theta S A^{NAPL} \right] = -\frac{\partial}{\partial x} \left[qA - (1-S)\theta D \frac{\partial A}{\partial x} \right] + (1-\theta)\rho P\lambda - \left[(1-S)\theta A + \theta S A^{NAPL} \right] \lambda$$

Eq. (2.16)

onde t é o tempo; x é a distância percorrida pelo fluxo; S é a saturação em um volume poroso; θ é a porosidade; A é a atividade do ^{222}Rn na fase aquosa na posição x em um tempo t ; A^{NAPL} é a atividade do radônio na fase NAPL/DNAPL na posição x em um momento t ; q é a vazão específica (vazão por unidade de área do meio poroso) das águas subterrâneas; D é o coeficiente de dispersão do ^{222}Rn nas águas subterrâneas; ρ é a densidade do material do aquífero; P é a taxa de emissão de ^{222}Rn desde a superfície mineral por massa de material do aquífero seco, e λ é a constante de desintegração radioativa do ^{222}Rn .

Devido à sua não polaridade, o radônio apresenta uma alta afinidade para partição com fases oleosas e aquosas. O coeficiente de partição linear entre as fases é definido como:

$$A^{NAPL} = K_p A \quad \text{Eq. (2.17)}$$

Onde K_p é o coeficiente de partição do ^{222}Rn . no sistema NAPL/DNAPL-água. Substituindo a equação 2.17 em 2.16 e rearranjando tem-se:

$$\theta [1 + S(K_p - 1)] \frac{\partial A}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(q A - (1 - S) \theta D \frac{\partial A}{\partial x} \right) + (1 - \theta) \rho P \lambda - \theta [1 + S(K_p - 1)] A \lambda \quad \text{Eq. (2.18)}$$

Para testes em batelada sem fluxo, q e D na equação 2.18 são iguais a zero, assim a equação se reduz a:

$$\theta [1 + S(K_p - 1)] \frac{\partial A}{\partial t} = (1 - \theta) \rho P \lambda - \theta [1 + S(K_p - 1)] A \lambda \quad \text{Eq. (2.19)}$$

Resolvendo a equação 2.19 tem-se:

$$A = A_e + (A_0 - A_e)^{-\lambda t} \quad \text{Eq. (2.20)}$$

Onde A_0 corresponde à atividade de ^{222}Rn na fase aquosa, no tempo $t_0 = 0$. Para testes em batelada com ou sem contaminação por NAPLs/DNAPLs, A_0 é respectivamente:

$$A_e^{S>0} = \frac{(1 - \theta) \rho P}{\theta (1 + S(K_p - 1))} \quad \text{Eq. (2.21)}$$

e

$$A_e^{S=0} = \frac{(1 - \theta) \rho P}{\theta} \quad \text{Eq. (2.22)}$$

Onde:

$A_e^{S>0}$ é a atividade correspondente ao efeito combinado da emanção e do decaimento do ^{222}Rn na fase aquosa com contaminação (kBq.m^{-3}) e $A_e^{S=0}$ é a atividade correspondente ao mesmo efeito na fase aquosa sem contaminação (kBq.m^{-3}). O valor de A aproxima-se de $A_e^{S>0}$ ou $A_e^{S=0}$, respectivamente, quando t é muito grande. Dividindo-se a equação 2.22 pela equação 2.21 tem-se:

$$\frac{A_e^{S=0}}{A_e^{S>0}} = 1 + S(K_p - 1) \quad \text{Eq. (2.23)}$$

Com base na equação 2.7, conhecendo o coeficiente de partição (K_p) e as atividades do ^{222}Rn em sistemas com e sem contaminação, podemos então calcular a saturação de óleo residual (S).

Esse modelo matemático quantifica o processo no qual a água subterrânea que contém ^{222}Rn migra para uma zona contendo outro solvente, do que resulta um decréscimo da atividade deste elemento devido à partição entre a água e este solvente.

Quando as águas subterrâneas abandonam aquela zona de contaminação, a atividade do ^{222}Rn na fase aquosa pode retornar ao valor inicial do equilíbrio, dependendo da taxa de emanção do ^{222}Rn a jusante da zona de partição.

Para se poder aplicar o modelo teórico acima para o transporte do radônio e garantir sua eficácia na quantificação do solvente que compete com a água é necessário que se cumpram todos os requisitos que derivam da equação 2.23, a saber:

- conhecer o coeficiente de partição;
- conhecer A_e ;
- monitorar poços que apresentam diminuição da atividade de ^{222}Rn próximos à zona contaminada.

A mesma idéia pode ser aplicada para fornecer informações sobre a saturação de óleo residual (SOR) em reservatórios de petróleo. Os estudos podem ser realizados em poços de petróleo, usando amostras de água produzidas, com e sem o óleo, para se determinar K_p , $A_e^{S>0}$ e $A_e^{S=0}$.

2.4 ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO (FIA)

Na atualidade, embora se disponha de uma série de técnicas analíticas que propiciem cada vez mais a obtenção de melhor seletividade e sensibilidade, a realização de algumas operações preliminares à quantificação das espécies de interesse nas diferentes matrizes, como separações e concentrações, ainda se constituem a etapa limitante das determinações. Dentro deste contexto, os sistemas de Análise em Fluxo (AF) têm, a cada dia, destacado interesse em vista, principalmente, da sua versatilidade (Facchin e Paquini, 1998).

O desenvolvimento dos sistemas FIA (Análise por Injeção em Fluxo) ao longo de 20 anos resultou em mudanças significativas nos dispositivos empregados para inserção de amostras em percursos analíticos. O uso da FIA oferece como vantagem o pouco uso de vidraria, a diminuição das etapas de manuseio das amostras, o baixo consumo de reagentes, além de diminuir o risco de contaminação, por ser um sistema fechado (Reis, 2000).

O sistema de análise por injeção em fluxo pode ser utilizado para realizar medidas de coeficientes de partição (K) de um soluto (traçador) entre duas fases líquidas imiscíveis. Trata-se de um método bastante simples no qual as duas fases líquidas passam através de um tubo delgado em forma de serpentina. Imediatamente a montante da serpentina os fluxos das fases convergem através de uma junção em forma de “Y”, resultando em segmentos alternados (células), de curto comprimento, de cada fase injetados na serpentina. O percurso espiralado na serpentina cria uma circulação internamente a cada célula que, aliada à elevada superfície de contacto criada pela segmentação em células favorece a partição. O arranjo constitui, desta forma, um procedimento simples e eficiente para a medida de K_p entre água e óleo.

Quando o traçador de partição está inicialmente presente apenas (ou preferencialmente) na fase aquosa, rapidamente tem-se uma distribuição de equilíbrio entre as duas fases. Na saída da serpentina as fases são recolhidas em um recipiente onde se separam por gravidade e a concentração do traçador pode ser medida nas amostras de óleo e de água separadamente (Zemel, 1995).

Alternativamente, podem ser realizadas medidas do traçador apenas na fase aquosa, que se presta mais facilmente à medição da atividade de traçadores radioativos, sendo as concentrações atingidas na fase oleosa calculadas por diferença. Um esquema simplificado do arranjo experimental é apresentado na Figura 2.2.

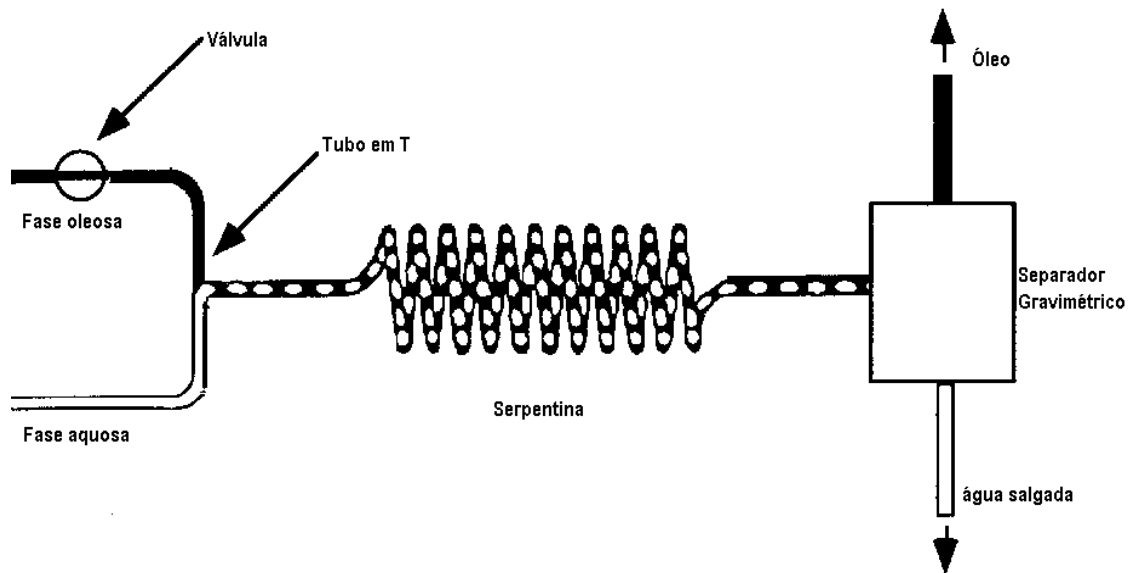


Figura 2.2 –Esquema do sistema FIA, utilizado para medidas de K_p

Os componentes fundamentais para montagem de um sistema FIA foram descritos por Fachin *et al.* em 1998 e estão esquematizados na Figura 2.3., destacando-se os seguintes módulos:

- segmentador de solventes, através do qual ocorre a confluência de duas linhas de transmissão, por onde são propelidas as fases orgânica e aquosa, devendo gerar segmentos regulares e alternados das duas fases imiscíveis;
- bobina de extração, que recebe o fluxo proveniente do segmentador, constituindo o local onde ocorre a transferência das espécies de interesse de uma fase para outra;
- separador de fases, localizado após a bobina de extração, que reagrupa os segmentos de cada fase, recuperando as fases imiscíveis em linhas de transmissão distintas para posterior detecção.

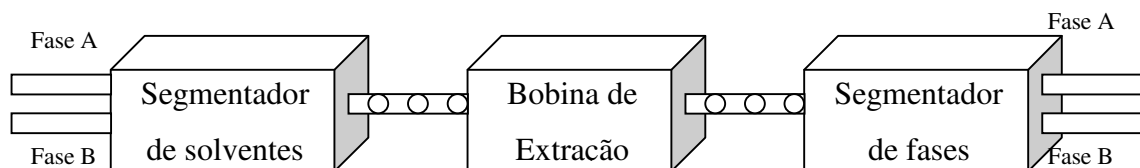


Figura 2.3 – Operações básicas encontradas em extração líquido-líquido por análise em fluxo.

Em 2000, Bjornstad e Maggio realizaram experimentos para medir o coeficiente de partição (K_p) gás/óleo simulando as condições de um reservatório. Nesta mesma publicação os autores descrevem como realizar essas medidas usando um tubo fino, tal como descrito por Zemel (1995). Neste caso porém, o tubo foi preenchido com um material rochoso. Os autores

apresentaram as equações teóricas necessárias para calcular o coeficiente de partição do traçador (K_p).

$$K_p = \frac{(V_{tr} - PV_g)(1 - S_o)}{S_o PV_g} \quad \text{Eq. (2.26)}$$

Onde:

PV_g = Volume total de poros livres

K_p = Coeficiente de partição do traçador

V_{tr} = Volume do traçador retido

S_o = Saturação de óleo residual ou fração do volume total de poros preenchidos de óleo.

PV_g = Volume total de poros livres (disponível para gases não particionados) = $(PV_T - S_o)$

Baptista *et al.* (2003), fazem uso da FIA para estudos no setor odontológico. Os autores apresentam os materiais e equipamentos utilizados na montagem deste sistema. Neste caso as soluções foram impulsionadas através de uma bomba peristáltica, de quatro canais usando tubos de propulsão de PVC (policloreto de vinila), com diâmetro interno de 2 mm. As ligações entre os diferentes componentes da montagem FIA foram efetuados usando tubos com 0,8 mm de diâmetro interno, munidos de terminais e ligadores.

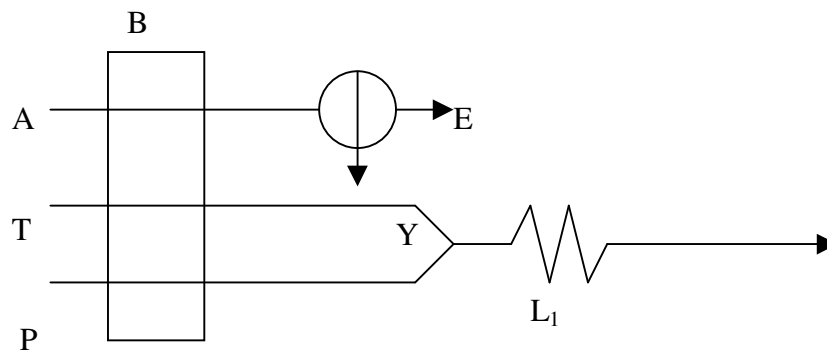


Figura 2.3 – Esquema da montagem FIA desenvolvida por Baptista *et al.* (2003), onde: B – bomba peristáltica; A – amostra 1; T – solução transportadora; P – Amostra 2; Y – confluência; L_1 – reator; E - dreno.

Em 1998, Paim *et al.* também empregaram o sistema de análise química em fluxo num processo de amostragem binária projetado para um procedimento automatizado de determinação espectrofotométrica de ácido ascórbico em fármacos.

3 ÁREAS DE ESTUDO

Para a implementação da metodologia analítica do radônio, os primeiros testes foram realizados em água de abastecimento da rede pública da cidade de Belo Horizonte.

Em seguida, foram feitas medidas da concentração de radônio em água subterrânea nos municípios de Belo Horizonte, Nova Lima e no campo de Cassarongongo (estado da Bahia) sendo que a localização dos pontos amostrados encontram-se nas Figuras 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente.

As áreas foram escolhidas com os seguintes propósitos:

1. O poço de monitoração (PM01) da cidade de Belo Horizonte localiza-se na instituição dos autores, o que facilita as operações de amostragem, e permite estudos das variações sazonais do ^{222}Rn .
2. A região de Nova Lima é, supostamente, uma região que possui um terreno com elevada concentração de rádio e, como consequência uma elevada concentração de radônio.
3. As medidas de radônio em águas subterrâneas em um campo de produção de petróleo possibilitou estudos da partição do radônio no sistema água/petróleo.

O poço de monitoração de Belo Horizonte, faz parte do Projeto Hidrogeológico da Bacia do Ribeirão Engenho Nogueira (PROHBEN), um programa de avaliações hidrogeoquímicas do qual o CDTN participa.

Enquanto os poços amostrados no município de Nova Lima são parte dos cinco poços monitorados pela COPASA, por questões logísticas, foram analisados apenas três pontos.

Os poços amostrados no estado da Bahia são parte de uma malha de poços de exploração de petróleo monitorados pela PETROBRÁS.

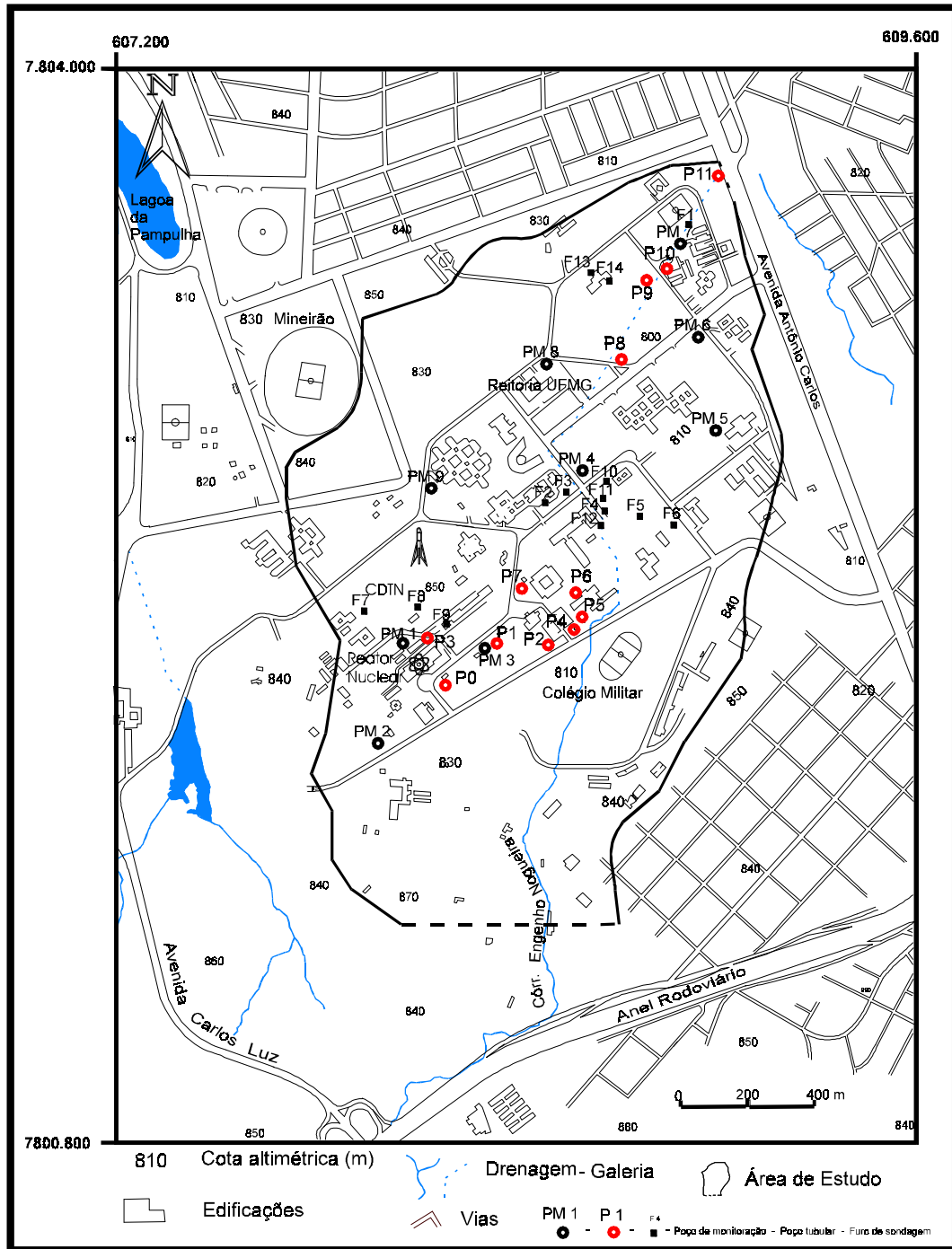


Figura 3.1 - Poços de água subterrânea no campus da UFMG e CDTN/CNEN

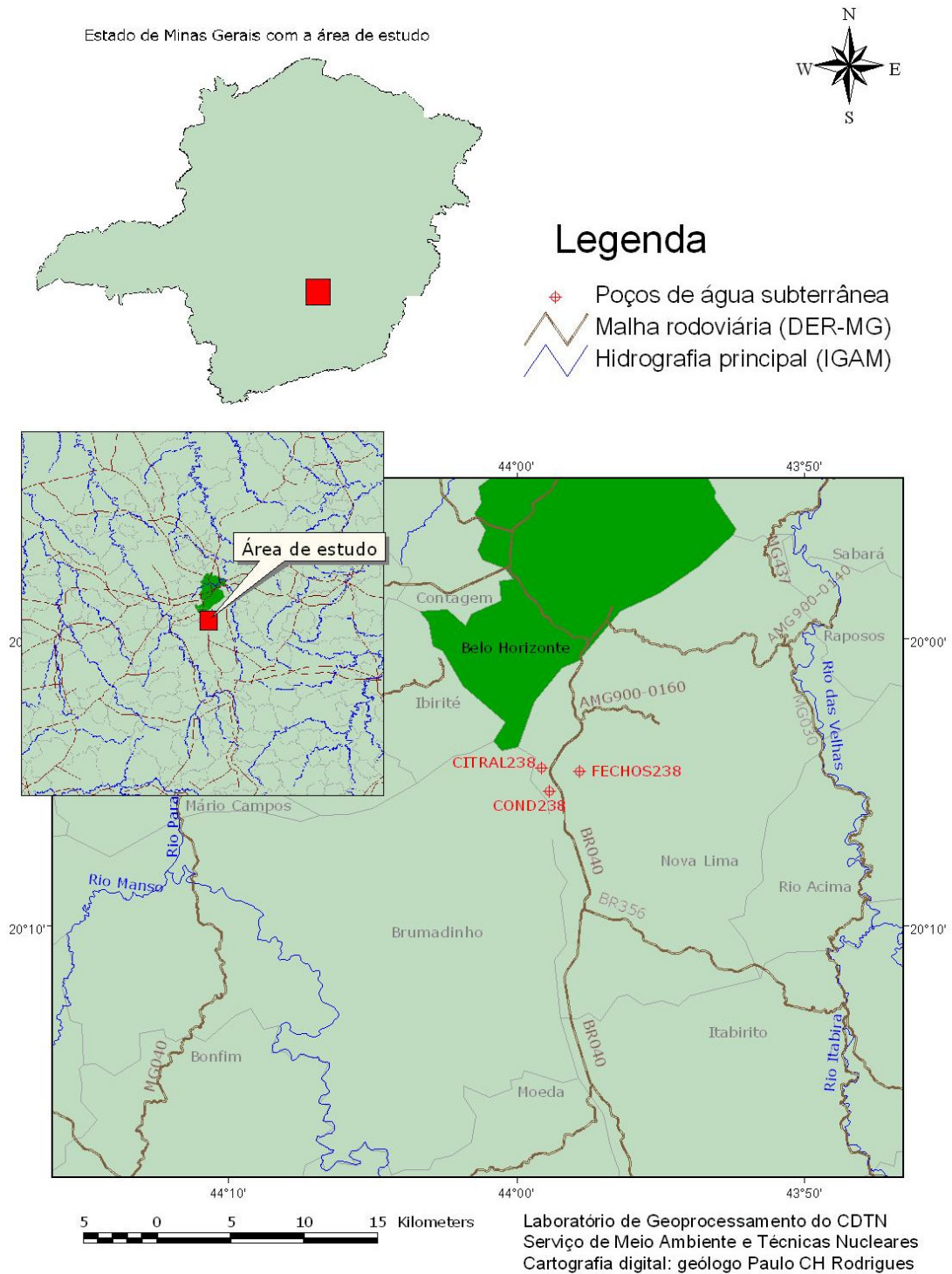


Figura 3.2 - Mapa da localização dos poços amostrados no município de Nova Lima

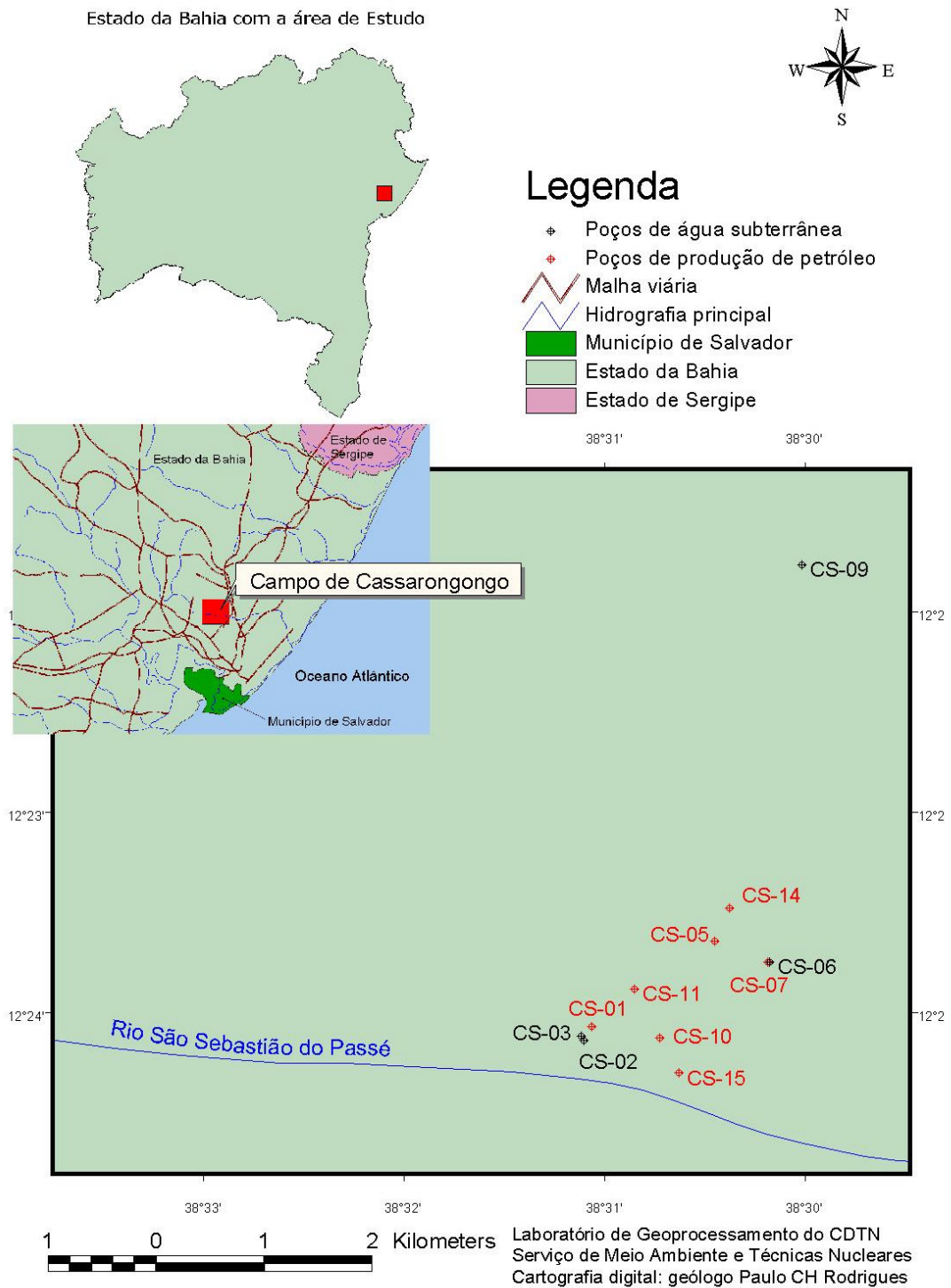


Figura 3.3 - Mapa da localização dos poços amostrados no estado da Bahia.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 TRABALHO DE CAMPO

4.1.1 AMOSTRAGEM

A amostragem do poço (PM01) do Projeto Hidrogeológico da Bacia do Engenho Nogueira (PROHBEN, um programa de estudos do aquífero situado sob a região do campus da UFMG, na região norte do município de Belo Horizonte) foi realizado em campanhas periódicas acompanhadas pelo técnico responsável pelo poço em estudo. As demais saídas de campo foram realizadas seguindo o roteiro de amostragem definido em comum acordo com os técnicos que as estudam ou administram.

Todas as amostras foram coletadas lentamente de modo a impedir o escape do radônio.

Para operação de amostragem os seguintes equipamentos foram utilizados.

- Célula de Lucas (270 ± 3) mL. (Pylon modelo 300A);
- Sistema de degasagem – *vacuum water degassing system* (Pylon modelo WG-1001);
- Monitor portátil de radiação Pylon modelo AB-5;
- Bomba manual;
- Proveta (250mL);
- Amostrador de água subterrânea tipo Bayler;
- Bomba peristáltica – modelo Grunphos.

Todas as amostras foram coletadas e degasadas no próprio local de amostragem e seguiram o procedimento descrito na Seção 4.1.2.3.

4.1.2 ANÁLISES

4.1.2.1 CONTAGEM DO RADÔNIO

A metodologia empregada para a quantificação do radônio nas amostras de água baseia-se na técnica de emanção desenvolvida por Lucas (1957). O processo envolve três etapas básicas: remoção do radônio da amostra, transferência do gás para a célula de Lucas e sua detecção pela contagem das partículas alfas emitidas (Bonotto, 2004).

Na primeira etapa, a amostra é degaseificada pela passagem de ar como gás de arraste por um tempo de 5 minutos, conforme especificado no manual de instruções do equipamento (Pylon) e por outros usuários do método. Na segunda etapa ocorre a transferência do radônio para a célula de

Lucas. Antes da transferência a célula é evacuada a 686 mmHg com uma bomba manual. A terceira etapa consiste na contagem das partículas alfa emitidas pelo gás com o contador de partículas alfa (AB-5), após o ^{222}Rn atingir o equilíbrio radioativo com os seus descendentes de curta meia-vida (3 horas). As partículas alfa emitidas pela célula de Lucas colidem com a substância cintiladora ZnS(Ag) depositada nas paredes internas da célula, ocasionando a emissão de fótons, que são detectados pelo tubo fotomultiplicador, por sua vez conectado a um sistema eletrônico de contagem.

4.1.2.2 SISTEMA DE CONTAGEM VIA CÉLULA DE LUCAS

As primeiras medidas da atividade de radônio em água foram feitas usando célula de Lucas com volume interno de 270 ± 3 mL, Pylon modelo 300A (Figura 4.1), acoplada a um monitor portátil de radiação Pylon modelo AB-5 (Figura 4.2). O sistema possui eficiência de detecção de (0.76 ± 0.02) cpm/dpm e contagem de background típica de 1,35 cpm..



Figura 4.1 - Célula de Lucas



Figura 4.2 - Sistema de contagem de radônio (contador AB-5)

Este sistema é usado para detectar o radônio através das partículas alfa emitidas. Para isso são usadas as células de cintilação, também conhecidas como célula de Lucas, um receptáculo de forma cilíndrica (Figura 4.1). As paredes laterais internas da célula de Lucas são revestidas com sulfeto de zinco ativado com prata $ZnS(Ag)$ e a célula possui uma janela transparente na sua base, que é acoplada ao tubo fotomultiplicador. Seu princípio de funcionamento baseia-se no efeito de fluorescência que as partículas alfa produzem ao interagirem com o cintilador. Os pulsos luminosos produzidos são coletados por uma fotocélula.

Previamente ao início das medições de radônio com o sistema de detecção de células de Lucas foram levantadas suas curvas características de operação em diversos níveis de tensão

aplicadas nos tubos fotomultiplicadores e níveis de discriminação de pulsos. O ponto ótimo de operação foi estabelecido como:

- Tensão de operação: 580 V
- Nível de discriminação: 4,2 V

Em todas medições as amostras foram coletadas diretamente numa proveta que foi devidamente acoplada ao sistema. Esse possui uma unidade degasadora, que extrai o radônio da água e o transfere para a célula de Lucas (Costa, 2001). Trata-se de um sistema fechado conforme mostrado nas Figuras 4.3.e 4.4. As amostras são borbulhadas com ar atmosférico para que todo o radônio dissolvido na água seja arrastado para o interior da célula de Lucas. Após isso o sistema é mantido fechado para que o equilíbrio radioativo entre o radônio seus filhos (emissores de partículas alfa) seja atingido. Em seguida a célula de Lucas é removida do sistema de degasagem e conectada ao contador AB-5. O contador foi programado para registrar contagens a cada 10 min.

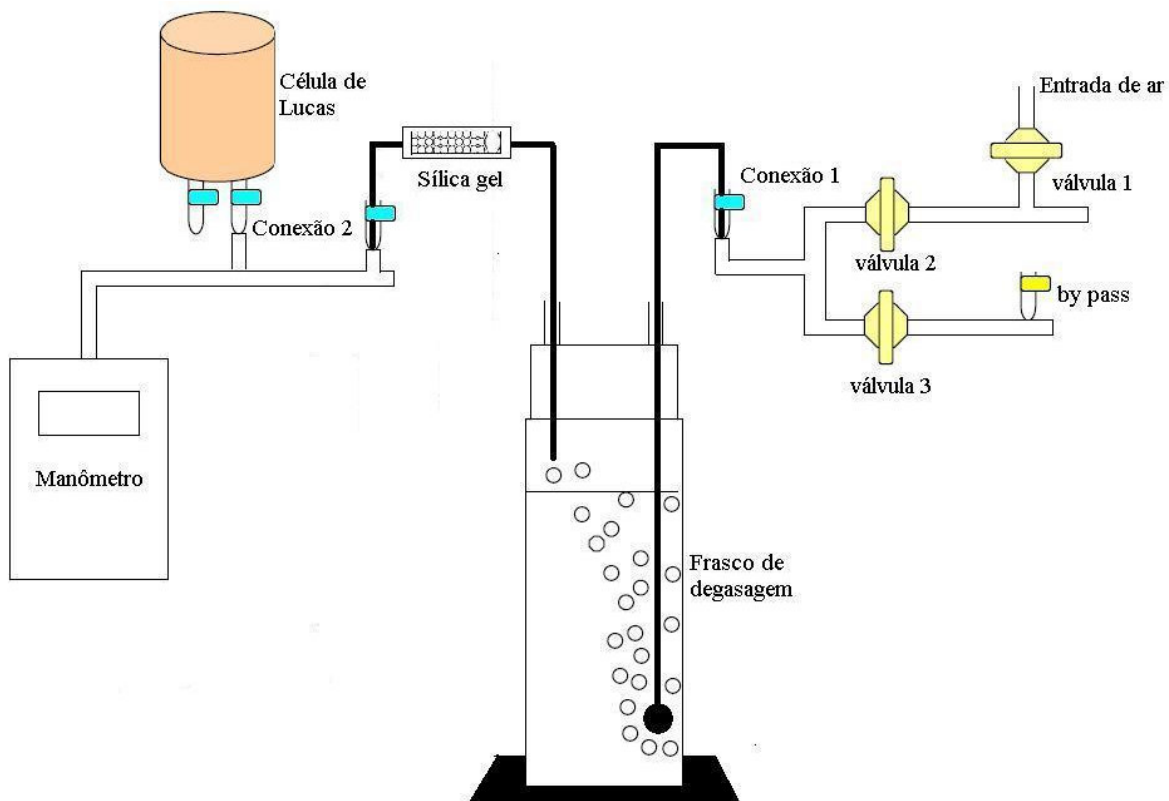


Figura 4.3 - Esquema representativo do sistema portátil de degasagem de água e célula de Lucas para coleta de amostras de radônio.

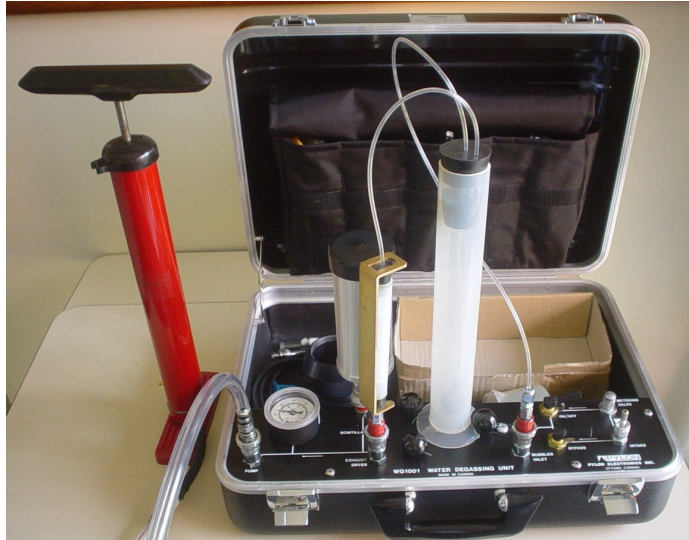


Figura 4.4 - Sistema portátil de degasagem de água e célula de Lucas para coleta de amostra de radônio.

Quando o radônio contido em uma amostra de água é removido, ele está livre dos seus produtos de decaimento. Se o gás é coletado num recipiente fechado (célula de Lucas), a atividade total dentro do recipiente aumenta com o tempo, à medida que os produtos de decaimento de meia-vida curta (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi e ^{214}Po) vão acumulando-se, alcançando um valor máximo por volta de três horas após a degasagem. Pouco após esse tempo estabelece-se o equilíbrio secular e a atividade total decai com a meia-vida do radônio.

A Figura 4.5, apresenta a curva teórica para o equilíbrio radioativo entre o radônio e os produtos de decaimento de curta meia-vida.

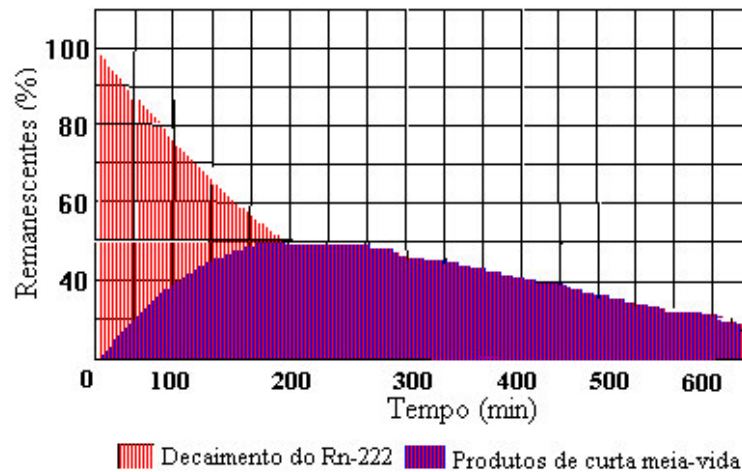


Figura 4.5 – Equilíbrio radioativo entre o radônio e produtos de decaimento de meia-vida curta.

Há uma proporcionalidade direta entre a taxa de contagem e a atividade do gás radônio coletado na célula. A eficiência (ϵ) de um sistema de detecção é a razão entre o número de pulsos observados (contados) e o número de eventos de emissão de radiação alfa ocorridos na célula durante o tempo de contagem. Considerando que numa célula de Lucas, após três horas o ^{222}Rn estará em equilíbrio com seus produtos de decaimento emissores alfa, a saber o ^{218}Po e o ^{214}Po , a atividade alfa total na célula é equivalente a 3 vezes a atividade do ^{222}Rn . A partir dos resultados de contagens, e conhecida a eficiência (ϵ) determinada em laboratórios de calibração, obtém-se a atividade de ^{222}Rn na célula. Depois de obtida a atividade, levando-se em consideração fatores de correção de decaimento devido aos tempos de espera e tempos de contagem, é possível calcular a concentração de ^{222}Rn em pCi/L, conforme mostrado na expressão abaixo.

$$A_{Rn} = \frac{\dot{C}.c}{3.60.\epsilon_d.\epsilon.V_a.a} [pCi.L^{-1}] \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Onde:

- \dot{C} – corresponde a taxa de contagem (dpm);
- ϵ – eficiência de contagem (expressa em fração decimal);
- ϵ_d – eficiência de degasagem do processo (expressa em fração decimal);
- V_a – volume de água amostrado (0,190 mL);
- a – fator de correção do tempo de decaimento decorrido até o instante do início da contagem do primeiro intervalo a partir do instante de tomada da amostra;
- c – fator de correção do tempo de decaimento decorrido durante o intervalo de contagem.

O fator 3, no denominador se refere ao número de partículas alfa emitidas pela desintegração do ^{222}Rn , e o fator 60 é usado para converter dpm em dps.

O Anexo 1 apresenta a memória de cálculo com a demonstração dos passos para se obter a equação 4.1.

4.1.2.3 PROCEDIMENTO DE AMOSTRAGEM E MEDIDA

- São coletados 190 mL de água, medidos numa proveta (que também serve como recipiente de degasagem);
- Faz-se vácuo de 686 mmHg, na célula de Lucas;
- Deixa-se o ar entrar por baixo do recipiente de degasagem, passando através de uma esfera com uma camada de vidro triturado que faz com que o ar borbulhe uniformemente na água, carregando o radônio dissolvido na água para a célula de Lucas. Essa operação é realizada durante um período de 5 min.
- Espera-se um período de 3 horas para que o radônio entre em equilíbrio com os filhos
- A célula de Lucas é acoplada ao sistema de contagem AB-5 e contada por no mínimo 2 horas.

4.2 TESTES LABORATORIAIS

4.2.1 INTERFERÊNCIAS

O método de análise de radônio via célula de Lucas envolve a remoção de gases contidos na amostra, deste modo não há possibilidade de interferências de outros elementos radioativos da série do urânio, que permanecem dissolvidos na amostra degaseificada.

As eventuais interferências que poderiam ocorrer por parte do torônio (^{220}Rn), elemento da série do ^{232}Th (meia vida 54 s) e do actinon (^{219}Rn), elemento da série do ^{235}U (meia vida 3,9 s), ficam eliminadas por serem as suas meias-vidas extremamente curtas em comparação com o tempo entre a degasagem e o início da contagem (3 horas).

4.2.2 ANÁLISE DE SALINIDADE

Os testes de salinidade foram realizados a fim de avaliar uma possível correlação entre este parâmetro e a concentração de radônio presente nas águas.

A análise da salinidade das águas baseou-se na concentração de cloreto, que foi determinado via cromatografia de troca iônica. A cromatografia de troca iônica é um método rápido e eficiente para análise de íons inorgânicos. Para análises aniônicas utiliza-se um eluente

de baixa condutância equivalente, de forma que os íons presentes na amostra sejam detectados por um aumento da condutividade, neste caso foi utilizado o ácido ftálico.

As condições de análises são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições analíticas para determinação de cloreto.

Coluna	Shim-pack IC-C1, Ø: 4,6mm IDX10cm, 10l m
Detector	Condutividade Térmica
Fase móvel	Ácido ftálico (2,5mmol) e tris(hidroximetil)aminometano (2,4mmol), pH 4,0.
Vazão	1,5mL/min
Temperatura da célula	40°C
Volume de injeção	20mL
Tempo de análise	8 minutos

Em virtude da facilidade de complexação do rádio com o ânion cloreto, águas com elevada salinidade, que ocorrem tipicamente em bacias produtoras de óleo e gás, são portadoras de quantidades consideráveis de rádio e radônio (Bonotto, 2004).

Tanner, 1964 *apud* Sampa, 1978 observou que águas que contêm alto teor de ferro, cloreto e cálcio apresentam também altas concentrações de ^{226}Ra e ^{222}Rn .

A partir das concentrações de cloreto (Cl^-) e com base na equação empírica 4.2 (Sverdrup 1970) foi possível calcular a salinidade (S) de cada amostra.

$$S = 0,03 + 1,805 \text{Cl}^- \quad \text{Eq. (4.2)}$$

5 METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DA SATURAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL

5.1 TESTES DE PARTIÇÃO

Os testes de partição consistem em contatar uma mistura de um composto orgânico, ou o próprio petróleo, e uma amostra de água contendo o traçador de partição (radônio). As amostras de água utilizadas para os testes de partição foram coletadas no poço de monitoramento (PM01).

Para realização dos testes de partição implementou-se um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA). Esse sistema possibilita um contato efetivo entre as fases aquosa e orgânica o que favorece a partição.

5.2 SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE PARTIÇÃO

Para determinação do K_p foi necessário implementar e posteriormente otimizar cada um dos componentes do sistema FIA, que são de extrema importância para obter baixa dispersão da amostra e, em consequência, elevada sensibilidade nas determinações. A Figura 5.1 mostra de forma esquemática o sistema de análise por injeção em fluxo (F.I.A), utilizado para as medidas do coeficiente de partição do radônio.

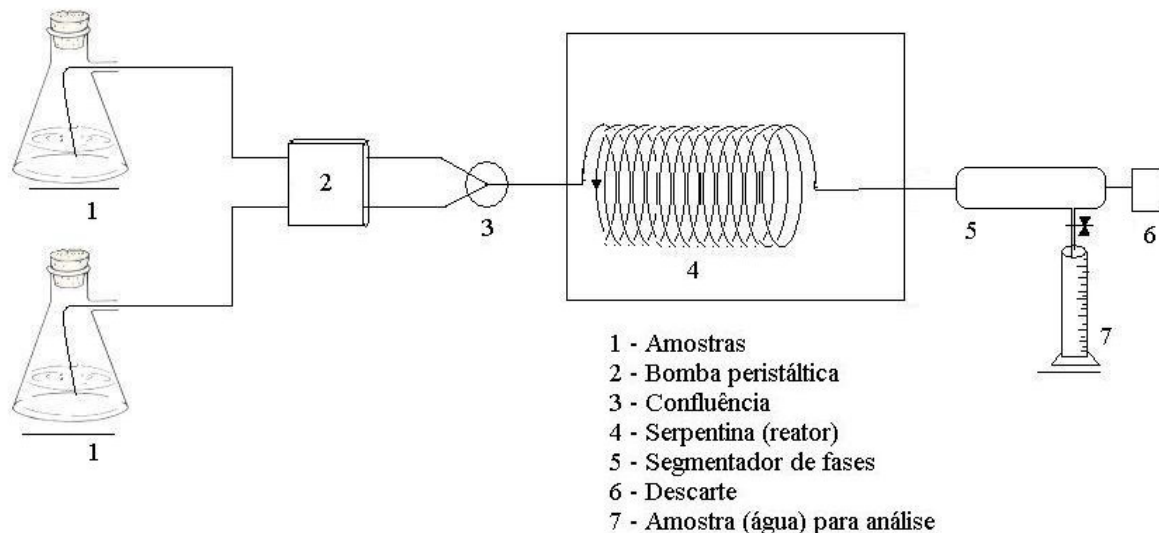


Figura 5.1 – Diagrama esquemático do sistema FIA.

Para medidas do coeficiente de partição utilizou-se o sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) com diâmetro da mangueira da serpentina de 2,22mm e vazão de bombeamento das fases de 90mL/min, que corresponde à velocidade máxima da bomba. Os tempos de residência foram de 28s para o sistema com serpentina com comprimento de 6m e 56s para o sistema com serpentina com comprimento de 12m. Após passagem pelo FIA as fases são separadas por gravimetria e, novamente uma alíquota da fase aquosa é degasada e contada. (Figura 5.2).

Todas as amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na Seção 5.2.1.

Para maior simplicidade usaremos o termo FIA-6 quando fizermos referência ao sistema com 6m, e FIA-12 para o sistema com 12m.

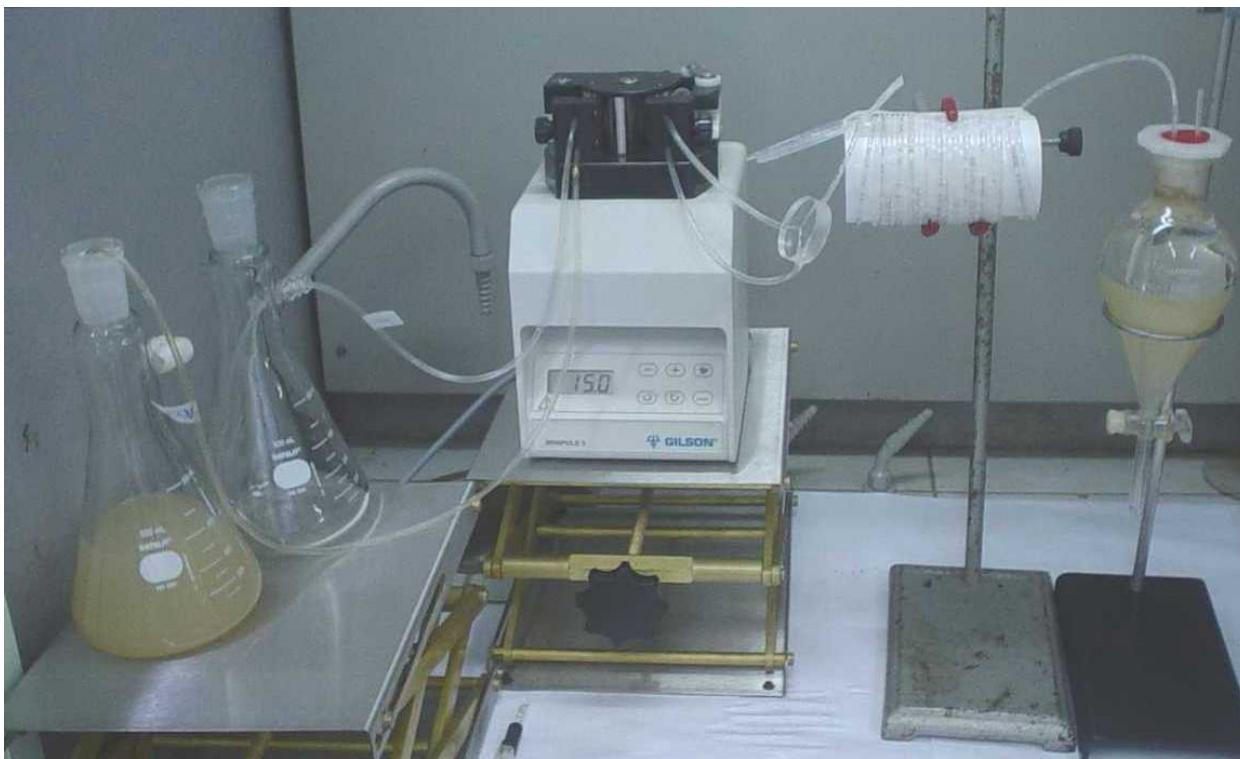


Figura 5.2 – Sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) utilizado para medir o K_p do ^{222}Rn .

5.2.1 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO

- Inicialmente toma-se uma amostra de água com uma concentração significativa de ^{222}Rn ;
- Essa amostra é então considerada como referência para a análise;
- A amostra referência é degasada e contada no AB5, conforme procedimento descrito na Seção 4.1.2.3;
- Uma outra alíquota, desta mesma amostra, é injetada no sistema FIA junto a uma amostra de um composto orgânico;
- Após passagem das duas amostras (aquosa e orgânica) pelo sistema, faz-se uma separação de fases;
- Um volume de 190 mL da fase aquosa é transferida para o recipiente de degasagem;
- A amostra é degasada e o gás radônio é transferido para a célula de Lucas;

- A célula de Lucas é contada. As contagens em (cpm) são convertidas em atividades de radônio (Bq.L^{-1});
- Os resultados são comparados;
- Mede-se o coeficiente de partição;
- Estima-se a Saturação de óleo residual.

O procedimento para medidas do coeficiente de partição é apresentado em forma de diagrama de blocos na Figura 5.3.

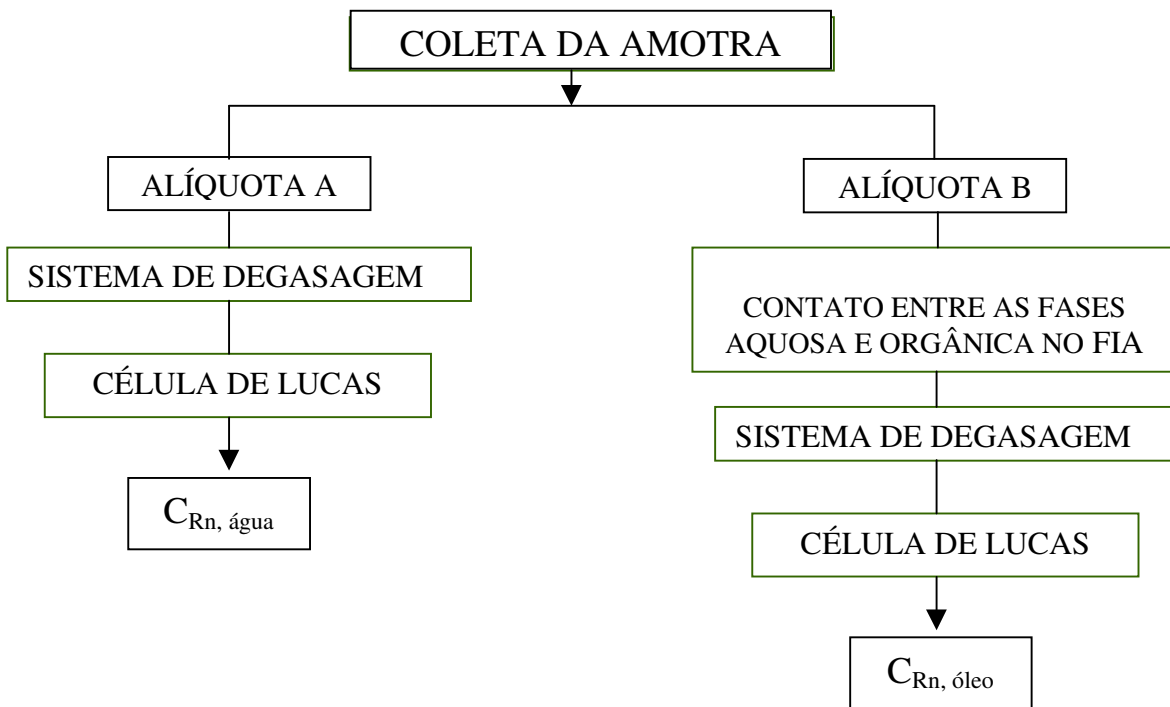


Figura 5.3– Diagrama de blocos – procedimento para testes de partição.

5.3 MODELAGEM DA PARTIÇÃO DO ^{222}Rn POR FIA

Conforme comentado no Capítulo 2, o método FIA empregado para medir o K_p baseia-se em contato entre as fases orgânica e aquosa. Conhecendo-se a concentração do radônio na fase aquosa, na ausência do componente orgânico, é possível inferir sobre a quantidade de gás que se transfere para a fase orgânica quando o contato é estabelecido.

Fazendo uso do sistema de análise por injeção em fluxo é possível estabelecer um contato entre as fases e, com base nos valores dos parâmetros do sistema, como diâmetro interno da tubulação, tempo de residência, vazão e volume das fases é possível estimar a taxa de transferência do radônio de uma fase para outra.

O modelo supõe que:

1. As células do FIA se aproximam de misturadores perfeitos;
2. As concentrações de radônio nas duas fases estão em equilíbrio secular com os filhos de curta meia-vida;
3. A concentração de radônio na fase orgânica pode ser obtida por diferença entre a concentração de radônio na amostra de água na entrada do FIA e amostra de água na saída do FIA (após contato com a fase orgânica).

Com base na primeira suposição acima pode-se considerar que, ao percorrer o volume ativo do FIA, a atividade de ^{222}Rn nas células aquosas decrescem exponencialmente de A_{ai} a A_{af} . Já nas células de óleo as atividades do radionuclídeo aumentam, na forma de uma exponencial inversa, de A_{oi} a A_{of} . O decréscimo do radônio em uma fase balanceia exatamente ao acréscimo na outra, pois correspondem à atividade transferida de uma para a outra fase. A Figura 5.4 ilustra este comportamento.

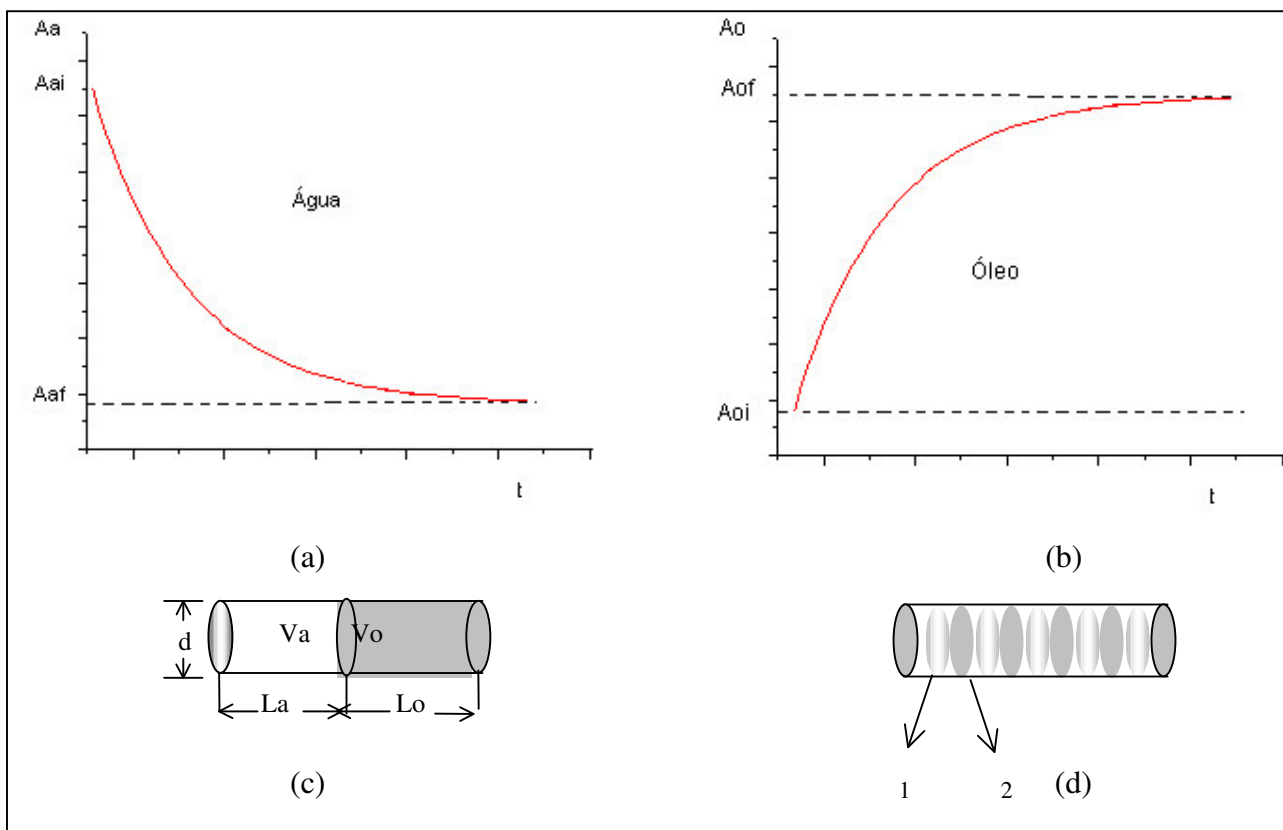


Figura 5.4 – Esquema da evolução das concentrações de ^{222}Rn : (a) na fase aquosa; (b) na fase oleosa; (c) volumes das células; (d) células aquosa (1) e oleosa (2) do FIA

Na discussão a seguir são usadas as seguintes notações:

A_a = atividade do ^{222}Rn na fase aquosa no tempo t [Bq]

A_o = atividade do ^{222}Rn na fase oleosa no tempo t [Bq]

A_{ai} = atividade inicial do ^{222}Rn na fase aquosa [Bq]

A_{af} = atividade final (de equilíbrio) do ^{222}Rn na fase aquosa [Bq]

A_{oi} = atividade inicial do ^{222}Rn na fase oleosa [Bq]

A_{of} = atividade final (de equilíbrio) do ^{222}Rn na fase oleosa [Bq]

k = constante cinética de transferência do ^{222}Rn entre as fases [s^{-1}]

λ = constante de decaimento do radiotraçador [s^{-1}]

V_a = volume médio da célula aquosa [m^3]

V_o = volume médio da célula oleosa [m^3]

V_o = volume total do tubo do FIA [m^3]

L_a = comprimento médio da célula aquosa [m]

L_o = comprimento médio da célula oleosa [m]

L = comprimento total do tubo do FIA [m]

d = diâmetro interno da tubulação do FIA [m]

$K_L = L_a / L_o$

Q = vazão no tubo do FIA [m³/s]

A variação das concentrações de ²²²Rn nas células aquosa e oleosa são, respectivamente:

$$A_a = (A_{ai} - A_{af}) e^{-kt} \quad [\text{Bq}] \quad \text{Eq. (5.1)}$$

$$A_o = (A_{of} - A_{oi}) (1 - e^{-kt}) \quad [\text{Bq}] \quad \text{Eq. (5.2)}$$

É importante observar que as equações acima descrevem a variação nas atividades das fases causadas pela transferência de fase, e não pelo decaimento: $k \neq \lambda$.

Pela definição do coeficiente de partição:

$$K_p = \frac{A_{of} / V_o}{A_{af} / V_a} = \frac{A_{of}}{A_{af}} \times \frac{(\pi d^2 L_a / 4)}{(\pi d^2 L_o / 4)} = \frac{A_{of}}{A_{af}} \times \frac{L_a}{L_o} \equiv K_L \frac{A_{of}}{A_{af}} \quad \text{Eq. (5.3)}$$

Qualquer uma das equações (5.1) ou (5.2) permite que a constante cinética k seja determinada através da monitoração das atividades $A_a(t)$ ou $A_o(t)$ nas duas fases ao longo do processo de contato. Isto é em princípio mais fácil em um procedimento por agitação (*shake-flask*) no qual amostras podem ser colhidas e medidas em intervalos de tempo. Mas as já mencionadas deficiências inerentes a este método anulariam esta vantagem. Para obter $A_a(t)$ ou $A_o(t)$ pelo método FIA seria necessário usar comprimentos diferentes da seção ativa, que proporcionariam tempos de residência diferentes. Não é demais ressaltar que a medição do ²²²Rn em fases orgânicas é geralmente difícil, e particularmente impossível pelo método da Célula de Lucas.

Seja qual for o método da detecção do traçador de partição, o uso das Equações (5.1) e (5.2) requer que as concentrações finais A_{af} ou A_{of} tenham sido medidas quando o equilíbrio tiver sido atingido. Por conseguinte é necessário garantir que o equilíbrio tenha sido alcançado. Para uma estimativa do comprimento da seção ativa do FIA suficientemente longo para garantir o atendimento do equilíbrio pode ser usado o arrazoado a seguir.

Posto que, por um balanço de atividade, a atividade perdida pela fase aquosa é a atividade ganha pela fase oleosa, vem:

$$A_{of} - A_{oi} = A_{ai} - A_{af} \quad \text{Eq. (5.4)}$$

e recorrendo á Equação (5.1):

$$A_{of} = A_{oi} + A_a e^{kt} \quad \text{Eq. (5.5)}$$

Supondo $A_{oi} = 0$ (o ^{222}Rn na fase oleosa não é suportado pelo ^{226}Ra , insolúvel em petróleo), vem:

$$\frac{A_{of}}{A_{af}} = \frac{A_a e^{kt}}{A_{af}} \quad \text{Eq. (5.6)}$$

Substituindo (5.6) em (5.5):

$$A_{af} \frac{K_p}{K_L} = A_a e^{kt} \quad \text{Eq. (5.7)}$$

A Equação (5.7) pode ser linearizada tomando-se os logaritmos e rearranjando:

$$\ln A_a = -k t + \ln \left(A_{af} \frac{K_p}{K_L} \right) \quad \text{Eq. (5.8)}$$

Deste modo, o gráfico semi-log de A_a vs. t fornecerá o valor da constante cinética k (declividade) e da razão $A_{af} K_p / K_L$ (intersecção). Assim, estimando-se um valor razoável para K_p e medindo-se o valor médio da razão $K_L = L_a / L_o$ no próprio tubo transparente do FIA (Figura 5.5), pode-se estimar A_{af} .

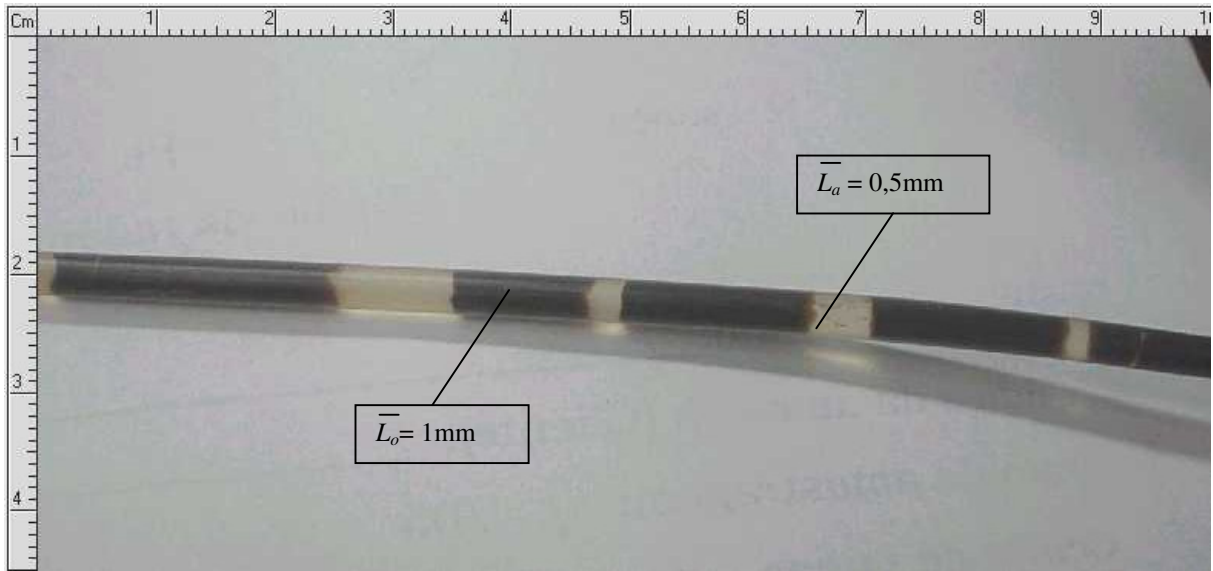


Figura 5.5 – Foto do tubo do FIA com as células, indicando a medição de $K_L = \bar{L}_a / \bar{L}_o$

Tendo sido estimado A_{af} , o valor da atividade final de ^{222}Rn na fase aquosa, torna-se possível estimar o tempo de residência necessário para que o equilíbrio se estabeleça. Sendo exponencial a aproximação do equilíbrio (que a rigor só seria atingido no tempo $t = \infty$), pode-se arbitrar um tempo t_f tal que o processo esteja $f\%$ completo. Neste instante apenas $(1 - f)\%$ do traçador inicialmente presente ainda permanecerá na fase aquosa.

Como o processo é suposto ter cinética de 1ª ordem, trabalhando a Equação (5.1) deduz-se que o tempo necessário para se atingir a atividade A_a é:

$$t = -\frac{1}{k} \ln\left(\frac{A_a}{A_{ai} - A_{af}}\right) \quad \text{Eq. (5.9)}$$

e assim ao tempo t_f :

$$t_f = -\frac{1}{k} \ln(1 - f) \quad \text{Eq. (5.10)}$$

Por exemplo: para que a partição esteja 90 % completa, $t_{90} = -k^{-1} \cdot \ln(0,1) = 1/k$, para 99 % completa, $t_{99} = -k^{-1} \cdot \ln(0,01) = 2/k$, etc.

Como o tubo deve proporcionar um tempo de residência $\tau \bullet t_f$, há que se dispor de um tubo de comprimento ativo:

$$t_f \leq \tau = \frac{V}{Q} = \frac{\pi d^2 L}{4 Q} \quad \text{Eq. (5.11)}$$

Concluindo-se que o comprimento L do tubo deve obedecer a condição:

$$L \geq \frac{4 Q t_f}{\pi d^2} = -\frac{4 Q}{\pi d^2 k} \ln(1 - f) \quad \text{Eq. (5.12)}$$

No presente estudo não foi possível realizar a série de experimentos para determinar k e t_f . Com os dados operacionais dos testes no FIA ($Q = 90$ mL/min, $d = 2,22$ mm) pode-se inferir do modelo acima, que o comprimento de tubo necessário para se obter f % do equilíbrio seria: $L = 0,95/k$ m.

5.3.1 SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA

A principal vantagem do uso do radônio como traçador de partição em reservatórios de petróleo é a possibilidade deste poder ser utilizado para monitorar poços e avaliar a SOR.

De posse dos resultados obtidos para medidas de atividade de radônio em água e medidas do coeficiente de partição, com base na equação 5.1, conforme deduzida na Seção 5.3 é possível estimar a SOR.

$$\frac{A_e^{S=0}}{A_e^{S>0}} = 1 + S (K_p - 1) \quad \text{Eq. (5.13)}$$

Quanto menor o teor de ^{222}Rn na água do reservatório (teor que seria esperado pelo equilíbrio secular), maior a quantidade de óleo presente. Esta é a base para a estimativa da SOR.

$$S = \frac{A_e^{S=0} - A_e^{S>0}}{A_e^{S>0} (K_p - 1)} \quad \text{Eq. (5.14)}$$

6 RESULTADOS

No presente Capítulo são apresentados os resultados obtidos com o emprego das metodologias anteriormente apresentadas (Capítulos 4 e 5). Antecedendo à apresentação dos dados são feitas breves considerações com o propósito de facilitar a avaliação dos mesmos.

6.1 IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA DE ^{222}Rn EM ÁGUA

6.1.2 MEDIDAS DE ^{222}Rn EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO DA REDE PÚBLICA

Para análises de radônio em água de abastecimento público as amostras foram coletadas no Laboratório de Trítio Ambiental (CDTN/CNEN) de acordo com o procedimento descrito na Seção 4.1.2.3.

As Figuras 6.1 e 6.2 mostram o registro das contagens obtidas com a célula de Lucas contendo o gás radônio acoplada ao detector de radônio (PYLON modelo AB-5), a contagem tendo se estendido por um período 20 horas.

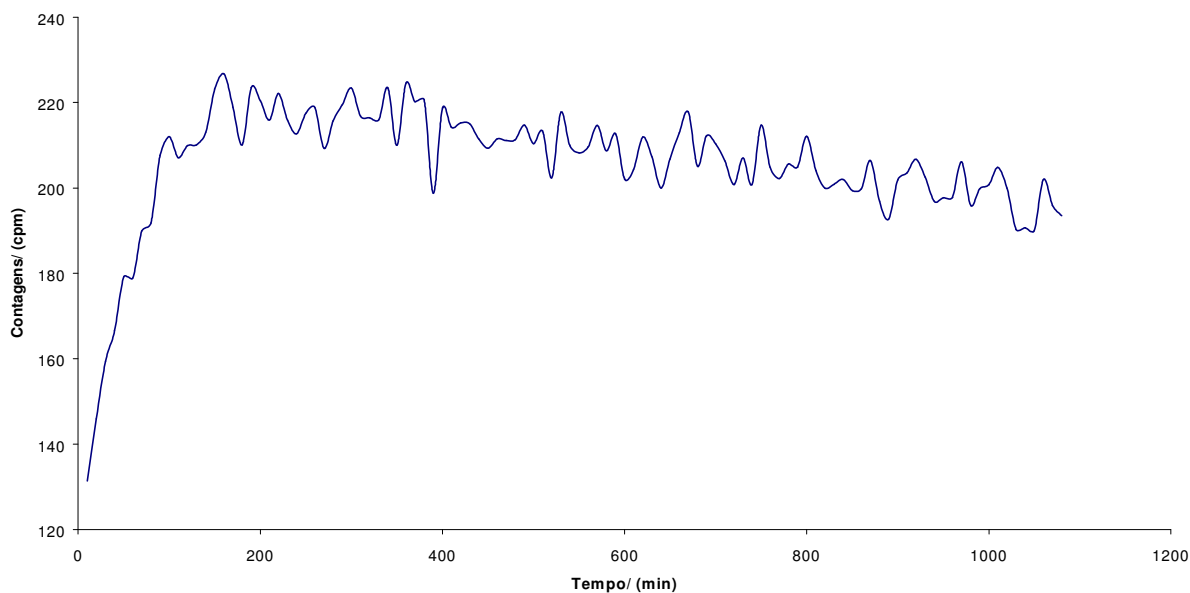


Figura 6.1 – Medidas de atividade de ^{222}Rn em água de abastecimento da rede pública de Belo Horizonte (17. fev. 2005).

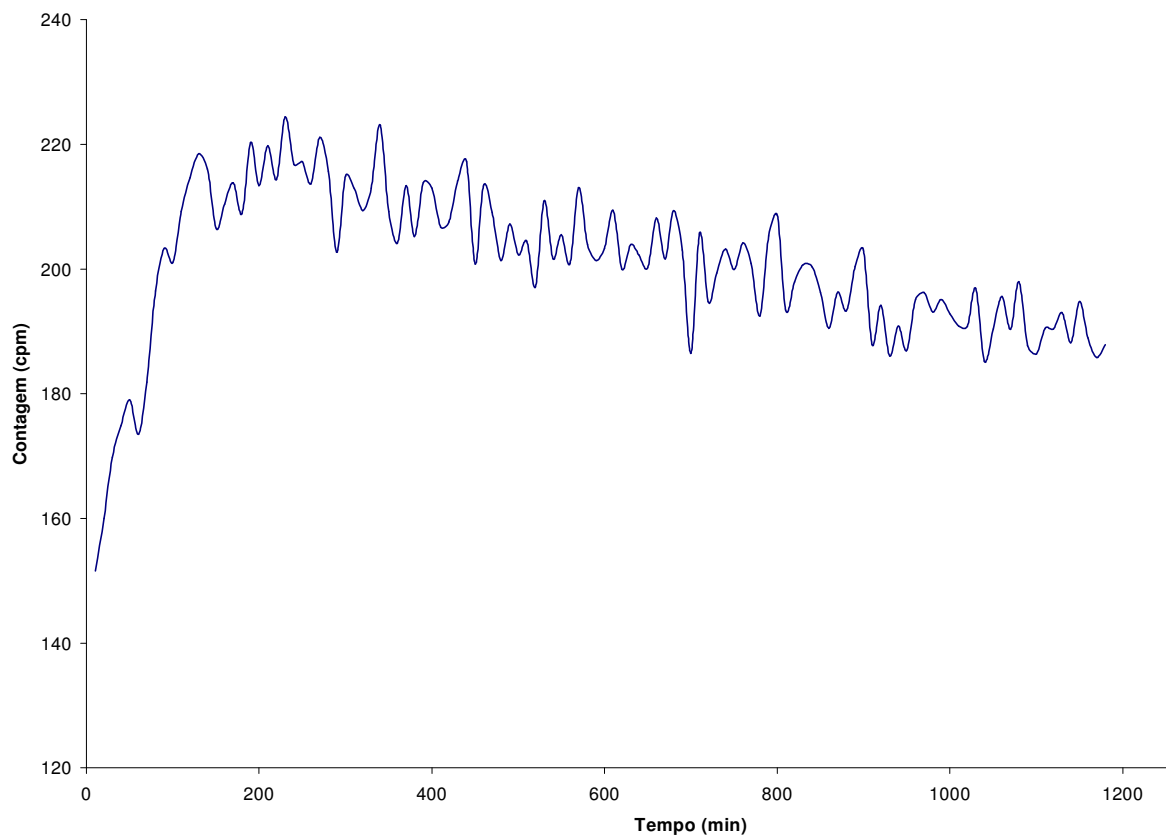


Figura 6.2 – Medidas de atividade de ^{222}Rn em água de abastecimento da rede pública de Belo Horizonte (21. fev. 2005).

A partir da análise dos dados registrados foi possível calcular a atividade média de radônio em água de abastecimento público (8.74 Bq/L), conforme apresentado no Anexo 1.

Todos os demais resultados aqui apresentados seguiram o mesmo procedimento de análise dos resultados.

6.1.3 MEDIDAS DE ^{222}Rn EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

6.1.3.1 AMOSTRAGEM REALIZADA NO MUNICÍPIO DE NOVA LIMA

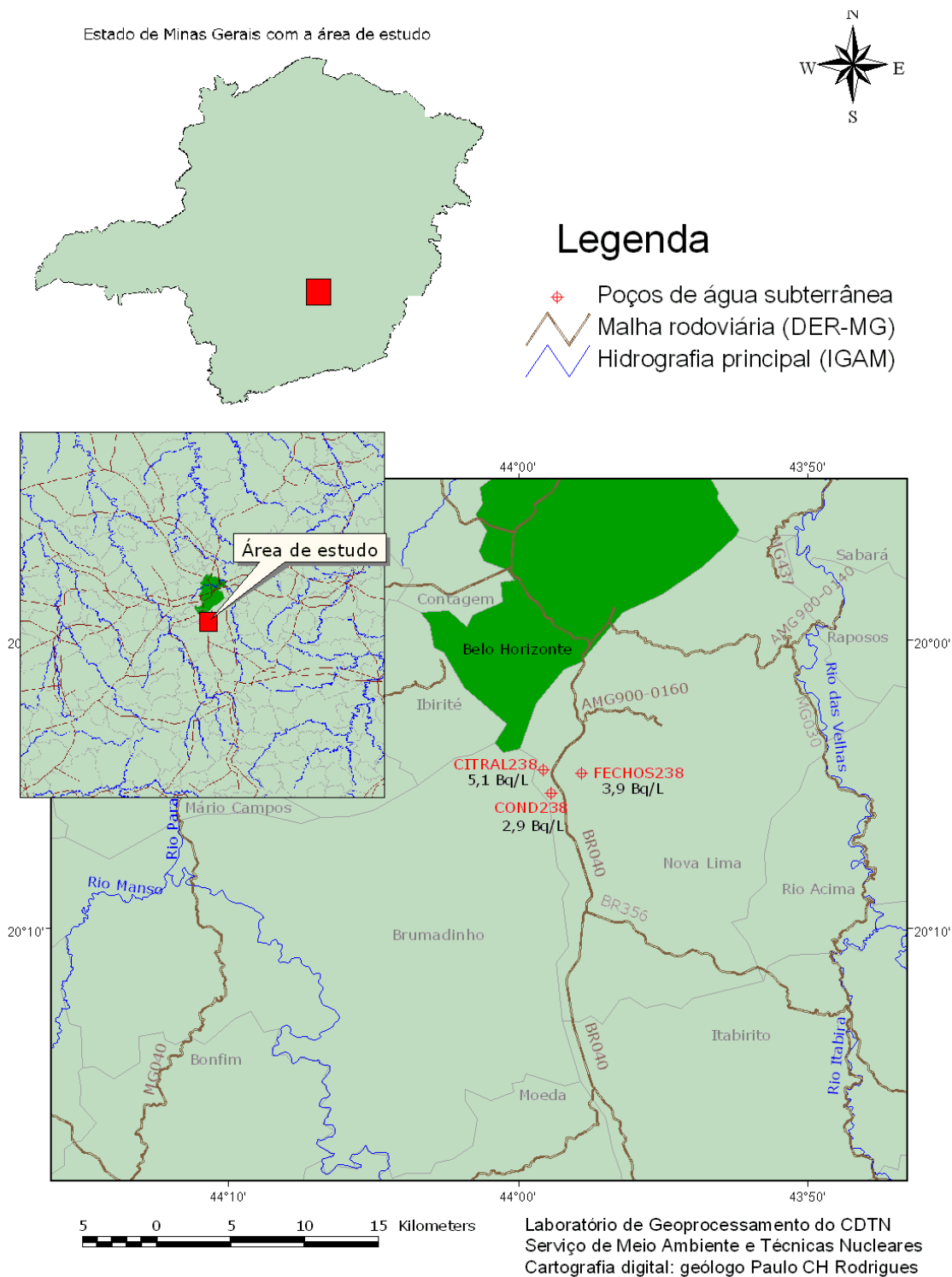


Figura 6.3 – Mapa da localização e distribuição da concentração de ^{222}Rn nos poços amostrados no município de Nova Lima.

As amostras de água subterrânea coletadas no município de Nova Lima foram selecionadas seguindo o roteiro periódico de análises realizadas pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA). Os poços amostrados são parte de um grupo de cinco pontos de controle quantitativo e qualitativo da empresa de abastecimento. Por questões logísticas a área de estudo restringiu-se aos três pontos (Figura 6.3). Os resultados em contagem por minuto (cpm) são apresentados na Figura 6.4.

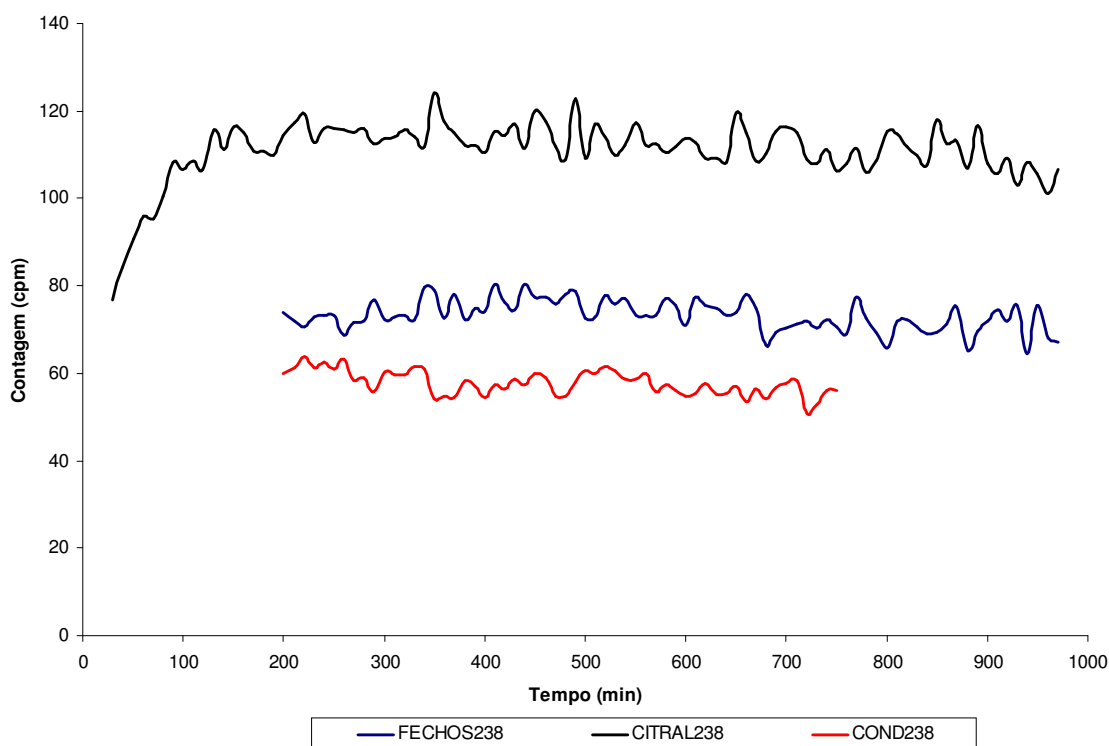


Figura 6.4 - Medidas de atividade do ^{222}Rn em água subterrânea no município de Nova Lima.

Os códigos das amostras seguem a seguinte indicação:

- COND indica que a amostragem foi realizada no Condomínio Serra dos Manacás;
- CITRAL indica que a amostragem foi realizada na Indústria de Nutrientes Citral Química;
- FECHOS indica que a amostragem foi realizada na região conhecida como Galeria Surgência dos Fechos;
- Os números que seguem a codificação indicam a data da amostragem;

Conforme apresentado na Figura 6.4 a amostra CITRAL238 foi analisada imediatamente após coleta e degasagem da mesma. As demais amostras, COND238 e FECHOS238 foram

contadas após um tempo de espera de 5 e 10 horas, respectivamente. Os tempos de espera após coleta da amostra são necessários para correções do decaimento do radônio durante este período.

A descrição dos pontos de amostragem do município de Nova Lima estão descritos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Descrição dos pontos de amostragem no município de Nova Lima.

Código da amostra	Tipologia	Local amostrado	Aquífero	Dados Geológicos	Profundidade do poço
COND238	Água subterrânea	Condomínio Serra dos Manacás	Formação cárstica (Formação cauê)	Itabirito dolomítico	174 m
CITRAL238	Água subterrânea	Industria de Nutrientes Citral química	Formação cárstica com presença de porosidade intersticial nas hematitas da formação. (Formação cauê)	Superficialmente: solo coluvionar vermelho e blocos métricos de canga	130 m
FECHOS238	Água subterrânea	Surgência dos Fechos	---	---	---

As medidas da concentração de radônio em água subterrânea no município de Nova Lima são mostradas na tabela a seguir e apontados no mapa (Figura 6.4).

Tabela 6.2 – Concentração de radônio em água subterrânea no município de Nova Lima

Data da coleta	Código da amostra	Tipologia	Local amostrado	Concentração de ^{222}Rn / [Bq.L⁻¹]
23/08/2005	COND238	Água subterrânea	Condomínio Serra dos Manacás	2,9
23/08/2005	CITRAL238	Água subterrânea	Industria de Nutrientes Citral química	5,1
23/08/2005	FECHOS238	Água subterrânea	Surgência dos Fechos	3,9

6.1.3.2 AMOSTRAGENS REALIZADAS NA CIDADE DE BELO HORIZONTE

As amostras de águas subterrâneas foram coletadas em um poço (PM01) localizado na área do CDTN/CNEN. A perfuração deste poço foi feita em 1995 com objetivo de estudos científicos em amostras de sub-superfície (Figura 6.5). A descrição do poço e a seção geológica são apresentados na Tabela 6.3. e 6.4, respectivamente.

Tabela 6.3 – Descrição do poço PM01.

Profundidade [m]	Diâmetro [m]
0,00 a 16,00	0,245
16,00 a 37,00	0,203
37,00 a 80,00	0,152

Tabela 6.4 – Seção Geológica do poço PM01.

Seção Geológica	Intervalo [m]	
Argila de cor vermelha – solo.	0,0	10,0
Argila de cor branca, constituída de feldspato alterado em caulim e quartzo.	10,0	20,0
Rocha granito-gnáissica, de cor amarela, alterado, constituído de feldspato alterado e quartzo.	20,0	35,0
Rocha granito-gnáissica, cor esbranquiçada, constituída de quartzo e feldspato de cor branca. Rocha feridilhada aos 66 metros.	35,0	80,0



Figura 6.5 – Poço de monitoramento (PM01) Bacia do Ribeirão Engenho Nogueira (PROHBEN)

Foram analisadas periodicamente, amostras de água no poço PM01 para otimização do método analítico e monitoramento de variações sazonais de radônio.

Durante o período de monitoramento do poço, bombeou-se a água originalmente estagnada por várias horas afim de renovar toda a água a ser amostrada. Após a operação de bombeamento o poço ficou inoperante para que a água fosse renovada. Posteriormente as amostras foram coletadas, degasadas e contadas no próprio local. Em seguida as células de Lucas contendo radônio foram acopladas ao contador AB5. Os resultados, em contagens por minuto, (Figuras 6.6 e 6.7) são facilmente relacionados com a concentração de radônio em cada amostra de água conforme apresentado na Tabela 6.5.

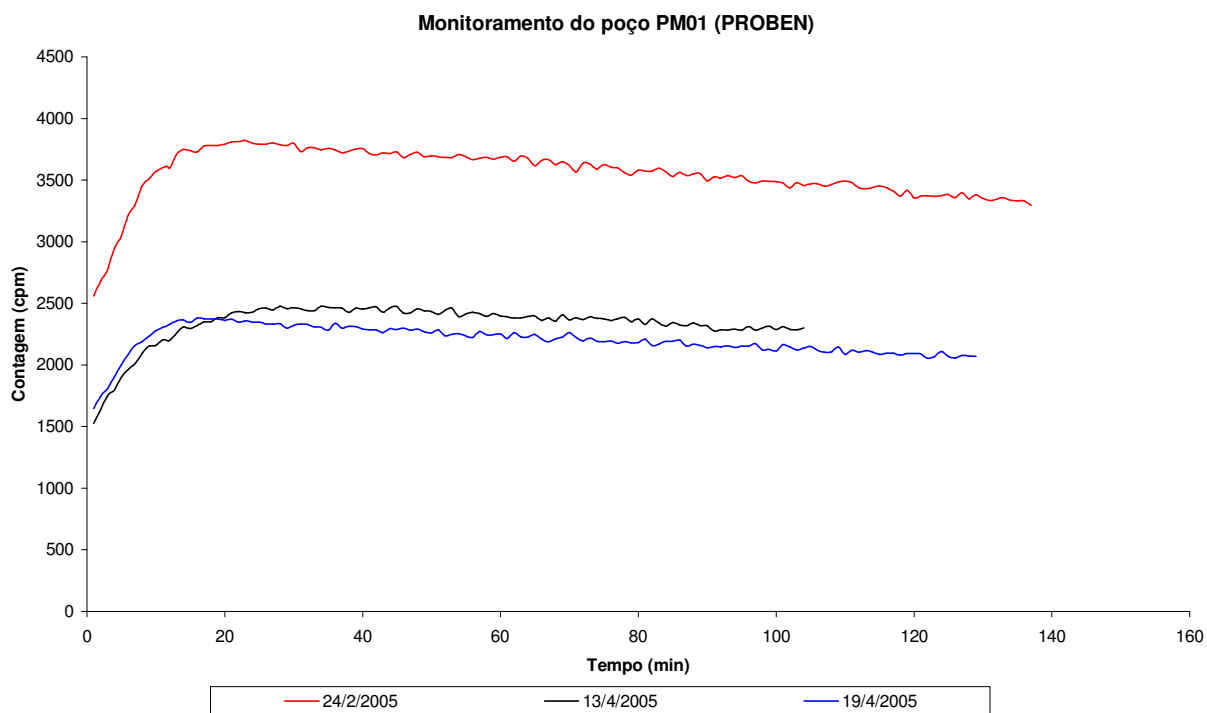


Figura 6.6 – Monitoramento do poço PM01 (Bacia PROBEN).

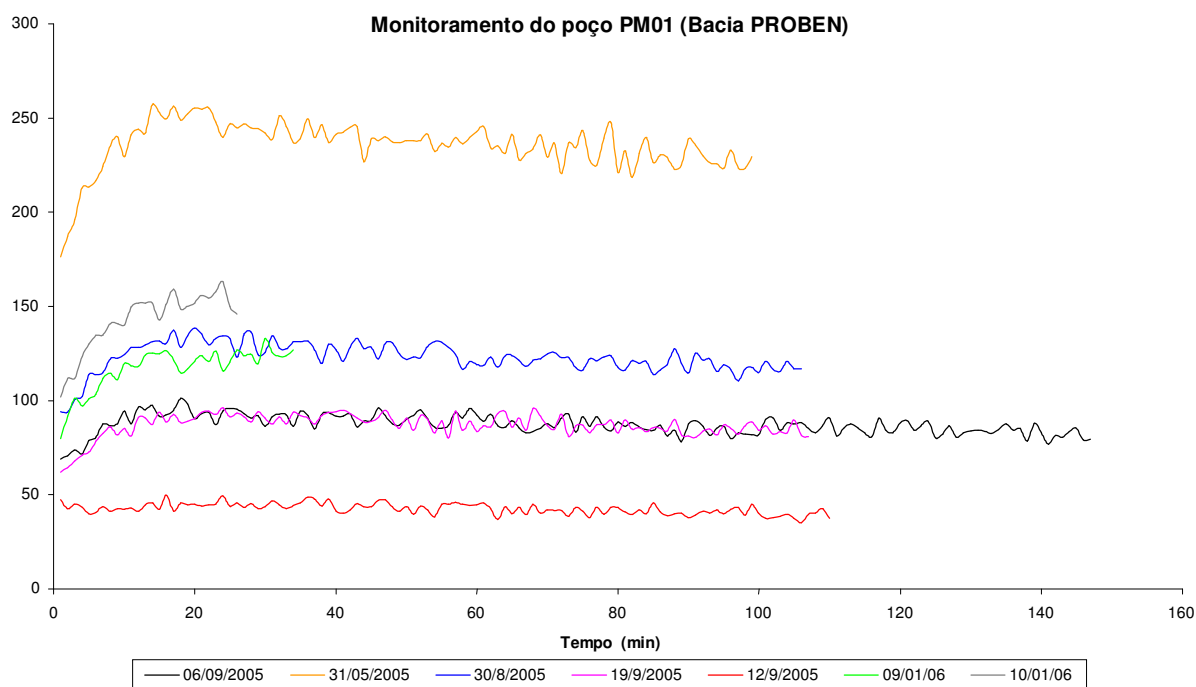


Figura 6.7 – Monitoramento do poço PM01 (Bacia PROBEN)

Tabela 6.5 – Variação da concentração de ^{222}Rn no poço PM01 (Bacia PROBEN)

Data de amostragem	Código da amostra	Concentração de ^{222}Rn [Bq.L ⁻¹]
24/02/2005	RNP1242	(170 ± 8)
13/04/2005	RNP1134	(120 ± 6)
19/04/2005	RNP1194	(116 ± 6)
31/05/2005	RNP1315	(11,1 ± 0,5)
30/08/2005	RNP1308	(4,74 ± 0,2)
06/09/2005	RNP1609	(2,97 ± 0,1)
12/09/2005	RNP1129	(1,65 ± 0,1)
19/09/2005	RNP1209	(3,72 ± 0,2)
09/01/2005	RNP1901	(6,09 ± 0,3)
10/01/2006	RNP11001	(6,88 ± 0,3)

Os códigos das amostras apresentados na Tabela 6.5 seguem a seguinte sistemática:

- RN indica que análise corresponde a medidas da concentração de ^{222}Rn ;
- P1 indica que a amostragem foi realizada no poço (PM01) do CDTN;
- Os últimos algarismos que seguem a codificação indicam a data da amostragem;

6.2 CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA

O controle de qualidade analítica foi feito através de análises de amostras com concentrações conhecidas de ^{226}Ra , essas amostras são referências do programa de intercomparação laboratorial promovida pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD).

A análise de ^{222}Rn foi feita a partir da concentração deste elemento suportada numa amostra contendo ^{226}Ra , ou seja, produzida pelo decaimento do ^{226}Ra que está contido na água. Nesta análise espera-se um tempo necessário para que o radônio (^{222}Rn) atinja sua concentração de equilíbrio com seu precursor, o rádio (^{226}Ra), esta concentração corresponde ao denominado “radônio suportado”. O tempo necessário para que o equilíbrio radioativo entre o ^{226}Ra e o ^{222}Rn seja estabelecido é de 7 a 10 meias-vidas do ^{222}Rn . Como a meia vida do ^{222}Rn é de 3,82 dias, o tempo de espera adequado deve ser da ordem de 30 dias.

Este procedimento foi necessário para avaliar a reprodutibilidade de todo o processo de medição, incluindo a degasagem.

6.2.1 PROCEDIMENTO

- Uma amostra de água com atividade de ^{226}Ra conhecida foi estocada em um frasco de 1 litro hermeticamente fechado.
- Após o período de no mínimo 30 dias foram tomadas alíquotas desta amostra.
- Para medida de atividade de ^{222}Rn na amostra procedeu-se conforme descrito na Seção 4.1.2.3.

Os resultados obtidos foram comparados com os resultados do IRD (Figuras 6.8 e 6.9). As Tabelas 6.6 e 6.7 apresentam os valores esperados e os obtidos nas medidas de concentração de radônio para as amostras de referência 163 e 177 .

Tabela 6.6 – Controle de qualidade analítica para amostra referência 163.

Teste	Código	Valor esperado [Bq.L ⁻¹]	Valor obtido [Bq.L ⁻¹]
1	163 (RAPAD2)	0,08	0,06
2	163 (RAIRD305)	0,08	0,09

Tabela 6.7 – Controle de qualidade analítica para amostra referência 177.

Teste	Código	Valor esperado [Bq.L ⁻¹]	Valor obtido [Bq.L ⁻¹]
1	177 (RALAA136)	0,049	0,051
2	177 (RALAA146)	0,049	0,052

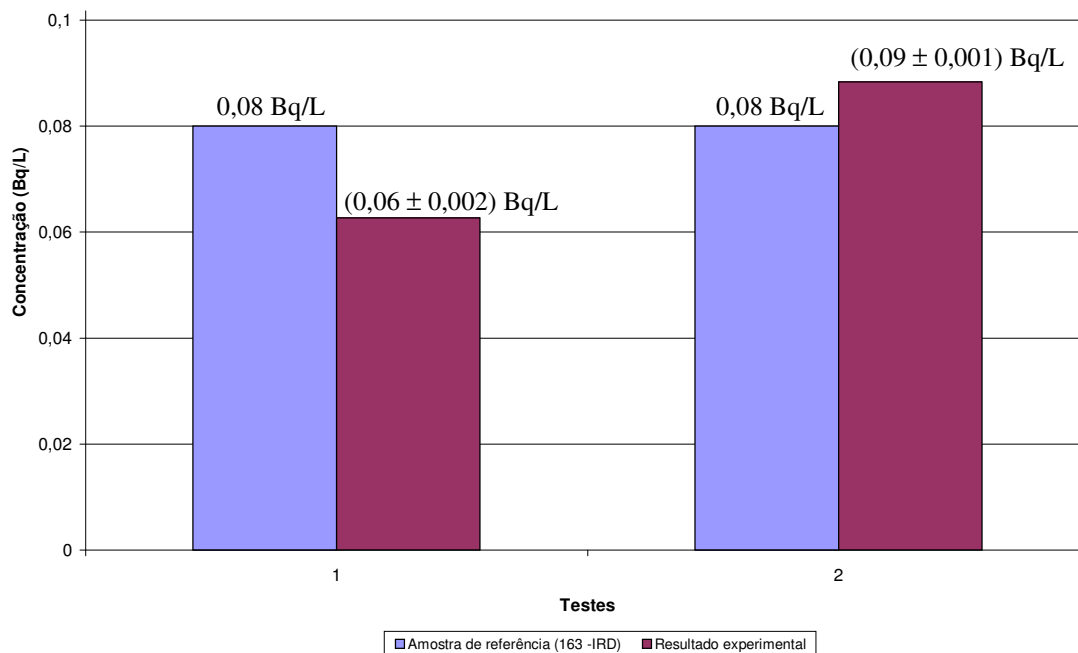


Figura 6.8 -Comparação dos resultados via célula de Lucas e amostra de referência (163-IRD)

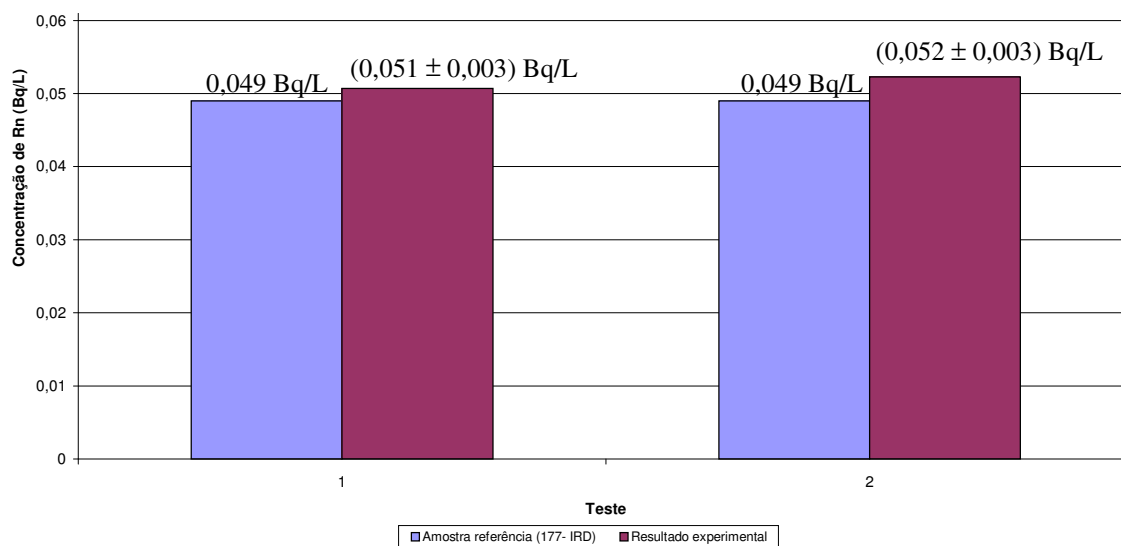


Figura 6.9 - Comparação dos resultados via célula de Lucas e amostra de referência (177-IRD)

6.3 MEDIDAS DE RADÔNIO EM ÁGUAS DE CAMPO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Para execução desta etapa do trabalho foram coletadas amostras de águas subterrâneas, de poços de produção primária, poços de produção secundária e água de injeção distribuídos em onze pontos conforme mostrado no mapa (Capítulo 3)

A região amostrada foi o campo de Cassarongongo, localizado no polo petroquímico de Camaçari (Estado da Bahia), a área é um campo de exploração da PETROBRÁS.

Os resultados permitiram dividir as amostras analisadas em dois grandes grupos. O primeiro grupo relaciona os poços que têm algum contato com o petróleo. Graças à partição, esses pontos possuem baixa concentração de radônio. O segundo grupo engloba amostras de pontos que não possuem contato com o petróleo, apresentando assim, concentrações relativamente elevadas de ^{222}Rn .

O mapa indicado pela Figura 6.10 mostra claramente os dois grupos, relacionando a distribuição da concentração de radônio em cada ponto de amostragem. É importante ressaltar que o ponto CS01, apesar de ter sido amostrado, não é um ponto representativo para nossas análises. Trata-se de um ponto de afloramento que está sendo estudado pela PETROBRÁS com outros propósitos.

A distribuição das concentrações de radônio em Bq/L são apresentadas na Figura 6.10

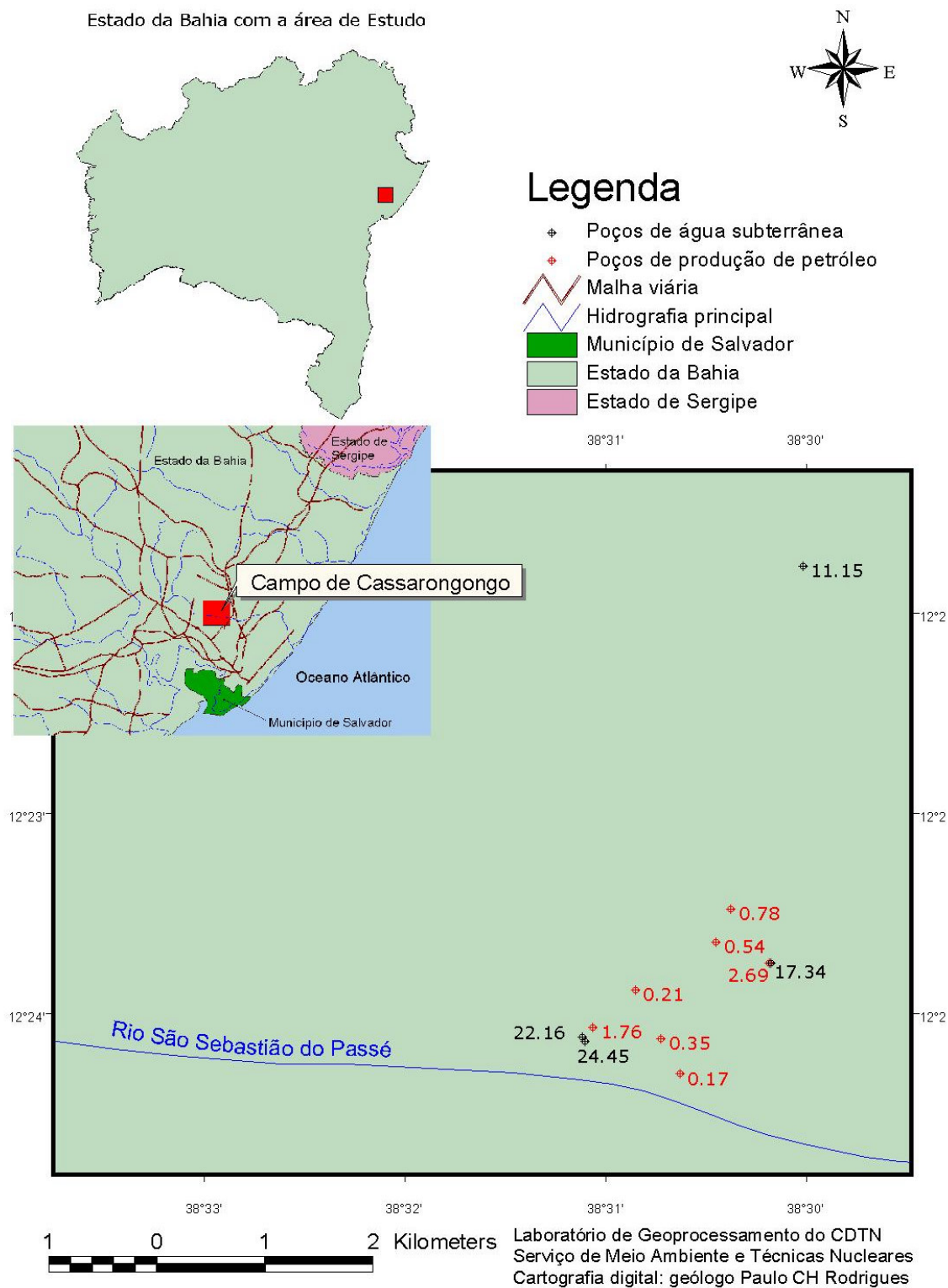


Figura 6.10 – Mapa da distribuição da concentração de ^{222}Rn em Bq/L.



a)



b)



c)



d)



e)



f)

Figura 6.11 – a) Central de distribuição de água de injeção; b) Coleta de água de injeção; c) Poço de produção secundária; d) Poço de produção primária; e) Coleta de água em poço de produção; f) Degasagem.

6.3.1 ANÁLISE DE ^{222}Rn EM ÁGUA SUBTERRÂNEA

As amostras foram coletadas e degasadas no próprio local. Após transferência do radônio para as células de Lucas as amostras CS02, CS03 e CS06/P18 esperou-se um tempo de 3, 4 e 6 horas para respectivas determinações da concentração de radônio.

Para efeito de comparação dos resultados foi também amostrado o poço de água de água subterrânea CS09/P35, próximo a região do campo de Cassarongongo, porém fora do mesmo (Fig. 3.3). O ponto amostrado é um poço de captação profunda que, supostamente, não possui interferência do campo.

A necessidade de uma análise isolada entre a área que sofre interferência do campo petrolífero e outra isenta desta interferência se dá com o objetivo de ter uma amostra que represente a concentração de radônio na água, livre da partição do radônio entre as fases aquosa e orgânica.

As contagens obtidas para amostra coletada neste poço foram relativamente altas em relação aos poços cuja água teve contato com o reservatório, conforme apresentado na Figura 6.12.

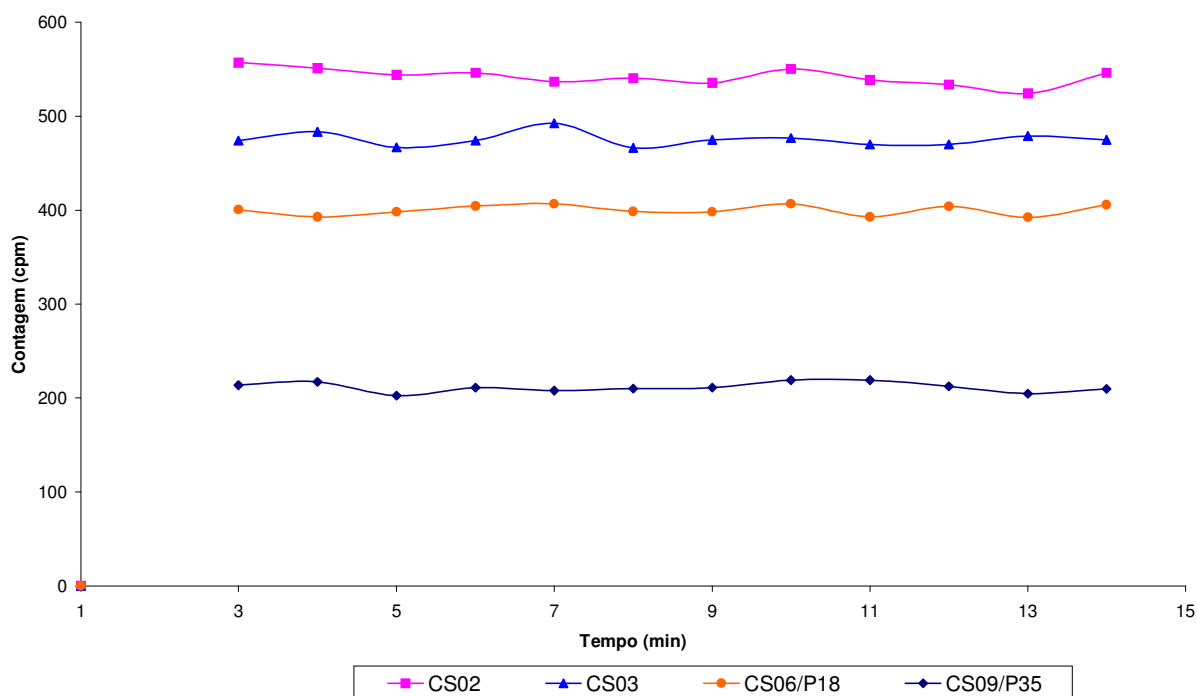


Figura 6.12 – Medidas de atividade de ^{222}Rn em água subterrânea.

Com base nas contagens registradas na Figura 6.12. foi possível medir a concentração de radônio em água subterrânea, os resultados são mostradas na tabela a seguir.

Tabela 6.8 – Concentração de radônio em amostras de água subterrânea.

Data da amostragem	Código do local amostral	Descrição do local amostral	Concentração de ^{222}Rn / [$\text{Bq}\cdot\text{L}^{-1}$]
19/12/2005	CS02	Água subterrânea	$(24,45 \pm 1)$
19/12/2005	CS03	Água subterrânea	$(22,16 \pm 1)$
19/12/2005	CS06/P18	Poço de água subterrânea	$(17,34 \pm 0,8)$
19/12/2005	CS09/P35	Poço de água subterrânea	$(11,15 \pm 0,5)$

6.3.2 ANÁLISE DE ^{222}Rn EM ÁGUA DE POÇOS DE PRODUÇÃO PRIMÁRIA E SECUNDÁRIA

As amostras de água coletadas em poços de produção foram transferidas para um funil de decantação para separação do petróleo e água. Após separação das fases uma alíquota da amostra de água foi transferida para a proveta (frasco de degasagem) e seguiu-se o procedimento conforme descrito na Seção 4.1.2.3. A determinação da concentração de radônio foi feita após um tempo de espera de 3 horas e os resultados obtidos estão apresentados no gráfico a seguir.

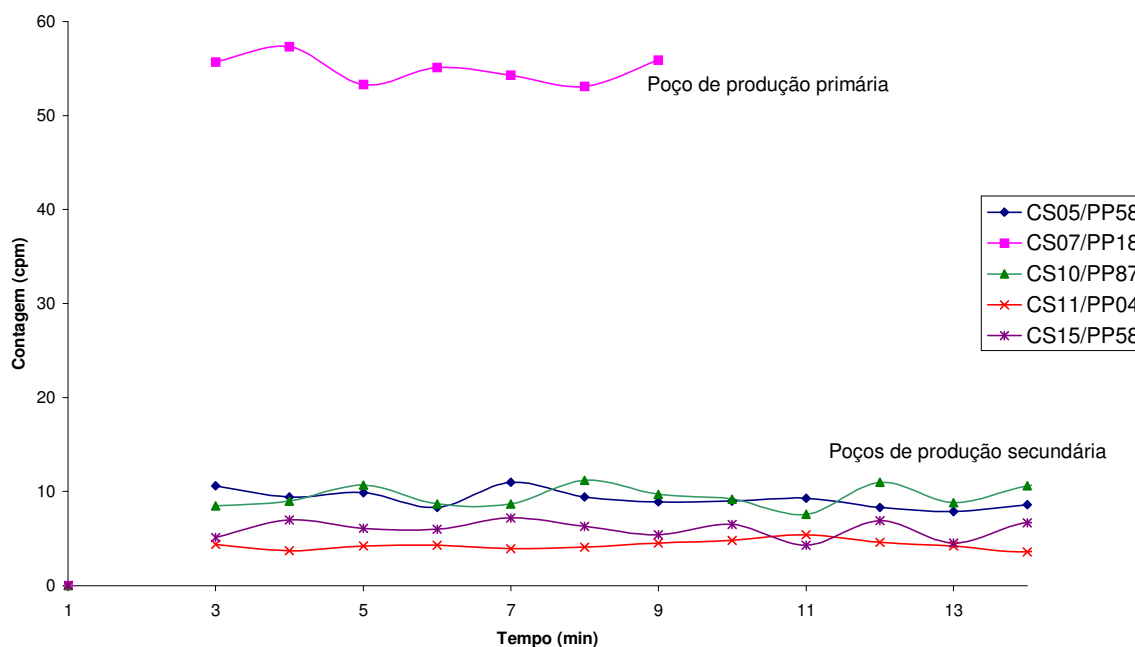


Figura 6.13 – Medidas de atividade do ^{222}Rn poços de produção de petróleo

Com base nas contagens apresentadas na Figura 6.13 é possível calcular a concentração de radônio nas águas de produção primária e secundária. Os resultados são mostrados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9 – Concentração de ^{222}Rn em águas coletadas em poços de produção.

Data da amostragem	Código do local amostral	Descrição do local amostral	Temperatura no poço / °C	Concentração de ^{222}Rn / [Bq.L ⁻¹]
20/12/2005	CS05/PP58	Poço de produção secundária	50	(0,54 ± 0,03)
20/12/2005	CS07/PP18	Poço de produção primária	42	(2,69 ± 0,1)
21/12/2005	CS10/PP87	Poço de produção secundária	36	(0,35 ± 0,01)
21/12/2005	CS11/PP04	Poço de produção secundária	49	(0,21 ± 0,01)
21/12/2005	CS15/PP58	Poço de produção secundária	50	(0,17 ± 0,01)

6.3.3 ANÁLISE DE ^{222}Rn EM ÁGUA DE INJEÇÃO

Para a avaliação do significado dos teores de ^{222}Rn nas águas de produção, o radionuclídeo foi também medido em amostra da água de injeção. Os dados de contagem são mostrados na Figura 6.14.

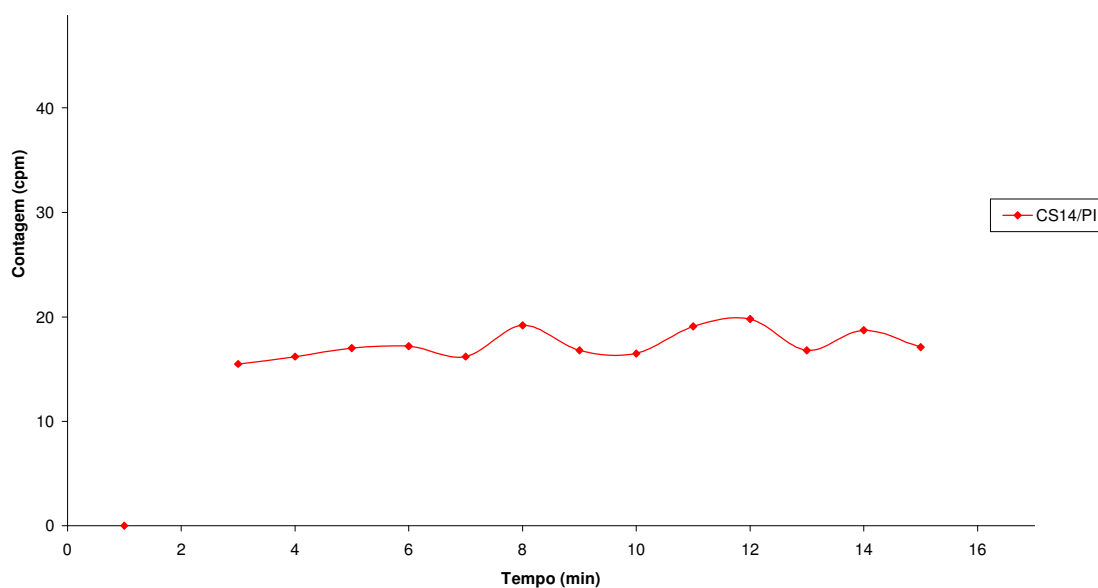


Figura 6.14 – Medidas de atividade de ^{222}Rn em água de injeção.

Com base nas contagens apresentadas acima foi possível calcular a concentração de radônio em água de injeção. A concentração obtida foi de 0,78 Bq/L.

6.4 ANÁLISE DE SALINIDADE

Alíquotas de todas as amostras, analisadas em campo, foram levadas para o laboratório de química do CDTN, onde foram realizados testes de salinidade para verificação de uma possível correlação entre a salinidade das águas e a concentração de radônio, conforme sugerido por Bonotto, 2002.

Os resultados de concentração de cloreto foram obtidos via cromatografia de troca iônica e, com base nesses resultados foi possível calcular, via Equação 4.2, a salinidade de cada amostra. Os resultados são apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10 – Relação entre salinidade das amostras e concentração de ^{222}Rn .

Código da amostra	Descrição do local amostral	Concentração de cloretos [10^{-2} mg/L]	Salinidade	Concentração de ^{222}Rn / [Bq.L $^{-1}$]
CS01	Água subterrânea	0,2 ± 2	0,05	1,76
CS02	Água subterrânea	13 ± 10	1,44	24,45
CS03	Água subterrânea	28 ± 30	3,06	22,16
CS05/PP58	Água de poço de produção secundária	2,8 ± 3	3,22	0,54
CS06/P18	Água subterrânea	3,5 ± 4	0,07	17,34
CS07/PP18	Água de poço de produção primária	3,1 ± 3	33,56	2,69
CS09/P35	Água subterrânea	4,3 ± 4	0,08	11,15
CS10/PP87	Água de poço de produção secundária	4,8 ± 5	52,52	0,35
CS11/PP04	Água de poço de produção secundária	4,8 ± 5	52,52	0,21
CS15/PP58	Água de poço de produção secundária	2,8 ± 3	3,22	0,17

A Figura 6.15 mostra em gráfico os dados da Tabela 6.10.

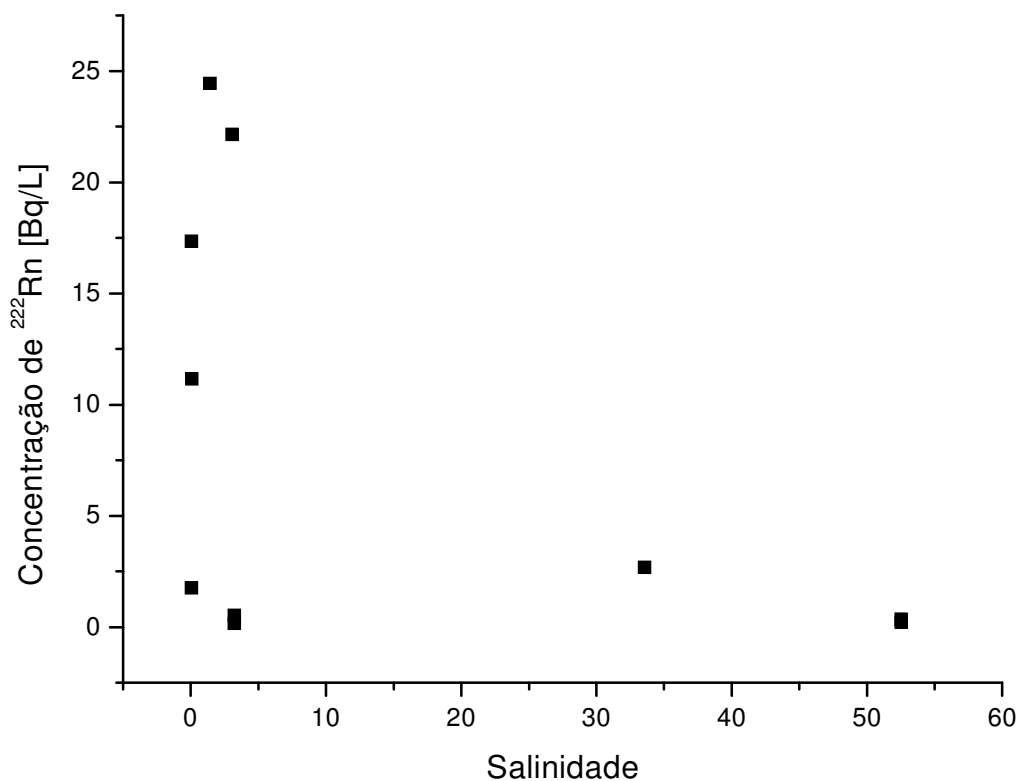


Figura 6.15 – Relação entre salinidade das amostras e concentração de ^{222}Rn .

6.4.2 MEDIDAS DE COEFICIENTES DE PARTIÇÃO

Os testes preliminares de medidas de coeficiente de partição (K_p) do ^{222}Rn entre a água e diferentes fases orgânicas permitiram reunir condições apropriadas para desenvolvimento de medidas dessa variável usando petróleo como uma das fases. O aperfeiçoamento do sistema de análise por injeção em fluxo foi realizado por meio de testes com diferentes solventes orgânicos puros (tolueno, benzeno e octanol).

6.4.2.1 MEDIÇÃO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ENTRE ÁGUA E FASES ORGÂNICAS

Todas as amostras foram preparadas seguindo o procedimento descrito na Seção 5.2.1 Os resultados foram obtidos por diferença entre a concentração de radônio em amostras da água na entrada e da água na saída do FIA.

6.4.2.2 TESTE DE PARTIÇÃO DO RADÔNIO NO SISTEMA TOLUENO/ÁGUA

A figura 6.16 mostra os resultados obtidos promovendo-se a partição com o sistema FIA.

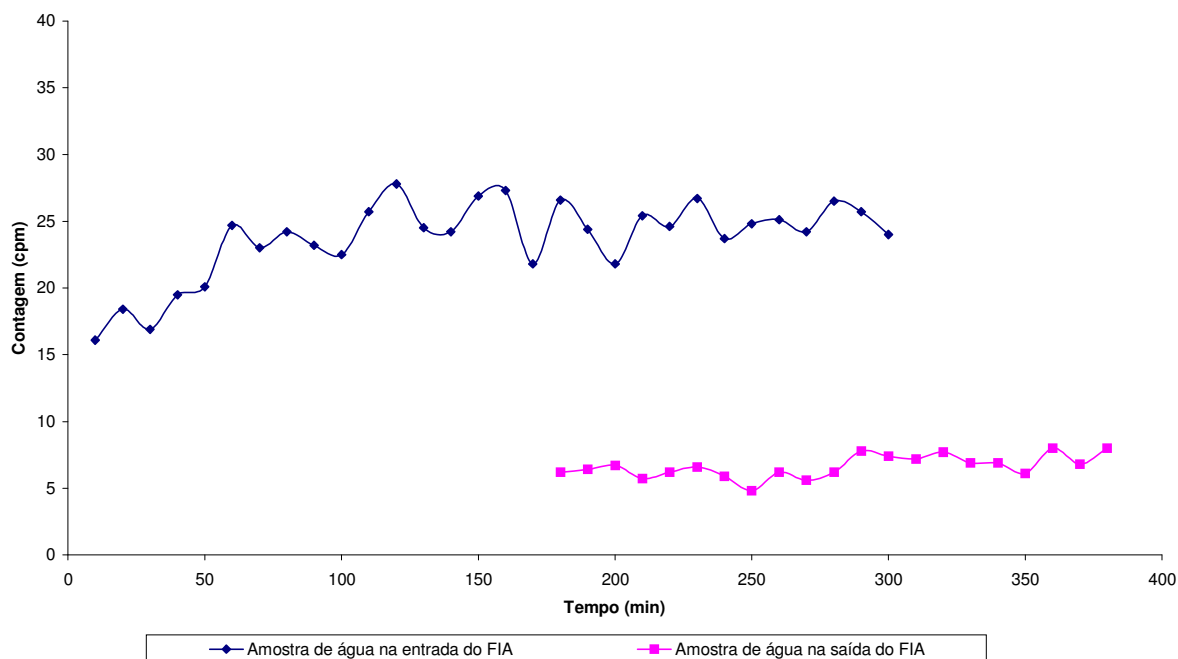


Figura 6.16 – Medidas de atividade do Rn^{222} para determinação do K_p do sistema tolueno/água.

Com base nas contagens de partículas alfa mediu-se a concentração de ^{222}Rn nas fases aquosa ($C_{Rn,a}$), orgânica (tolueno = $C_{Rn,o}$) e com base nestes valores foram estimados os valores derivados: K_p e $\log K_p$ (Tabela 6.11).

Tabela 6.11 – Valores derivados obtidos no sistema FIA para as fases tolueno e água.

$C_{Rn, \text{água de entrada}}$ [Bq/L]	$C_{Rn, \text{água de saída}}$ [Bq/L]	$C_{Rn, \text{tolueno}}$ [Bq/L]	K_p	$\log K_p$
1,02	0,30	0,72	2,40	0,38

6.4.2.3 TESTE DE PARTIÇÃO DO RADÔNIO NO SISTEMA BENZENO/ÁGUA

Para este sistema de fases os resultados das contagens obtidas no FIA estão mostradas na Figura 6.17e os valores derivados na Tabela 6.12.

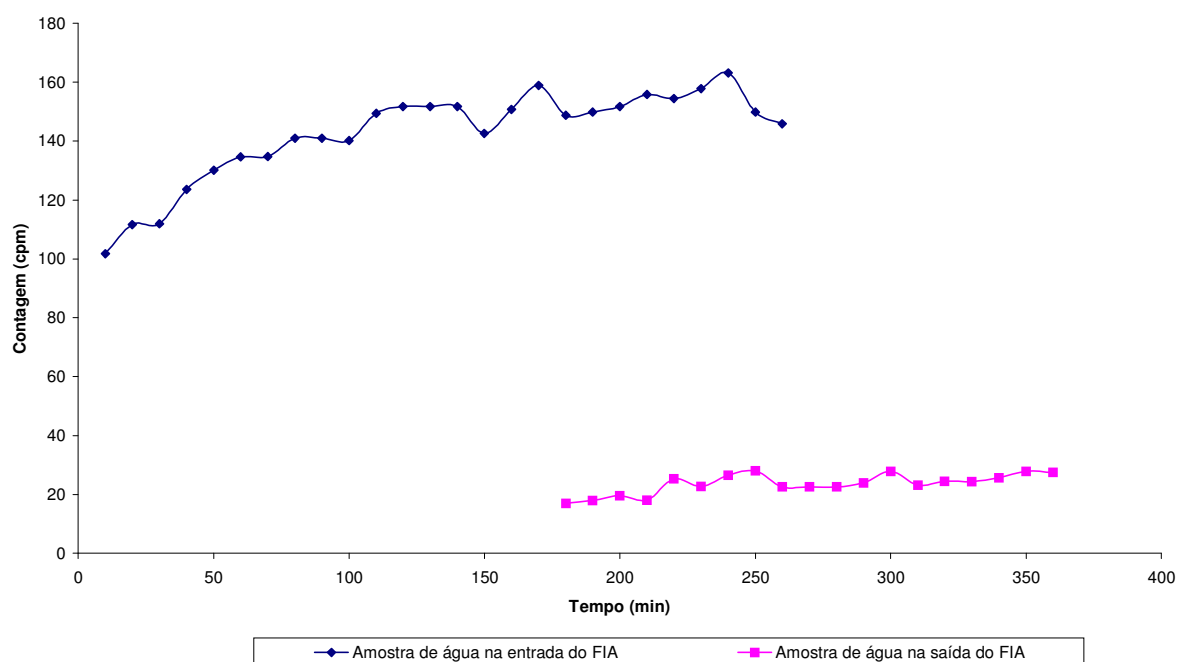


Figura 6.17 – Medidas de atividade do ^{222}Rn para determinação do K_p do sistema benzeno/água

Tabela 6.12 –Valores derivados obtidos no sistema FIA para as fases benzeno e água.

$C_{Rn, \text{água de entrada}}$ [Bq/L]	$C_{Rn, \text{água de saída}}$ [Bq/L]	$C_{Rn, \text{benzeno}}$ [Bq/L]	K_p	$\log K_p$
6,38	1,04	5,34	5,13	0,71

6.4.2.4 TESTE DE PARTIÇÃO DO RADÔNIO NO SISTEMA OCTANOL/ÁGUA

Para este sistema de fases os resultados das contagens obtidas no sistema FIA estão mostradas na Figura 6.18 e os valores derivados na Tabela 6.13.

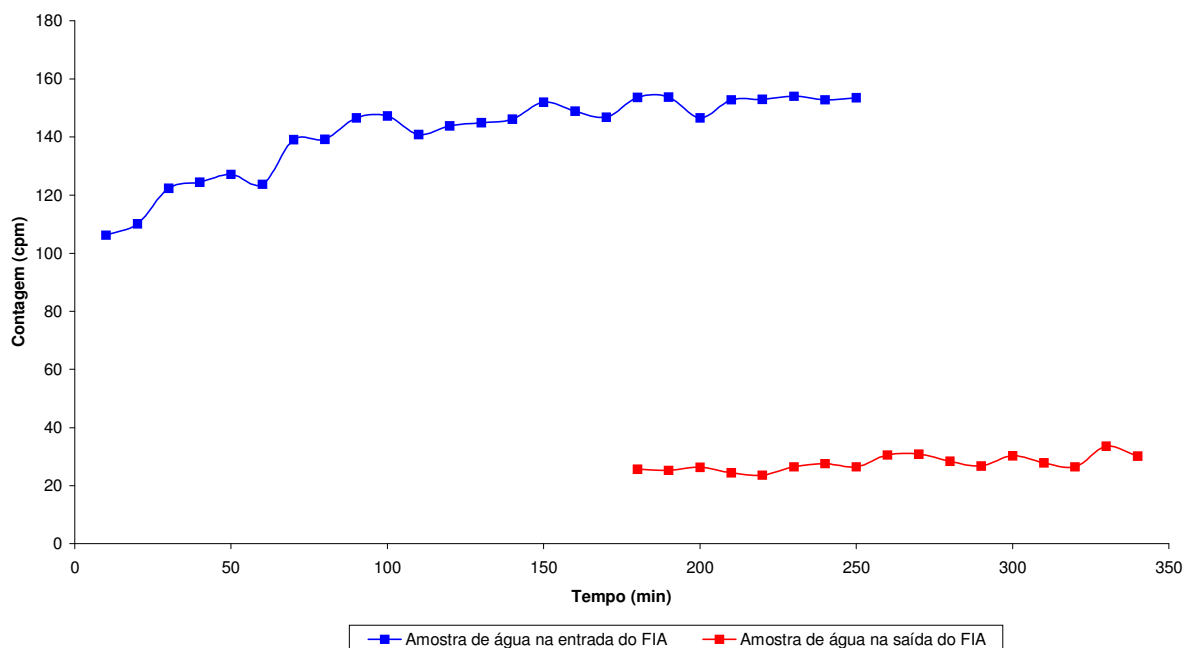


Figura 6.18 - Medidas de atividade do ^{222}Rn para determinação do K_p do sistema octanol/água

Tabela 6.13 – Valores derivados obtidos no sistema FIA para as fases octanol e água.

$C_{Rn, \text{água de entrada}}$ [Bq/L]	$C_{Rn, \text{água de saída}}$ [Bq/L]	$C_{Rn, \text{octanol}}$ [Bq/L]	K_p	$\log K_p$
6,34	1,53	4,81	3,14	0,49

A Tabela 6.14 consolida os resultados dos testes de partição do ^{222}Rn entre a fase aquosa e as fases orgânicas constituídas pelos solventes puros usados nos testes acima descritos.

Tabela 6.14 – Coeficientes de partição do ^{222}Rn entre água e fases orgânicas

Fase orgânica	K_p	$\log K_p$
Tolueno	2,40	0,38
Benzeno	5,13	0,71
Octanol	3,14	0,49

6.4.3 TESTE DE PARTIÇÃO DO RADÔNIO NO SISTEMA PETRÓLEO/ÁGUA

6.4.3.1 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO

Os fluidos nos reservatórios de petróleo estão normalmente em temperaturas mais elevadas do que as da superfície do solo. As temperaturas variam de reservatório para reservatório. No caso do campo de Produção de Cassarongongo essas temperaturas medidas durante as coletas variaram entre 36°C e 54°C. Para avaliar a sensibilidade do coeficiente de partição a variações de temperatura no sistema foram realizados testes que permitiram verificar a influência da temperatura e do tempo de residência no K_p em sistemas petróleo/ água. O petróleo estudado foi o coletado no campo de Cassarongongo.

Os testes foram realizados a temperaturas medidas nas amostras colidas no campo: 36°C, 41°C e 54°C, o comprimento do tubo do sistema FIA para estes testes foram de 6 m. Para obter

as temperaturas desejadas a serpentina do sistema FIA foi colocada em banho termostatzado até atingir a temperatura de interesse. Os resultados deste sistema, referidos como FIA6, são apresentados na Figura 6.19 e Tabela 6.15, respectivamente.

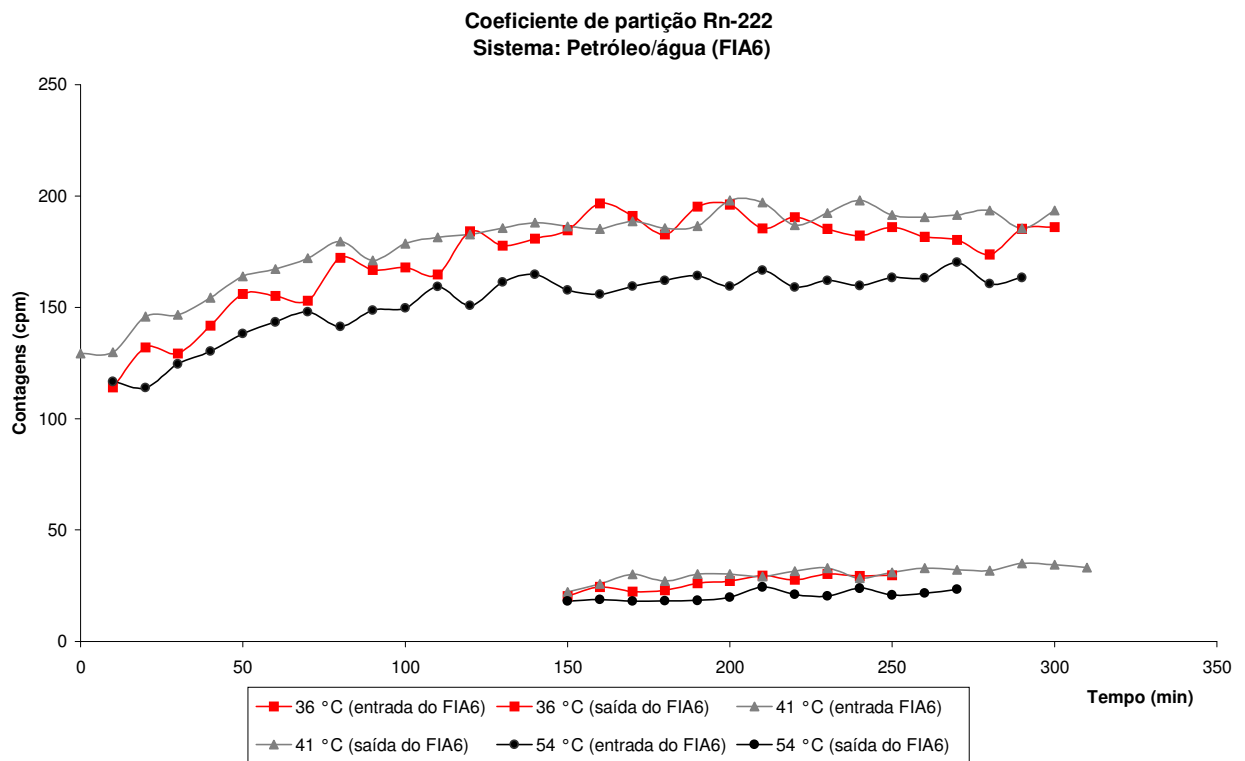


Figura 6.19 – Medidas de atividade do ^{222}Rn utilizando o sistema FIA6 a 36, 41 e 54°C.

Tabela 6.15 – Medida do K_p do ^{222}Rn utilizando o sistema FIA6 a diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	$C_{\text{Rn, água de entrada}}$ [Bq/L]	$C_{\text{Rn, água de saída}}$ [Bq/L]	$C_{\text{Rn, petróleo}}$ [Bq/L]	K_p	$\log K_p$
36	8,37	1,20	7,17	5,95	0,77
41	8,61	1,32	7,29	5,52	0,74
54	7,32	0,87	6,45	7,41	0,87

6.4.3.2 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE RESIDÊNCIA NO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO

Mesmo supondo condições ideais de contato entre as fases, o processo de partição segue uma cinética que é função da natureza das fases e da temperatura. Deste modo, para se obter o correto valor de K_p , o tempo de contato dentro do sistema FIA tem que ser suficiente para que se estabeleça o equilíbrio termodinâmico descrito no Capítulo 2.

Para testar a observância desse requisito, foi realizada uma série de testes nas mesmas temperaturas acima, nos quais o comprimento do tubo do sistema FIA foi duplicado para 12 m. Os resultados desse sistema, referidos como FIA12, são mostrados na Figura 6.20 e Tabelas 6.16 respectivamente.

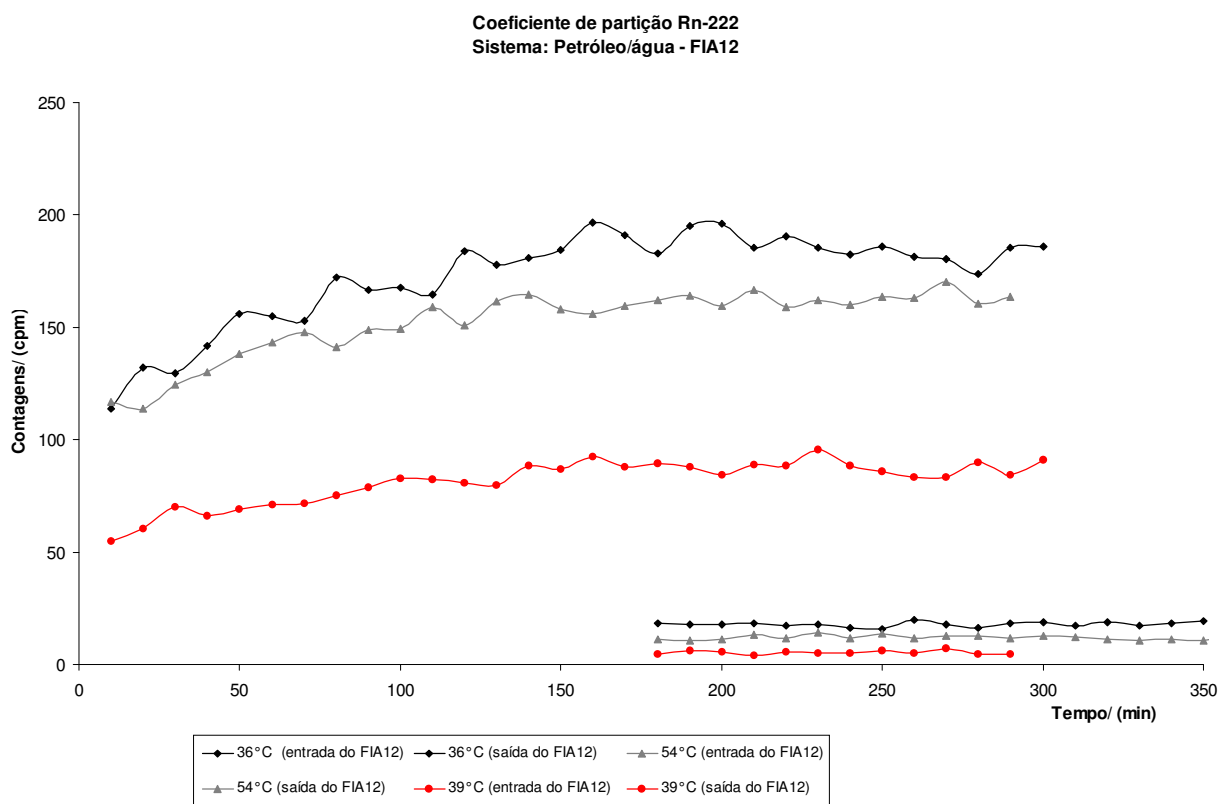


Figura 6.20 – Medidas de atividade do ^{222}Rn utilizando o sistema FIA12 a 36, 39 e 54°C.

Tabela 6.16 – Medida do K_p do ^{222}Rn , utilizando o sistema FIA12 a diferentes temperaturas.

<i>Temperatura</i> [°C]	<i>C_{Rn, água de entrada}</i> [Bq/L]	<i>C_{Rn, água de saída}</i> [Bq/L]	<i>C_{Rn, petróleo}</i> [Bq/L]	<i>K_p</i>	<i>log K_p</i>
36	8,37	0,83	7,54	9,08	0,96
39	2,29	0,25	2,04	8,16	0,91
54	7,32	0,56	6,76	12,07	1,08

Os resultados obtidos em todos estes testes estão consolidados na Tabela 6.17.

Tabela 6.17 – Consolidação dos testes do efeito da temperatura e comprimento do tubo do FIA.

Temperatura [°C]	Comprimento [m]	K_p	log K_p
36	6	5,95	0,77
41	6	5,52	0,74
54	6	7,41	0,87
36	12	9,08	0,96
39	12	8,16	0,91
54	12	12,07	1,08

A Figura 6.21 ilustra graficamente as tendências das variações estudadas.

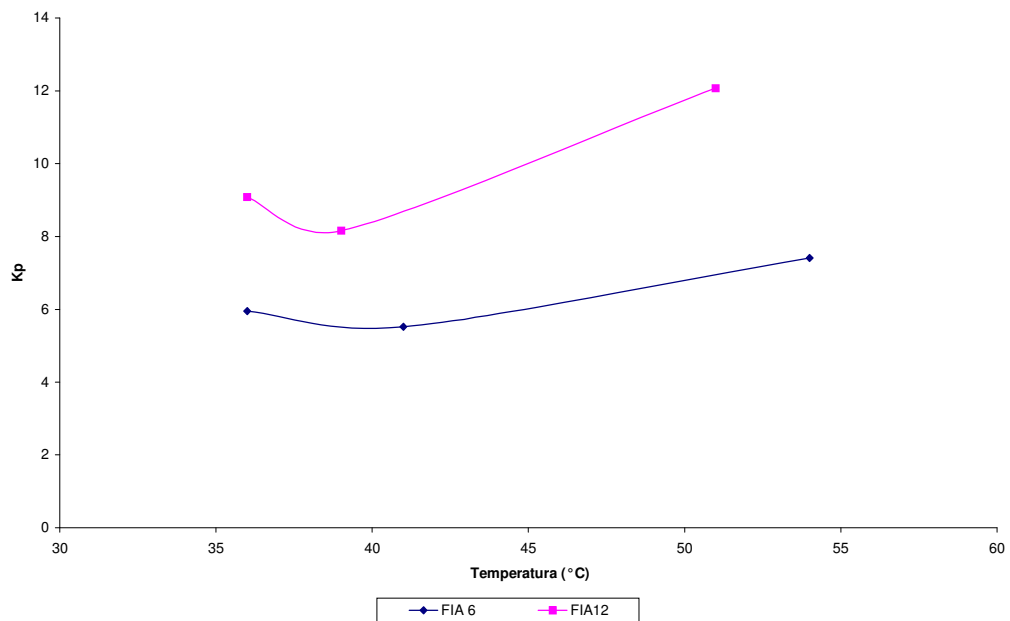


Figura 6.21 – Tendências das variações do coeficiente de partição com a temperatura.

Com base nos resultados indicados na Tabela 6.22 obtêm-se as seguintes estimativas para o valor da saturação de óleo residual (S) do ^{222}Rn entre a água e o petróleo do campo de Cassarongongo:

Tabela 6.18 – Estimativas da saturação de óleo residual a diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	\hat{O} [s]	$A_e^{S=0}$ [Bq/L]	$A_e^{S>0}$ [Bq/L]	K_p	S
36	28	8,38	1,21	5,95	1,20
41	28	8,61	1,32	5,54	1,22
54	28	7,32	0,87	7,41	1,16
36	56	8,38	0,83	9,12	1,12
39	56	2,30	0,25	8,23	1,14
54	56	7,32	0,56	12,07	1,09

Os valores de S (ou SOR) na Tabela 6.18 são dados em unidades de volume de óleo por volume de líquido presente nos poros da formação, conforme o desenvolvimento teórico apresentado na Seção 2.3.

7 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

7.1 MEDIDAS DE ^{222}Rn EM ÁGUA DE ABASTECIMENTO DA REDE PÚBLICA

Os testes realizados para implementação de metodologia analítica apresentaram resultados coerentes com os esperados. A Figura 7.1 mostra as curvas, teórica e experimental, do equilíbrio entre o radionuclídeo ^{222}Rn e os produtos de decaimento de curta meia-vida.

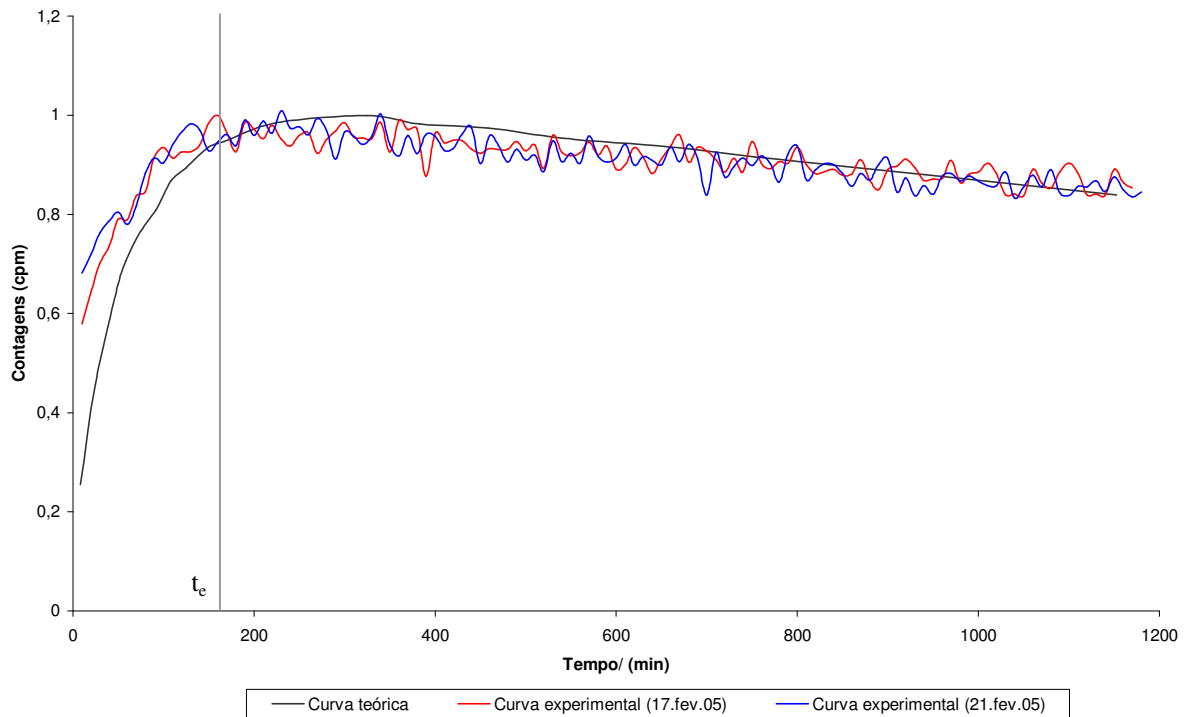


Figura 7.1 – Equilíbrio radioativo entre o radônio e produtos de decaimento de meia-vida curta.

Os resultados obtidos permitiram definir a faixa de tempo de contagem que foi aplicada para análise das amostras colhidas nos testes em aquíferos e em reservatório de petróleo.

Ainda com base nos resultados e no manual de instrução do equipamento de contagem, observou-se nos procedimentos o necessário tempo de espera de 3 horas após coleta da amostra

que corresponde ao intervalo para que o radônio atinja o equilíbrio radioativo com seus descendentes.

A taxa de contagem líquida foi obtida em um intervalo de tempo Δt de contagem considerado após este tempo de espera (t_e), conforme indicados pela linha de corte na Figura 7.1. Optou-se por um tempo de contagem de no mínimo 2 horas, quando possível.

7.2 MEDIDAS DE ^{222}Rn EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

7.2.1 AMOSTRAGENS REALIZADAS NOS MUNICÍPIOS DE NOVA LIMA E BELO HORIZONTE

As análises de radônio em água subterrânea no município de Nova Lima apresentaram valores na faixa de 2,9 Bq/L a 5,1 Bq/L. Os resultados obtidos para a amostra COND238 (2,9 Bq/L) e para CITRAL238 (5,1Bq/L) estão associados a uma formação cárstica, conforme dados do perfil geológico do poço fornecido pela COPASA (Tabela 6.1). Para a amostra FECHOS238, o valor encontrado foi de 3,9 Bq/L. Neste caso não foi possível a associação com a unidade geológica.

Para efeito de avaliação destes valores podem ser citados alguns dados da literatura. Belloni, et al. (1995) apresentam valores obtidos em águas dos mais diversos ambientes (água potável, água de poços, águas de fontes térmicas, com os valores de ^{222}Rn medidos exclusivamente em células de Lucas variando entre 5,0 Bq/L e 242,4 Bq/L. Oliveira, 2001 *apud* Costa, 2001 encontraram valores na faixa de 4,8 Bq/L a 7,3Bq/L em águas subterrâneas da bacia sedimentar do Paraná. Já Bonotto e Caprioglio (2002), analisando amostras coletadas em diversos locais do extenso Aquífero Guarani, verificaram obedecer seus teores de ^{222}Rn uma distribuição log-normal com valores extremos de 0,1 Bq/L e 122 Bq/L, moda em 49 Bq/L e mediana em 12,2 Bq/L.

Neste trabalho observa-se que os teores de radônio obtidos na região de Nova Lima encontram-se dentro da faixa daquelas medidas em Belo Horizonte (Tabela 7.1). Os resultados obtidos nessa última região foram plotados num gráfico de concentração por data de amostragem, para avaliação das possíveis variações sazonais desse radioisótopo (Figura 7.2).

Tabela 7.1 – Monitoramento da concentração de radônio no poço PM01 (Campus da UFMG).

Data da Amostragem	Concentração de ^{222}Rn [Bq/L]
24-fev-05	(170 ± 8)
13-abr-05	(120 ± 6)
19-abr-05	(116 ± 6)
30-mai-05	(11,1 ± 0,5)
30-ago-05	(4,74 ± 0,2)
31-ago-05	(4,15 ± 0,2)
06-set-05	(2,97 ± 0,1)
12-set-05	(1,65 ± 0,1)
20-set-05	(3,72 ± 0,2)
09-jan-06	(6,09 ± 0,3)
10-jan-06	(6,88 ± 0,3)
14-fev-06	(2,3 ± 0,1)

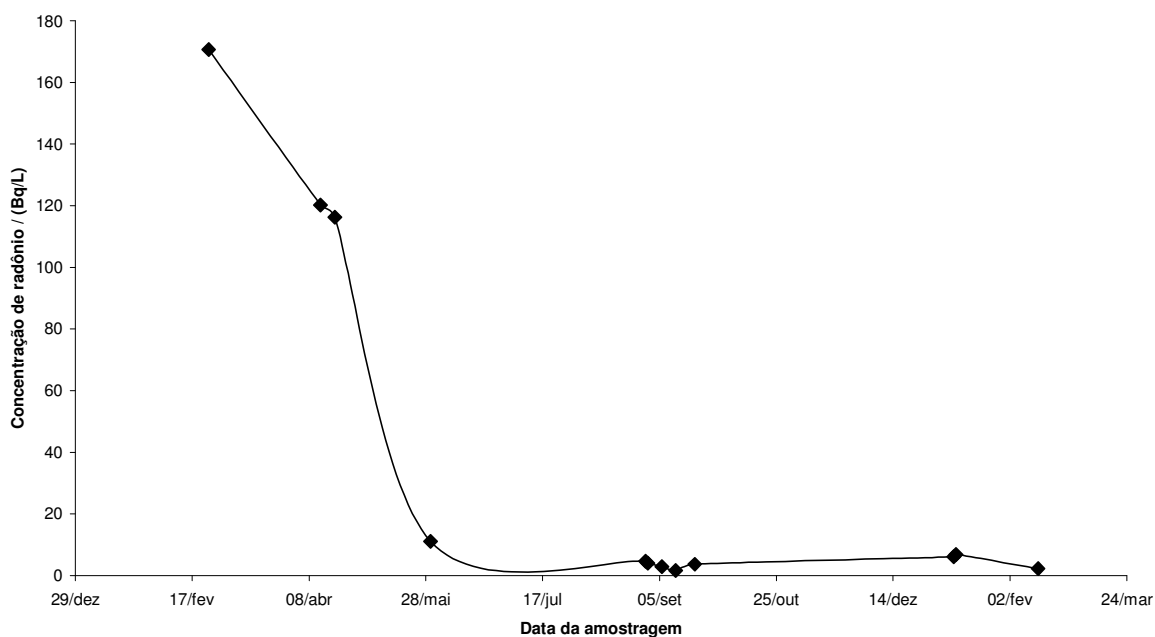


Figura 7.2 – Monitoramento da concentração de ^{222}Rn no poço PM01.

Observa-se que as maiores concentrações foram obtidas no início do período de testes. Este período corresponde aos testes realizados sem que previamente se fizesse um bombeamento da água presente no poço. Além disso neste período o poço estava inoperante, o que significa que

o ^{222}Rn encontrava-se em equilíbrio e suportado pelo ^{226}Ra . Este comportamento pode ser relacionado com o acúmulo gradativo dos sais de elementos radioativos no local de afluência, principalmente os sais de ^{226}Ra que, por possuir pouca mobilidade, podem gerar um acúmulo do ^{222}Rn .

Com base no gráfico apresentado na Fig. 7.2, observa-se que à medida que iniciaram-se amostragens periódicas neste poço houve uma diminuição significativa do teor de ^{222}Rn presente na água amostrada. O que pode ser atribuído aos sucessivos bombeamentos durante amostragens periódicas nos poços. Isso gera um escape do radônio dissolvido nas águas e como consequência observamos uma diminuição no teor do radioisótopo nas amostras de água analisadas.

É importante ressaltar que a menor concentração de radônio (1,65Bq/L) medida em água do poço PM01 (12-set-05) corresponde a um período muito chuvoso. O que pode ser justificado pelo efeito de diluição.

7.3 CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA

Os resultados obtidos nos primeiros testes de avaliação do controle de qualidade analítica apresentaram variações significativas, quando comparados com os resultados esperados (Figura 7.3). A atenuação dessas variações foi atribuída a fatores relacionados com a otimização de parâmetros de análises, tais como: a estocagem, transferência da amostra, tempo de degasagem e o modo de degasagem. Todos estes parâmetros foram otimizados para os demais testes o que resultou na obtenção de valores mais coerentes com os esperados (Figura 7.3). A Tabela 7.2 mostra os resultados esperados e os obtidos para os testes referentes ao controle de qualidade analítica.

Tabela 7.2 - Resultados esperados e obtidos como referência para controle de qualidade analítica.

Teste	Código	Valor esperado [Bq/L]	Valor obtido[Bq/L]
1	163	0,08	(0,06 ± 0,02)
2	163	0,08	(0,09 ± 0,01)
3	177	0,049	(0,051 ± 0,003)
4	177	0,049	(0,052 ± 0,003)

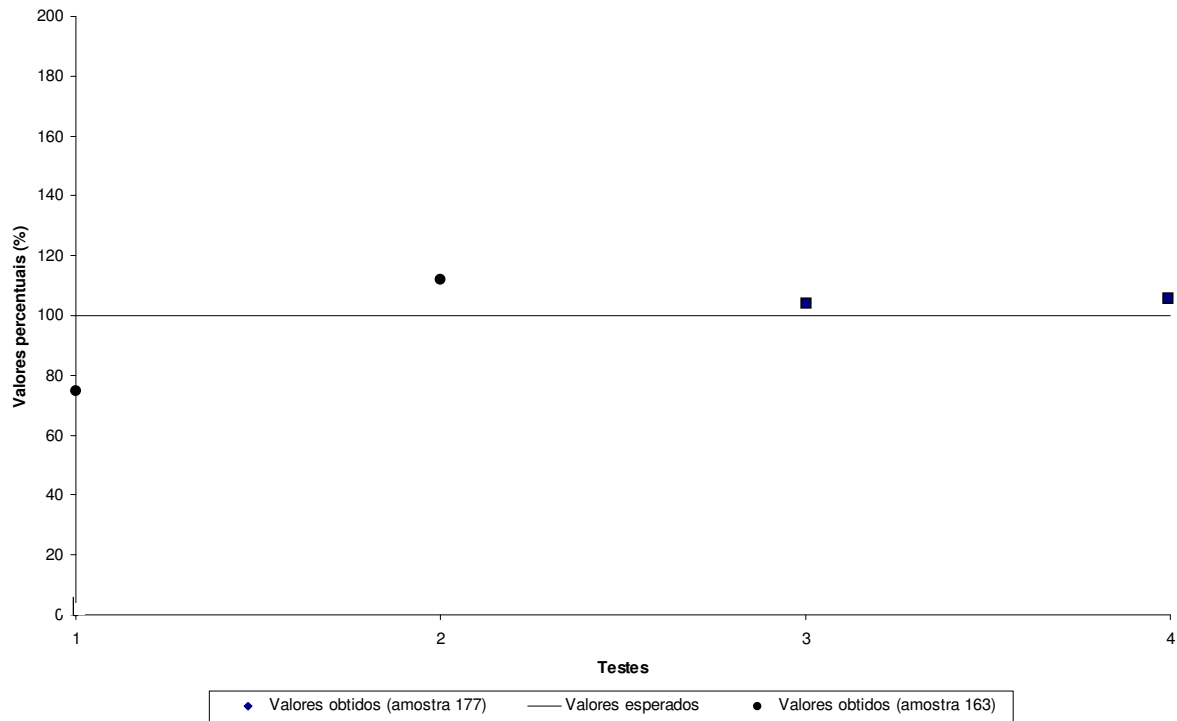


Figura 7.3 - Comparação dos resultados de controle de qualidade analítica.

7.4 MEDIDAS DE RADÔNIO EM ÁGUAS DE CAMPO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Conforme mostrado no mapa da Figura 6.10, as concentrações de ^{222}Rn em amostras de aquíferos de águas subterrâneas, próximos a campos de produção de petróleo, apresentaram valores relativamente altos, variando entre $11,15 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $24,45 \text{ Bq.L}^{-1}$. Ao passo que nas amostras de água de produção a concentração de radônio é relativamente baixa, apresentado variações entre $0,17 \text{ Bq.L}^{-1}$ e $2,17 \text{ Bq.L}^{-1}$. Nas condições de poços de produção o radônio dissolvido na água transfere-se para o petróleo. Essa transferência se dá devido a maior afinidade do radônio pela fase orgânica que pela fase aquosa. Assim, tem-se uma diminuição da concentração deste radionuclídeo nas amostras de água, o que comprova as medições de partição (Capítulo 5).

A amostra de água de injeção apresentou média semelhante à das águas coletadas em poços de produção ($0,78 \text{ Bq.L}^{-1}$). Dois fatores podem justificar este resultado. O primeiro

relaciona-se com a amostragem. Durante o período de amostragem observou-se que havia grandes perturbações no poço, causadas pela agitação produzida pela bomba. Essas perturbações fazem com que o radônio escape da água, o que justifica as baixas concentrações observadas. O segundo fator relaciona-se com o fato desta água (que é reinjetada sucessivas vezes no reservatório) já ter tido diversos ciclos de contato com petróleo durante os períodos em que esteve dentro do reservatório, o que proporciona a partição, e o progressivo empobrecimento do seu teor de ^{222}Rn .

A amostra coletada em poço de produção primária apresentou concentração intermediária 2,69 Bq/L.

Os resultados permitiram dividir as amostras analisadas em dois grandes grupos. O primeiro grupo relaciona os poços que têm algum contato com o petróleo. Graças à partição, esses pontos possuem baixa concentração de radônio. O segundo grupo engloba amostras de pontos que não possuem contato com o petróleo, apresentando assim, concentrações relativamente elevadas de ^{222}Rn .

O mapa indicado pela Figura 6.10 mostra claramente os dois grupos, relacionando a distribuição da concentração de radônio em cada ponto de amostragem. É importante ressaltar que o ponto CS01, apesar de ter sido amostrado, não é um ponto representativo para nossas análises. Trata-se de um ponto de afloramento que está sendo estudado pela PETROBRÁS com outros propósitos.

Em 2001, Costa realizou um trabalho também na região do pólo petroquímico de Camaçari, próximo ao campo de Cassarongongo, utilizando a mesma técnica de amostragem empregada neste trabalho. Esse autor encontrou uma média de ^{222}Rn , em água subterrânea de aquífero em rochas sedimentares igual a 7,2 Bq/L (variando entre 3,5 e 13,4 Bq/L).

Calculando a média aritmética e geométrica dos valores encontrados apenas para o grupo de amostras que não entraram em contato com o petróleo, obtemos os valores de 18,7 Bq/L e 17,9 Bq/L, respectivamente, valores relativamente elevados quando comparado com os dados obtidos pelo autor supracitado.

Para efeito de avaliação dos resultados obtidos, diversos autores podem ser citados.

Nelson *et al.* (1983), indicam que em geral as concentrações de radônio em água subterrânea variam de 0,37 Bq/L a 370 Bq/L de acordo com a concentração média de urânio, que é relacionado com a composição geológica de cada região.

Leão (2003) obteve média de 7,1 Bq/L (variando entre 1,73 Bq/L e 11,5 Bq/L) em água subterrânea. Os valores obtidos por este autor são compatíveis com os obtidos para aquíferos granulares e bem inferiores aos que já se mediram em aquíferos fraturados em rochas metamórficas e ígneas.

Otwoma e Mustapha em 1998 analisaram amostras de água subterrânea no Kenya em terrenos com diferentes composições geológicas. A concentração de ^{222}Rn nas águas apresentaram variações entre 0,8 e 371,7 Bq.L⁻¹. Terrenos com formações graníticas apresentaram elevadas concentrações de ^{222}Rn e outros nuclídeos da série do urânio e do tório.

Oliveira, 2001 encontrou valores de ^{222}Rn em águas subterrâneas, na porção paulista da bacia sedimentar do Paraná, com médias aritméticas e geométricas variando de 5,3 Bq/L a 16 Bq/L e de 4,8 Bq/L a 7,3 Bq/L, respectivamente.

Zhuo *et al.*, 2001 *apud* Costa, 2001 realizaram estudos na província de Fujam na China, encontrando valores médios de 128,2 Bq/L em rochas metamórficas meta-vulcânicas, 77,9 Bq/L para rochas metamórficas do tipo Gmaisse/Xisto e 71,8 Bq/L para outras rochas metamórficas.

Conforme observado nos dados da literatura, os resultados apresentados estão de acordo a associação mencionada por Nelson, 1983; Bonotto, 2002; Costa, 2001 onde a concentração de radônio varia de acordo com a composição geológica de cada região.

7.5 ANÁLISE DE SALINIDADE

As salinidades das águas subterrâneas, medidas em laboratório, são relativamente baixas, enquanto as águas de poços de produção apresentaram valores muitos elevados, exceto pelo fato observado no poço CS15/P58. Este poço é o único dentre os amostrados que está sendo injetado substâncias para estudos, fato que pode ter influenciado os resultados.

Segundo Bonotto (2003) águas com elevada salinidade, que ocorrem tipicamente em bacias produtoras de óleo e gás, são portadoras de quantidades consideráveis de rádio e radônio, em virtude da facilidade de complexação do rádio com o ânion cloreto. Os teores de radônio

dissolvido estão geralmente relacionados com os de rádio dissolvido, ocorrendo usualmente da ordem de alguns picocuries por litro.

A Figura 6.15 mostra que no caso das águas do Campo de Produção de Cassarongongo não ocorreu a correlação mencionada por Bonotto. Porém outros fatores como variações de temperatura, profundidade, tipo de rocha, injeção de compostos nos poços, podem ter influenciado este resultado.

7.6 MEDIDAS DE COEFICIENTE DE PARTIÇÃO E ESTIMATIVA DA SATURAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL

A avaliação da interferência da temperatura nas medidas de K_p na faixa de 36°C a 54°C permitiu concluir que os valores praticamente não são afetados em sistemas petróleo/água.

Tabela 7.3 – Variação do coeficiente de partição em diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	K_p
36	5,95
41	5,52
54	7,41

Já os testes para avaliação da influência dos tempos de residência mostraram que o aumento do tempo de residência (τ) gera um aumento no coeficiente de partição, o que pode ser explicado pela maior oportunidade de contato entre as fases. Assim observa-se um aumento significativo nos valores de K_p (Tabela 7.4).

Tabela 7.4 – Variação do coeficiente de partição em diferentes tempos de residência.

Temperatura [°C]	FIA 6 ($\hat{Q}= 28$ s)	FIA12 ($\hat{Q}= 56$ s)
36	5,95	9,08
39	---	8,16
41	5,52	---
54	7,41	12,07

Observa-se, portanto, que variações experimentais e condições ambientais podem se refletir em variações no valor medido de K_p e, em decorrência o valor da SOR. Neste sentido é de interesse estimar o quanto que uma variação no valor de K_p irá se refletir em variação do valor de S . Uma tal estimativa pode ser feita com base no modelo simples da Equação (5.14).

Analisando a faixa de variações da temperatura e do comprimento ativo do FIA, obteve-se as seguintes variações em K_p e em SOR :

Tabela 7.5– Sensibilidade paramétrica de SOR

Parâmetro	Média	Faixa	Desvio máximo
K_p	8,03	[5,52 – 12,07]	50 %
SOR	1,01	[1,09 – 1,22]	21 %

O desvio máximo para o parâmetro x foi calculado como:

$$Desv. máx. = \frac{x_{max} - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100 \quad Eq.(7.1)$$

Vê-se assim que a *SOR* é cerca de duas vezes menos sensível do que o coeficiente de partição às variações de diversas ordens. No entanto a Figura 7.4 mostra que a sensibilidade da *SOR* estimada tende a aumentar para valores mais elevados de K_p .

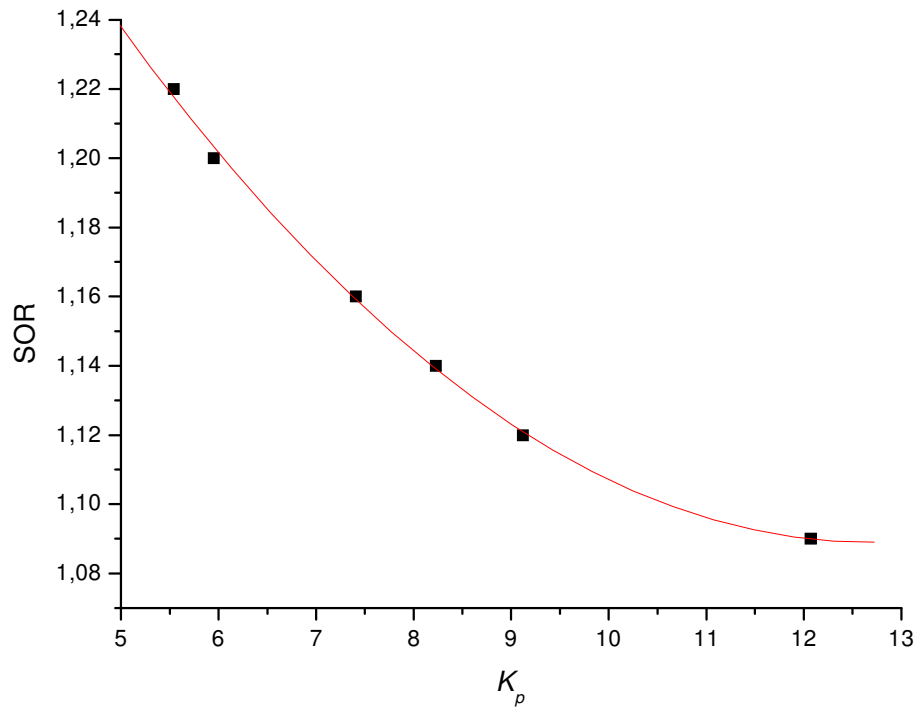


Figura 7.4 – Sensibilidade paramétrica da *SOR* e do K_p .

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram medidos valores do coeficiente de partição água-petróleo (K_p) com amostras de água coletadas em um campo de produção. Com base nos resultados obtidos foram estimados valores da saturação de óleo residual (SOR).

As metodologias de análise do ^{222}Rn e de determinação do coeficiente de partição do mesmo foram estabelecidas e testadas.

O modelo teórico adotado para quantificar a migração do ^{222}Rn e, com base nesta, a saturação de óleo residual, SOR, é válido quando se conhecem os seguintes parâmetros:

- A atividade do radionuclídeo nas fases aquosa e orgânica;
- O coeficiente de partição do mesmo entre estas duas fases.

Com a implementação da metodologia analítica do radônio, via célula de Lucas, no CDTN, foi alcançada o primeiro dos três objetivos principais deste trabalho, tendo sido o ^{222}Rn determinado com sucesso em águas de três ambientes geológicos distintos, quais sejam:

- 1- Água de abastecimento da rede pública;
- 2- Águas subterrâneas em terrenos sem interferências de campo de produção;
- 3- Águas subterrâneas, águas de injeção e águas de produção coletadas em campo de produção.

O controle de qualidade dessa metodologia se mostrou suficiente para assegurar resultados confiáveis. Para elevar essa confiabilidade, entretanto, sugere-se a execução de testes de intercomparação na detecção do ^{222}Rn com o uso de uma outra metodologia analítica, como por exemplo, a Análise por Cintilação em Meio Líquida (*Quantulus*), recém-disponível no CDTN, ou ainda por Espectroscopia Gama.

No caso das duas fases serem a água e o petróleo bruto, a determinação de K_p nem sempre é um processo simples, passível de ser acuradamente medido pelos procedimentos usualmente

empregados, como a contactação em frasco agitado (“shake flask”), uma vez que as propriedades reológicas do petróleo podem se alterar no processo. Foi então desenvolvido um sistema e procedimento baseado em um método da análise química instrumental: a análise por injeção em fluxo (FIA).

Esta metodologia, que usualmente é utilizada para dosar e misturar homogeneamente analitos e reagentes de uma forma contínua antes de alimentá-los a um detector, foi adaptada para otimizar a contactação entre as fases de interesse e acelerar a obtenção do equilíbrio da partição. O ^{222}Rn ao se repartir entre as duas fases e ter sua concentração dosada na fase aquosa, possibilitou uma medida direta do K_p .

Os resultados obtidos nas determinações de K_p por este método permitiram avaliar as interferências do tempo de residência e da temperatura nos valores do coeficiente de partição.

A adaptação do método FIA para a determinação do coeficiente de partição, em especial o seu desempenho para as duas fases específicas desta aplicação, deve ser mais detalhadamente investigada. Em particular, o peculiar comportamento hidrodinâmico do sistema de células alternadas de água e óleo fluindo nos tubos de reduzido diâmetro merece ser mais bem escrutinado.

Isto pode ser feito também empregando radônio com um radiotraçador da dinâmica do processo, visando obter informações sobre a influência das dimensões, geometria das espiras, tempos de residência e cinética da transferência de fase. Isso com dois propósitos:

- a) validar o modelo simplificado do FIA proposto no Capítulo 5 (ou construir um modelo melhor), definindo assim quais os parâmetros significativos do mesmo;
- b) garantir a obtenção do equilíbrio em um sistema de dimensões otimizadas.

Como os valores do coeficiente de partição são óleo-específicos, cabe lembrar que a determinação do K_p precisará ser efetuada poço a poço, a menos que se tenham caracterizado *a priori* os diferentes óleos da região de estudo.

Os valores estimados para a SOR neste trabalho obviamente não são suficientes para uma avaliação precisa da quantidade de óleo naquele reservatório. Para tanto seria necessária uma amostragem mais sistemática, no tempo e no espaço, do que a possível de ter sido executada. Também seria necessário pesquisar alterações no comportamento do radônio ao sofrer a despressurização quando amostrado em um reservatório sob altas pressões e poder comparar seus teores com o de águas vizinhas não contactadas pelo óleo (para se obter o valor de $A_e^{S>0}$ na Equação 5.13).

No entanto os resultados indicam a viabilidade experimental do método do traçador de partição natural, o ^{222}Rn , para a quantificação da SOR.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-AZMI, D. et al. A simple bubbling system for measuring radon (^{222}Rn) gas concentrations in water samples based on the high solubility of radon in olive oil. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 71, p. 175-186, 2004.
2. AL-KAZWINI, A.T.; HASAN, M.A. Radon concentration in Jordanian drinking water and hot springs. **Journal of Radiological Protection**. v. 23, p.439-448, 2003.
3. ALMEIDA, R.M.R.; LAURIA, D.C.; FERREIRA, A.C. ; SRACEK, O. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in região dos lagos, Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 73, n.3, p. 323-334, 2004.
4. AMRANI, D.; CHEROUATI, D. E. ; CHERCHALI, E. H. Groundwater radon measurements in Algeria. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 51, n. 2, p. 173-180, 2000.
5. BACKSTROM, K.; DANIELSSON, L.G.; NORD, L.; Dispersion in phase separators for flow-injection extraction systems. **Analytica Chimica Acta**. v. 187, p. 255-269, 1986.
6. BAPTISTA, P.C.S.; ARAÚJO, A.N.; NTENEGRO, M.C.B.S.M. Determinação potenciométrica em fluxo de cloreto de cetilpiridínio em desinfetantes bucais. **Química Nova**. v. 26, n.4, p. 475-478, 2003.
7. BELLONI, P. et al. Optimization and comparison of three different methods for the determination of Rn-222 in water. **The Science of the Total Environment**. v. 173/174, p. 61-67, 1995.
8. BJORNSTAD, T.; MAGGIO, G.E. **Radiotracer technology as applied to interwell communication in oil fields**. Vienna: IAEA, 2000. 29 p. (Manuscript)

9. BLEVIS, I. et al. Measurement of ^{222}Rn dissolved in water at the Sudbury Neutrino Observatory. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. 517, p. 139-153, 2004.
10. BONOTTO, D. M. Doses from ^{222}Rn , ^{226}Ra , and ^{228}Ra in groundwater from Guarani aquifer, South America. . **Journal of environmental Radioactivity**. v. 76, n. 3, p. 319-335, 2004.
11. BONOTTO, D. M. **Radioatividade nas águas: da Inglaterra ao Guarani**. São Paulo: UNESP, 2004. 251 p.
12. BONOTTO, D.M., CAPRIOGLIO, L. Radon in Groundwaters from Guarany Aquifer, South America: Environmental and Exploration Implications. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 57, p. 931-940, 2002.
13. BURNETT, B.; TAYLOR N.; CORBETT, R.; Improvements in the Measurement of Rn^{222} in natural waters environmental radioactivity measurement facility, department of oceanography, Florida State University, Tallahassee.
14. CÂMARA, R.J.B. **Campos maduros e campos marginais – definições para efeitos regulatórios**. 2004. 115f. Dissertação (Mestrado em regulação da indústria e energia). Universidade de Salvador, 2004.
15. CHAU, N.D.; CHRUSCIEL, E.; PROKOLSKI, L. Factors controlling measurements of radon mass exhalation rate. **Journal of environmental radioactivity**. v. 82, p. 363-369, 2005.
16. CHO, J.S. *et al.* Radon concentrations in groundwater in Busan measured with a liquid scintillation counter method. **Journal of environmental radioactivity**. v. 75, n.1, p. 105-112, 2004.
17. CHOUBEY, V.M.; Bartarya, S.K.; Ramola, R.C. Radon in groundwater of eastern Doon valley, v Outer Himalaya. **Radiation Measurements**. v. 36, p. 401-405, 2003.
18. COELHO, A.C.D. **Análise de testes em reservatórios com variação vertical de permeabilidade**. 1991. 110 f. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de petróleo) Universidade de Campinas, Campinas, 1991. Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br/teses/mestrado/ano91>> Acesso em 8 jun. 2004.

19. COLEMAN, R.L.; **A metod for concurrent and continuous measurement of Rn-222 na Rn-220 using scintillation cells.** Tennessee: *OAK Ridge National Laboratory*, 2002. (ORNL/TM-2002/37)
20. COSTA, A.B.; **Radioatividade alfa e radiocarbono em águas subterrâneas no estado da Bahia.** 2001. 91f. Dissertação (Mestrado em geofísica) Universidade Federal da Bahia, Salvador-Ba. 2001, disponível em: <http://www.cpgg.ufba.br/~pgeof/resumos/pdf/m158a.pdf> . Acesso em: 04/11/2004
21. D’ALESSANDRO, W.; VITA, F. Groundwater radon measurements in the Mt. Etna area. **Journal of Environmental Radioactivity.** v. 65, p. 187-20, 2003.
22. DAVIS, B.M.; ISTOK, J.D.; SEMPRINI, L. **Development of radon-222 as a natural tracer for monitoring the remediation of NAPL in subsurface.** Covalis: V.S.Department of energy; Environmental management science program, [2003?].121p.
23. DAVIS, B.M.; ISTOK, J.D.; SEMPRINI, L. Push-pull partitioning tracer testes using radon-222 to quantify non-aqueous phase liquid contamination. **Journal of Contaminant Hydrology.** v.58, p.129-146, 2002.
24. DEAN, J.C.J.; KOLKOWSKI, P. The development of a ^{222}Rn standard solution dispenser at NAPL. **Applied Radiation and Isotopes.** v. 61, p. 95-100, 2004.
25. DENBIGH, K. **The principles of chemical equilibrium.** Cambridge: University Press. 1971. 494 p.
26. DIAS, C.M. **Técnicas de integração reduzida para simulação de problemas não Lineares de Transporte pelo método de elementos finitos.** 2001. 129f. Tese (Doutorado em engenharia civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, R.J. 2001 Disponível em: http://www.coc.ufrj.br/teses/doutorado/estruturas/2001/teses/DIAS_CM_01_t_D_est.pdf> Acesso em: 08 jun.2004.
27. FACCHIN, I.; PASQUINI, C.; Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. **Química Nova.** v. 21, n.1, p. 60-68, 1998.

28. FALATE, R. et al. **Utilização de redes de período longo para a determinação de adulterantes na gasolina. Planejamento e otimização de processos de petróleo e gás natural.** Rio de Janeiro:ANP, 2002. 14 p.
29. FREYER, K. et al. Sampling and measurement of radon-222 in water. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 37, n. 3, p. 327-337, 1997.
30. GARCIA-VINDAS, J.R.; MONIN, M.M. Radon concentration measurements in the presence of water and its consequences for earth sciences studies. **Radiation Measurements**. v. 39, p. 319-322, 2005.
31. GEORGE, A.C. State-of-the-art instruments for measuring radon/thoron and their progeny in dwellings. **Health Physics**. v. 70, n. 4, p. 451-463, 1996.
32. GOBATO, E.A.A.F.; LANÇAS, F.M. Comparação entre injeção na coluna (“on-column”) e headspace dinâmico na determinação de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em amostras de água. **Química Nova**.v. 24, n. 2, p. 176-179, 2001.
33. HAMLAT, M.S.; KADI, H.; DJEFFAL, S.; BRAHIMI, H. Radon concentrations in Algerian oil and gas industry. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 58, n. 1, p. 125-130, 2003.
34. HAYAKAWA. et al. Rapid determination of oil in water using flow analysis and IR detection. **Analytical Sciences**. v.15, p. 803-805, 1999.
35. HOMMA, Y.; MURAKAMI, Y.; A New procedure for the determination of radium in water by extraction of radon and application of integral counting with a liquid scintillation counter. **Journal of applied radiation and isotopes**. v.32, p.291-294, 1981.
36. HUNKELER, D. et al. Rn²²² as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: Laboratory study and field observations. **Environmental Science Technological**. v. 31, p. 3180-3187, 1997.
37. JIRÁNEK, M.; HULKA, J. Applicability of various insulating materials for radon barriers. **The Science of the Total Environment**. v. 272, p. 79-84, 2001.

38. KAIHOLA, L. Radionuclide identification in liquid scintillation alpha-spectroscopy. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 243, n. 2, p. 313-317, 2000.
39. KAIPPER, B.I.A. **Influência do etanol na solubilidade de hidrocarbonetos aromáticos em aquíferos contaminados por óleo diesel**. 2003. 199f. Tese (Doutorado em química analítica). Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/curso/monografias/novas/TESE_Doutorado_FINAL_BeatrizKaipper.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2006.
40. KATZLBERGER, C.; WALLNER, G.; IRLWECK, K. Determination of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in natural drinking water. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 249, n. 1, p. 191-196, 2001.
41. KEY, R.M. Estimating the standard deviation for ^{222}Rn scintillation counting – a note concerning the paper by Sarmiento et al. **Earth and Planetary Science Letter**. v. 35, n. 1, p. 184-187, 1977.
42. KITTO, M.E.; KULHLAND, K.M.; DANSERREAU, R.E.; Direct comparison of three methods for the determination of radon in well water. **Health Physics** v. 70, n. 3, p. 358-362, 1996.
43. KOHLER, M. et al. Comparison of methods for the analysis of ^{226}Ra in water samples. **Applied Radiation of Isotopes**. v. 56, p. 387-392, 2002.
44. KUBÁN, V. Determination of octan-1-ol-water partition coefficients by flow-injection extraction without phase separation. **Analytica Chimica Acta**. v. 248, p. 493-499, 1991.
45. KUBÁN, V.; DANIELSSON, L-G.; INGMAN F. Comparison of segmentors for liquid-liquid extraction flow-injection analysis. **Talanta**. v. 37, n. 12, p.1169-1173, 1990.
46. KUNKA, A. et al. New YAP:Ce scintillation detection for determination of ^{222}Rn in water. **Radiation Measurements**. v. 38, p. 829-832, 2004.
47. LEÃO, M.R.C. **Aspectos da circulação da água no aquífero São Sebastião**. 2003. 72f. Dissertação (Mestrado em geofísica.) Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2003.

48. LENZEN, M.; NEUGEBAUER, H.J. A theoretical investigation in the Lucas cell. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. 368, p. 479-483, 1996.
49. LÓPEZ, M.G.; SANCHEZ, M.^a; ESCOBAR, V.G.; Application of ultra-low level liquid scintillation to the determination of ²²²Rn in groundwater. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 261, n.3. p. 631-663, 2004.
50. LUCAS, H.F. Improved low-level alpha-scintillation counter for radon. **Review of scientific Instruments**. v. 28, p. 680-683, 1957.
51. MACHAJ, B.; BARTAK, J. Fast measurement of radon concentration in water with Lucas cell. **Nukleonika**. v. 49, n.1, p. 29-31, 2004.
52. MAGGIO, et al. **Aplicaciones industriales de radiotrazadores y fuentes selladas de radiacion**. Buenos Aires: CNEA, 2000. 221 p. (Proyecto ARCAL, 43).
53. MANJÓN, G. et al. Determination of ²²⁶Ra and ²²⁴Ra in drinking water by liquid scintillation counting. **Applied Radiation of Isotopes**. v. 48, n. 4, p. 535-540, 1997.
54. MARAGHEH, M.G. et al Determination of ²²²Rn in Iranian mineral waters using liquid scintillation alpha-spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 252, n. 2, p. 349-351, 2002.
55. MARQUES, F.L.N. Os primórdios da radioquímica. **Ciência Hoje**. v. 31, n.184, 2002.
56. MARTINS, P.F.F. **Desenvolvimento de traçadores ativáveis para aplicação em recuperação secundária de reservatórios de petróleo**. 2005. 104f. Dissertação (Mestrado em Ciência e tecnologia das radiações, minerais e materiais). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2005.
57. MATTA, L.E.S.C. **Aspectos radiológicos ocupacionais relacionados à presença de Radionuclídeos naturais em estações de extração e produção de petróleo**. 2001. 125 f. Tese (Doutorado em ciências engenharia nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, R.J., 2001. Disponível em: <http://www.ird.gov.br/docs/tese_matta.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2005

58. MEDEIROS, M. A., **Software QuipTabela**, v.4.01, 2004. Disponível em:
<http://www.quiprocura.net/elementos/elementos/index.htm> Acesso em 17/01/2006.
59. MIRANDA, C.E.S., et al.. Flow injection analysis : capillary electrophoresis hyphenated systems (FIA-CE) challenges, applications and perspectives. **Química Nova**. v.25, n.3 , p.412-419.2002 (online)
60. MUHLEN, C.V.; LANÇAS, F.M. Cromatografia unificada. **Química Nova**. v. 27, n.5, p.747-753, 2004.
61. NELSON, P.; RACHIELLE, R.; SMITH, A. Transport of radon in flowing boreholes at stripa Sweden. **Geophysics Research**.v.88, n.B3 p. 2395-2405, 1983.
62. NEZNAL, M. et al. Short-term temporal variations of soil gas radon concentration and comparison of measurement techniques. **Radiation Protetion Dosimetry**. v. 108, p. 55-63, 2004.
63. NOGUEIRA, L.J. et al. Lipofilia, Coeficiente de Partição (log P), e Química Medicinal: Histórico, Definições, Técnicas de Medição e Relevância. **Química Nova**. 2006. *Submetido*.
64. OLIVEIRA, J. et al. Reconnaissance of submarine groundwater discharge at Ubatuba coast, Brazil, using ^{222}Rn as a natural tracer. **Journal Environmental. Radioactivity**, v. 69, n. 1-2, p. 37-52, 2001.
65. OLIVEIRA, R. E. R. Doses populacionais de radiação ionizante na cidade de São Paulo: Medidas de dose gama a céu aberto. 2001 71 f Dissertação. (Mestrado em ciencias.)– Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001 < http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-11092001-141733/publico/Dissertacao_do_Enoch.pdf> . Acesso em: 23 mai. 2005.
66. ORTLZ-BOYER, F.; GARCÍA-MESA, J.A.; CASTRO, M.D.L. Phase discrimination in continuous liquid- liquid extration with diode array photometric determination. **Analytical Chemistry**. v. 66, p. 2794-2798, 1994.
67. OTWOMA, D.; MUSTPHA, A.O. Measurement of ^{222}Rn concentration in Kenyan groundwater. **Health Physics Society**. v. 74, n.1, p. 91-95. 1997.

68. PAIM, A.P.S., et al. Determinação espectrofotométrica de ácido ascórbico em fármacos empregando amostragem binária em fluxo. **Química Nova**. v. 21,n. 1 p. 47-50, 1998.
69. PALGROSSI, F.S.; Desenvolvimento e avaliação de sistema envolvendo interface de análise por injeção em fluxo com eletroforese capilar. 2002.132 f Dissertação(mestrado em química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002
70. PEREIRA, A.S. NETO, F.R.A. Estado da arte da cromatografia gasosa de alta resolução e alta temperatura. **Química Nova**. v. 23, n.3, p. 370-379, 2000.
71. PLASTINO, W.; DE FELICE, P.; NOTARISTEFANI, F. Radon gamma-ray spectrometry with YAP:Ce scintillator. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. 486, p. 149-149, 2002.
72. PURKL, S.; EISENHAUER, A. Determination of radium isotopes and ^{222}Rn in a groundwater affected coastal area of the baltic sea and the underlying sub-sea floor aquifer. **Marine Chemistry**. v. 87, p.137-149, 2004.
73. PURKL, S.; EISENHAUER, A. Determination of radium isotopes na ^{222}Rn in a groundwater affected coastal area of the Baltic Sea and the underlying sub-sea floor aquifer. **Marine Chemistry**. v. 87, p. 137-149, 2004.
74. PYLON Instruction, 1989. **Instruction manual for using Pylon ® Model 110A and 300A Lucas cell with the Pylon AB-5**. Pylon Electronic Company, Canada.
75. QUINDOS-PONCELA, L.S. *et.al* An improved scintillation cell for radon meaurments. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**. v. 512, p. 606-609, 2003.
76. REBELO, A.M.A.; BITTENCOUT, A.V.L.; MANTOVANI, L.E.; Modelos de exalação de radônio em paisagens tropicais úmidas sobre granito. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 52, p. 61-76, 2003.
77. REIS, B. F.; MARTELLI, P.B.; ROCHA, F.R.P. Experimentos didáticos utilizando sistema de análise por injeção de fluxo. **Química Nova**. v. 23, n. 1, p. 119-123, 2000.

78. SAMPA, M.H.O. **Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para determinação da radioatividade natural em águas.** 1978. 151f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1978.
79. SARMIENTO, J.L.; HAMMOND, D.I.; BROECKER, W.S. The calculation of the statistical counting error for ^{222}Rn scintillation counting. **Earth and Planetary Science Letter.** v. 31, n. 2, p. 351-356, 1976.
80. SCHONHOFER, F.; Measurement of ^{226}Ra on water and ^{222}Rn in water and air by scintillation counting. **Radiation Protection Dosimetry.** v. 45, n. 1/4, p. 123-125, 1992.
81. SEMPRINI L, HOPKINS O.S, TASKER BR. Laboratory, field and modeling studies of radon-222 as a natural tracer for monitoring NAPL contamination. **Transport in Porous Media.** v.38, p. 223-240, 2000.
82. SHIZUMA, K. et al. A method for measuring accurate radon concentration in water by means of α/γ spectrometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.** v. 410, p. 309-313, 1997.
83. SURBECK, H. A radon-in-water monitor bases on fast gas transfer membranes. **Environmental Radioactivity Survey.** October , p. 16-19, 1996.
84. SVERDRUP, H. U., JOHNSON, M. W., FLEMING, R. H. **The oceans: their physics, chemistry and general biology.** Englewood Cliffs: Prentice-Hall , 1970. 1087p.
85. TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova.** v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.
86. TRANCHSE, F. et al. Measurement of residence time distribution in microfluidic systems. **Chemical Engineering Science.** v. 60, p. 5729-5737, 2005.
87. TURTIAINEN, T.; SALONEN, L.; MYLLYMAKI, P.; Radon removal from different types of groundwater applying granular activated carbon filtration. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.** v. 243, n. 2. p. 423-432, 2000.

88. VILLALBA, L. et al *Radon concentration in ground and drinking water in the state of Chihuahua, Mexico*. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 80, p. 139-151, 2005.
89. ZEMEL, B. **Tracers in the oil field**. New York: Elsevier Science, 1995. 487 p.

ANEXOS

CÁLCULO DE ATIVIDADE DE RADÔNIO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

MEMÓRIA DE CÁLCULO

A atividade de ^{222}Rn foi avaliada considerando o volume de água amostrado, fatores de correção empíricos, taxa de contagem de *background*, volume da célula de Lucas, eficiência de degasagem e o tempo de decaimento (tempo entre a coleta de amostra e contagem). Para conversão das taxas de contagens obtidas, em todos os testes realizados, em atividade específica de radônio na amostra, emprega-se o procedimento padrão baseado no protocolo de medida de ^{222}Rn em água (Pylon, 1989) conforme mostrado adiante.

Na discussão seguir são usadas as seguintes notações:

A_{Rn} = Atividade específica do radônio na amostra de água.

K_c = Fator de correção para o decaimento transcorrido entre o intervalo de contagem.

K_e = Fator de correção para o decaimento transcorrido entre a coleta da amostra e início da contagem.

\bullet_1 = Taxa de contagem líquida ($\bullet_1 = \bullet_B - \bullet_{Bg}$)⁽¹⁾ [cpm]

\hat{C} = Eficiência da célula (fração decimal) conforme mostrado na Tabela 1.

ϵ_d = Eficiência do processo de degasagem (fração decimal);

V_a = Volume amostrado (0,190 mL)

Bq = *Bequerel* [1/s]

PCi = *pioCurie* [2,22 dpm]

O fator 3 no denominador corresponde ao número de partículas α emitidas pela desintegração do ^{222}Rn , e o fator 60 é usado para converter a taxa de contagens de (cpm) para (dps); o que corresponde à atividade em pCi (pico Curie).

Tabela 10.1 – Especificações da célula de Lucas ⁽²⁾

Modelo da célula de Lucas	Volume interno (mL)	Eficiência (%)
300A	0,270	0,76

¹ $\bullet_B - \bullet_{Bg}$; onde: (\bullet_B = contagem bruta \bullet_{Bg} = contagem de *background* típica)

² Certificado de calibração de células de Lucas – Anexo 3

Atividade do radônio na célula de Lucas em Bq é:

$$A_{Rn} = \frac{\dot{C}l}{3.60.\varepsilon} [Bq] \quad \text{Eq. (10.1)}$$

Para Atividade em picoCurie [pCi]

$$A_{Rn} = \frac{\dot{C}l}{3.2,22.\varepsilon} [pCi] \quad \text{Eq. (10.2)}$$

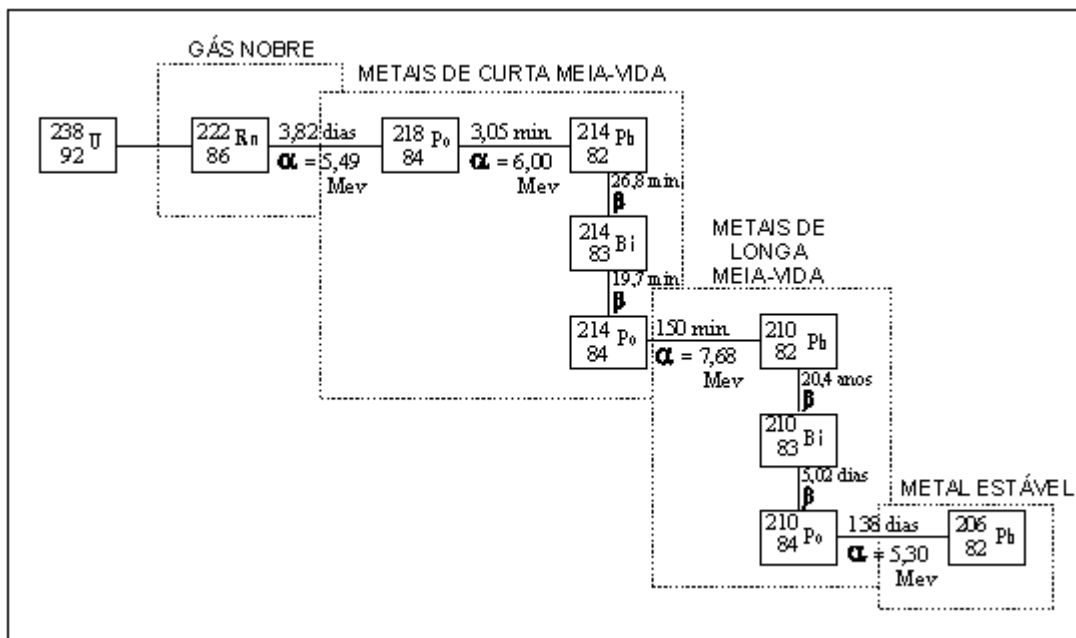
Levando em consideração o volume da célula e de posse da equação 10.2 é possível obter a atividade do radônio na célula, em pCi/L de acordo com seguinte relação:

$$A_{Rn} = \frac{\dot{C}l}{3.2,22.\varepsilon.V_{cel}} [pCi] \quad \text{Eq. (10.3)}$$

Para correção da atividade do radônio na célula deve-se levar em consideração a eficiência de degasagem (ε_d) e fatores de correção de radônio devidas aos decaimentos no tempo de espera (K_e) e durante o tempo total de contagem (K_c). Assim a atividade específica do ^{222}Rn em cada amostra é calculada por:

$$A_{Rn} = \frac{K_c C_l}{3x60.\varepsilon.\varepsilon_d V_a K_e} (Bq / L) \quad \text{Eq. (10.4)}$$

SÉRIE DE DECAIMENTO DO ^{238}U



CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO DAS CÉLULAS DE LUCAS