

MEDIDAS DE SALINIDADE DE FLUIDOS USANDO TÉCNICAS NUCLEARES E MODELAGEM POR MONTE CARLO

Caroline Mattos Barbosa

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

Orientadores Inayá Corrêa Barbosa Lima
César Marques Salgado

Rio de Janeiro

Julho de 2021

MEDIDAS DE SALINIDADE DE FLUIDOS USANDO TÉCNICAS NUCLEARES E
MODELAGEM POR MONTE CARLO

Caroline Mattos Barbosa

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

Orientadores: Inayá Corrêa Barbosa Lima

César Marques Salgado

Aprovada por: Prof^a Inayá Corrêa Barbosa Lima

Dr. César Marques Salgado

Prof. Ademir Xavier da Silva

Dr. Cláudio Marcio do Nascimento Abreu Pereira

Dr. Wilson Freitas Rebello da Silva Junior

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JULHO DE 2021

Barbosa, Caroline Mattos

Medidas de Salinidade de Fluidos Usando Técnicas Nucleares e Modelagem por Monte Carlo / Caroline Mattos Barbosa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021

X, 58 p.: il.; 29,7cm

Orientadores: Inayá Corrêa Barbosa Lima

César Marques Salgado

Tese (Doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Nuclear, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 54-58

1. Salinidade. 2. Técnicas Nucleares. 3. Radiação gama. 4. MCNPX. I. Lima, Inayá Corrêa Barbosa *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus, pois nada acontece sem a Sua permissão.

Ao Programa de Engenharia Nuclear, pela oportunidade de crescimento como pesquisadora.

Ao Laboratório de Medidas Nucleares da DIRA do Instituto de Engenharia Nuclear, onde foram feitos os experimentos da segunda etapa de estudos.

Ao CNPq pelo financiamento durante o doutorado, cujo auxílio foi essencial para o desenvolvimento desta tese, assim como a participação em congressos.

Ao meu primeiro orientador acadêmico, Delson Braz, por todo apoio, conversas descontraídas, discussões técnicas e amizade. A minha orientadora Inayá Corrêa Barbosa Lima, por ter me acolhido no momento de difícil perda para todos nós, e que, em tempo hábil, me auxiliou, apoiou e orientou na etapa final do doutorado. Para meu orientador de longa data, César Marques Salgado, fica a gratidão pela confiança e amizade, pela caminhada que se iniciou no mestrado, pelos puxões de orelha e muitas discussões técnicas.

A minha amiga Hericka Kenup, pela sua amizade desde o mestrado, sempre me apoiando e aconselhando, e uma colaboradora essencial na parte experimental da tese e amiga para toda a vida. Aos amigos que o doutorado trouxe, em especial Rogério Ferreira da Costa e Raphael Francisco Gomes dos Santos, meus cúmplices, companheiros de jornada, surtos e café da manhã. Aos amigos do LAASC Leandro Barbosa, José “Dr. Zé” Lopes Marques, Mirta, Alessander e Alessandro, pelos papos descontraídos, auxílio nas medidas e apoio. A vizinha de gabinete, Maria Vitória Aguiar, pelas conversas descontraídas, lanches da tarde e amizade. Ao meu “BFF” desde o mestrado, Sérgio Dias Costa, grande amigo que muitas vezes foi meu psicólogo, em ajudando a não deixar a “peteca cair” nas dificuldades. As amigas que o IEN me deu, em especial Marcilene do Carmo, Érica Lima, Eddie Puertas, Roos Sophia Dam, Bianca Lamarca, Tâmara Pórfiro, Éder Fernando e William Salgado.

A minha família, pela paciência e por entender as ausências.

Ao meu melhor amigo, companheiro e amor, Cesar Raitz Junior, obrigada por tudo!

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

MEDIDAS DE SALINIDADE DE FLUIDOS USANDO TÉCNICAS NUCLEARES E MODELAGEM POR MONTE CARLO

Caroline Mattos Barbosa

Julho/2021

Orientadores: Inayá Corrêa Barbosa Lima

César Marques Salgado

Programa: Engenharia Nuclear

Neste trabalho é apresentada uma metodologia desenvolvida para identificação da concentração de sais em fluidos usados na produção *offshore*. A metodologia proposta utiliza técnica nuclear através da detecção de radiação gama para cálculo do coeficiente de atenuação linear e mássico de amostras de água salinizada. Uma modelagem desenvolvida no MCNPX baseada em uma configuração experimental feita no Laboratório de Análises Ambientais e Simulação Computacional do Programa de Engenharia Nuclear da COPPE/UFRJ, para o primeiro estudo. No segundo estudo foi a etapa experimental foi feita no Laboratório de Medidas Nucleares da Divisão de Radiofármacos do Instituto de Engenharia Nuclear, com geometria otimizada. As amostras de solução salina para o primeiro estudo são compostas de água deionizada e cloreto de sódio P.A., e as concentrações de sais foram de 2%, 4%, 6%, 8% e 10%. Para o segundo estudo, amostras de solução salina foram preparadas de acordo com uma referência padrão de água do mar artificial e foram tituladas usando o método de Fajans. Os resultados obtidos por meio de simulação e experimentalmente para a radiação gama apontam que a técnica é capaz de identificar a variação em águas com diferentes concentrações de sais, com valores de densidades próximos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

FLUID SALINITY MEASURES USING NUCLEAR TECHNIQUES AND MODELING BY MONTE CARLO

Caroline Mattos Barbosa

July/2021

Advisors: Inayá Corrêa Barbosa Lima

César Marques Salgado

Department: Nuclear Engineering

In this work, a methodology developed to identify the concentration of salts in fluids used in offshore production is created. The proposed methodology uses a nuclear technique through the detection of gamma radiation to calculate the linear and mass attenuation coefficient of saline water. A model developed at MCNPX based on an experimental setup made at the Environmental Analysis and Computer Simulation Laboratory of the Nuclear Engineering Program at COPPE / UFRJ, for the first study. In the second study, an experimental stage was carried out in the Laboratory of Nuclear Measurements of the Division of Radiopharmaceuticals of the Institute of Nuclear Engineering, with optimized geometry. As the saline solution for the first study, they are composed of deionized water and P.A. sodium chloride, and as the salt solutions they were 2%, 4%, 6%, 8% and 10%. For the second study, saline solutions were prepared according to an artificial seawater reference standard and were titrated using the Fajans method. The results obtained through simulation and experimentally for gamma radiation indicate that the technique can identify variation in waters with different salts, with similar density values.

Sumário

CAPÍTULO 1 - Introdução.....	1
1.1 Considerações gerais.....	1
1.2 Revisão bibliográfica	4
1.2.1 Técnicas convencionais para medidas de salinidade.....	4
1.2.2 Técnicas nucleares aplicadas na indústria de petróleo e em análises no mar ..	6
1.3 Objetivo	9
1.4 Etapas.....	9
CAPÍTULO 2 – Fundamentação teórica	10
2.1 O objeto de estudo: a água dos oceanos e salinidade	10
2.2 Titulação	15
2.3 Interação da Radiação Eletromagnética com a matéria	16
2.3.1 Efeito Fotoelétrico.....	16
2.3.2 Efeito Compton	17
2.3.3 Coeficientes de Atenuação	18
2.3.4 A radiação gama.....	19
2.4 Detecção.....	21
2.5 MCNP-X.....	23
2.5.1. Base de dados do NIST, o XCOM	24
CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos	25
3.1. Estudo com amostras contendo 1 tipo de sal	25
3.1.1. Preparo das Amostras para 1 tipo de sal	25
3.1.2. Sistema de análise para o estudo contendo 1 tipo de sal (NaCl).....	28
3.1.3. Modelagem para estudo contendo 1 tipo de sal (NaCl)	29
3.2 Estudo com água salinizada com 2 tipos de sais (NaCl e KBr).....	30
3.2.1 Preparo das amostras de água contendo 2 tipos de sais	31
3.2.2 Titulação das amostras	32
3.2.3 Sistema de análise para o estudo contendo 2 tipos de sais (NaCl e KBr).....	33
3.3 Modelagem para estudo contendo 2 tipos de sais (NaCl e KBr)	34
3.4 Modelagem da Água do Mar Artificial.....	35
3.5 Estudo de Geometria usando o MCNP-X.....	35
CAPÍTULO 4 – Resultados e Discussões	38
4.1 Resultados experimentais e simulados para 1 tipo de sal	38

4.1.1 Resultados experimentais para 1 tipo de sal (NaCl)	38
4.1.2 Resultados da simulação para 1 tipo de sal (NaCl)	39
4.2 Resultados experimentais e simulados para 2 tipos de sais	40
4.2.1 Titulação e cálculo da densidade	40
4.2.2 Resultados experimentais para 2 tipos de sais (NaCl e KBr)	42
4.2.3 Resultados da simulação para 2 tipos de sais (NaCl e KBr)	45
4.3 Resultado para a modelagem da Água do Mar Artificial	46
4.4 Resultados da simulação para o estudo de geometria	47
4.4.1 Resultados para a simulação contendo colimadores de Pb na fonte e no detector	47
4.4.2 Resultados para a simulação contendo colimador virtual na fonte e colimador de Pb no detector	49
CAPÍTULO 5 - Conclusões	51
Trabalhos Futuros	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

Lista de Figuras

Figura 1: Representação do efeito fotoelétrico.....	17
Figura 2: Representação do efeito Compton	18
Figura 3: Representação de um sistema de detecção simples	18
Figura 4: Representação de uma fotomultiplicadora com cristal de $NaI(Tl)$ adaptada de TAUHATA <i>et al.</i> (2014).	22
Figura 5: Balança de precisão.....	26
Figura 6: Amostra no agitador magnético	27
Figura 7: Sistema de Detecção do LAASC	28
Figura 8: Esquema interno do detector do LAASC.....	29
Figura 9: Modelagem do sistema de detecção desenvolvido no MCNPX	30
Figura 10: Sistema de Aquisição de dados do LMN	33
Figura 11: Esquemático da simulação para dois tipos de sais.....	34
Figura 12: Esquemático do estudo de geometria com colimadores de chumbo.....	36
Figura 13: Região da área da curva de contagem integrada para os valores de I e I_0 para a primeira medida de cada amostra.	43

Lista de Tabelas

Tabela 1: Teores típicos de íons em salmouras de campo de petróleo e água do mar	3
Tabela 2: Estimativa de S_A na água do mar a partir de estudos de composição dos componentes principais da água do mar (Adaptado de MILLERO, 2013)	11
Tabela 3: Composição da água do mar com salinidade de 35 ($S=35$) e temperatura de 25°C	14
Tabela 4: Quantidade de sais dissolvidos na solução aquosa	26
Tabela 5: Densidade das soluções com variação de concentração em percentual contendo NaCl	27
Tabela 6: Atividade das Fontes	29
Tabela 7: Quantidade de sais dissolvidos na água do mar artificial (MILLERO, 2013)	31
Tabela 8 : Cálculo da quantidade de sais para as amostras	32
Tabela 9: Materiais do <i>Compendium</i> usados como amostra no estudo de geometria	37
Tabela 10: Resultados experimentais e comparação com o XCOM para a energia de 59,54 keV	38
Tabela 11: Resultados experimentais e comparação com o XCOM para a energia de 81 keV	39
Tabela 12: Resultados da simulação para um tipo de sal usando a fonte de ^{241}Am	40
Tabela 13: Resultados da simulação para um tipo de sal usando a fonte de ^{133}Ba	40
Tabela 14 : Ajustes das massas e concentrações para o NaCl	41
Tabela 15: Ajustes das massas e concentrações para o KBr	41
Tabela 16: Densidade das soluções para 2 sais	42
Tabela 17: Resultados experimentais do coeficiente de atenuação mássico para 2 sais	44
Tabela 18: Comparação dos valores experimentais com o XCOM	45
Tabela 19: Resultados simulados e cálculo do coeficiente de atenuação mássico para 2 sais	45
Tabela 20: Comparação dos valores simulados com o XCOM	46
Tabela 21: Resultado da modelagem da água do mar artificial	46
Tabela 22: Coeficiente de Atenuação Mássico para o elemento Al usando colimadores de Pb	47
Tabela 23: Coeficiente de Atenuação Mássico para o composto água usando colimadores de Pb	48
Tabela 24: Coeficiente de Atenuação Mássico para a mistura de água com sal usando colimadores de Pb	49
Tabela 25: Coeficiente de Atenuação Mássico para o elemento Al usando colimação virtual na fonte	49
Tabela 26: Coeficiente de Atenuação Mássico para o composto água usando colimação virtual na fonte	50
Tabela 27: Coeficiente de Atenuação Mássico para a mistura água com sal usando colimação virtual na fonte	50

CAPÍTULO 1 -

Introdução

1.1 Considerações gerais

Essencial para todas as formas de vida no planeta, a água é um recurso natural de grande importância. Ela forma cerca de 70% da massa corporal humana e seu uso vai além da formação do organismo (MMA/MEC/IDEC, 2005). O uso da água em diversas áreas, tais como agricultura, agropecuária, indústrias de diversos segmentos, geração de energia, turismo, navegação, entre outros; ressalta sua magnitude e a importância do seu uso consciente. Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA), de toda água existente no planeta, a maior parcela, 97,5%, encontra-se nos oceanos, é salgada e seu uso não é adequado ao consumo direto, além de não servir para irrigação.

Dos menos de 3% de água doce disponível do mundo, a maior fração encontra-se nas geleiras, restando apenas uma pequena parte acessível para o consumo humano e dos demais seres que dela dependem para sua sobrevivência. Ainda que a água doce seja de grande importância para os humanos, a água salgada também possui sua parcela de importância, visto que foi através dos grandes mares e oceanos que o homem desbravou os continentes com o uso das navegações.

A origem da água dos oceanos ainda gera discussões no meio acadêmico e a hipótese que mais se destaca é que a maioria veio da desgaseificação do interior do planeta durante os primeiros estágios da formação da Terra, porém outras fontes potenciais que ainda podem fornecer água, como: processos radiogênicos dentro do manto da Terra seguidos por emissão vulcânica e vaporização de pequenos cometas ou asteroides ricos em água à medida que entram na atmosfera superior.

O transporte da água livre na superfície da Terra é feito entre a terra, a atmosfera, o oceano e o manto por meio de um ciclo hidrológico global. Do ponto de vista do oceano, a água é fornecida por precipitação direta, escoamento de rios, infiltração de água subterrânea e desgaseificação do manto. A água dos oceanos evapora sendo removida e uma pequena parcela é enterrada como parte dos sedimentos que se acumulam no fundo do mar. Parte dessa água enterrada é subdividida no manto, onde pode ser devolvida à atmosfera por vários meios geológicos, incluindo vulcanismo em galerias subterrâneas e

intemperismo terrestre. Cerca de 90% da água que evapora do oceano é devolvida na forma de chuva e o resto é transportado por terra, onde chove nos continentes. O escoamento do rio e as infiltrações de água subterrânea carregam esses 10% que faltam de volta para o mar (LIBES, 2009).

A água do mar pode ser usada em campos petrolíferos offshore, sendo injetada no poço para manter a pressurização do reservatório. No início da produção de uma jazida, não é necessário injetar fluidos para manter a pressão, pois ela ocorre naturalmente, e é chamada de “recuperação primária”. Após a despressurização do poço devido à exaustão de sua energia natural, o reservatório ainda mantém uma grande quantidade de hidrocarbonetos, o que justifica o uso de uma técnica de recuperação adicional (THOMAS, 2001).

A injeção de fluidos (água ou gás) mantém a pressão do reservatório, que é necessária para a manutenção da produção, além de deslocar o petróleo para os poços produtores. Pela sua abundância, é comum o uso da água e sua injeção no poço pode aumentar a recuperação do óleo entre 15 e 20%. Esta etapa é chamada de “recuperação secundária” (PESSOA, 2009). O uso de água de baixa salinidade na injeção melhora a recuperação do óleo, principalmente quando o tipo de água usado é a conata, devido a influência de sua composição na taxa de recuperação de óleo devido aos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e Na^+ na mobilização de óleo em diferentes rochas de arenito (SHEHATA *et al.*, 2014). O interesse em utilizar água de baixa salinidade é grande, porém, água com concentrações de sais maiores, como salmouras, também são usadas. Estas salmouras contêm partículas finas em suspensão, chamadas de *Total Dissolved Solids* (TDS), com possibilidade de ocorrer deposição, ocasionando a redução de injetividade dos poços (CIVAN, 2015).

Além do uso da água na etapa de recuperação secundária, a água do mar possui outras atribuições. Como trata-se de água com concentrações de sais, sua salinidade é relevante para o controle sobre a resistividade da água, que é um dos parâmetros para o cálculo das reservas de petróleo, que é importante na decisão de investir ou não na extração de um poço (ARCHER & WALL, 2012).

É importante também fazer o controle da qualidade da água, para identificar possíveis contaminações no poço, que podem causar danos ao óleo, causando prejuízos na sua produção (SEEWALD, 2003).

A água de formação presente nos poços de petróleo pode ser do tipo conata, oceânica, meteórica, subterrânea ou magmática. Devido as suas diferentes origens, a concentração de sais dissolvidos na água do mar pode variar significativamente. Como

sua composição é complexa, pode ser dividida em parte sólida (materiais particulados orgânicos e inorgânicos), parte gasosa (conservativa e não-conservativa), e solutos dissolvidos (orgânicos e inorgânicos) (MILLERO, 2013).

A água de produção pode ser uma mistura de água de formação e água do mar injetada, e a água do mar tem diferentes composições, como é mostrada na Tabela 1. Com o reuso da água produzida, a água pode se tornar hipersalina, prejudicando o processo de recuperação do óleo (TELES, 2010).

Além disso, a composição da água de formação pode mudar de um poço para outro. Devido a isso, a salinidade e composição da água produzida pode mudar à medida que se começa a produzir novas partes de um reservatório ou quando a água do mar injetada passa para um poço de produção. Então, a mudança na salinidade, que pode ocorrer em horas, é, portanto, uma indicação de mudança nas condições de produção (HOLSTAD *et al.*, 2005).

Tabela 1: Teores típicos de íons em salmouras de campo de petróleo e água do mar (Wright *et al* 1994, Barlow 2003)

Íons		Água de Formação (mg l ⁻¹)	Água do Mar (mg l ⁻¹)
Sódio	Na ⁺	30730	10500
Potássio	K ⁺	710	390
Magnésio	Mg ²⁺	470	1350
Cloro	Cl ⁻	59640	19000
Cálcio	Ca ²⁺	5300	410
Bário	Ba ²⁺	420	<1
Estrôncio	Sr ²⁺	840	8
Sulfato	SO ₄ ⁻	4	2700

A injeção de água com baixa salinidade, quando comparada com a salinidade da água de formação pode resultar em maior recuperação de óleo. A combinação de água com baixa salinidade com técnicas tradicionais de recuperação avançada de óleo pode trazer benefícios, tornando o processo de recuperação mais eficiente (JOHANNESSEN *et al.*, 2014).

No contexto de técnicas nucleares, é viável desenvolver metodologias que possam ser aplicadas em diferentes áreas, e principalmente para este trabalho, no setor offshore. As técnicas nucleares já são bem difundidas para resolver problemas envolvidos em diferentes etapas da produção de óleo, como medidas de fração de volume de fluxo em oleodutos (ABOUELWABA *et al.*, 1980; REBGETZ, 1991), medição de vazão multifásico (ROACH, 1994), densitometria gama para monitoração de processos (KHORSANDI *et al.*, 2011), entre outros.

Para este trabalho, é exposto uma metodologia alternativa para identificar o teor de salinidade na água usada como fluido em poços de petróleo. Esta metodologia utiliza técnicas nucleares que não interferem na produção, ou seja, técnicas não invasivas, cuja finalidade é otimizar a medição em tempo real. Suas aplicações diretas são: controle de qualidade da água produzida no poço, para avaliar possíveis contaminações no óleo; além do descarte sem contaminação do meio ambiente.

1.2 Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica está dividida em duas partes: técnicas convencionais para medidas de salinidade e em técnicas nucleares aplicadas na indústria de petróleo.

1.2.1 Técnicas convencionais para medidas de salinidade

O interesse em conhecer a composição da água do mar vem da necessidade dos oceanógrafos em compreender o oceano. Desde o final do século XIX, acredita-se que a composição da água do mar é quase constante, ou seja, conservadora, levando aos oceanógrafos a presumir que a água do mar consiste em apenas dois componentes: água pura e salinidade. Para tal suposição, são necessários três parâmetros para derivar o estado da água do mar: salinidade, temperatura e pressão. Esses três parâmetros são considerados relativamente fáceis de medir (GRASSHOF *et al.*, 1999).

Martin Knudsen e colaboradores propuseram utilizar a técnica de titulação do cloro com nitrato de prata através do método de Mohr, que depois foi chamado de método de titulação Mohr-Knudsen. Com o aperfeiçoamento da tecnologia, foram desenvolvidos na década de 1960 aparatos chamados salinômetros de bancada. Esses aparatos permitiam medir a condutividade elétrica de uma amostra da água do mar com uma alta precisão.

As razões de clorinidade e condutividade da água do mar padrão em temperaturas superiores a 10°C foram relacionadas por COX *et al* (1967). Após o consenso de organizações internacionais de Oceanografia, foi adotado o conceito de salinidade como proporcional a clorinidade, sendo a constante $S=35\text{‰}$, ou seja, 35 gramas de sais dissolvidos para 1 quilograma de água do mar (GRASSHOF *et al*, 1999).

As técnicas convencionais são a base para o desenvolvimento de novas tecnologias, que surgem conforme a necessidade de resolver novos problemas, seja de aplicação ambiental, industrial ou saúde. A seguir são apresentadas algumas aplicações de técnicas convencionais de medidas de salinidade.

WORDEN *et al*. (2003) investigou a água de formação de um campo petrolífero de formação de arenito do período Triássico Inferior com o objetivo de identificar a origem e heterogeneidade da água. O método de investigação utilizou dados de produção, geoquímica detalhada da água e dados de isótopos estáveis de O, S, e H. Os resultados mostraram que a salinidade foi derivada da dissolução do Triássico Inferior continental, pois a salinidade diminui do flanco até a crista, reduzindo a quantidade de Cl.

MOHAMED *et al*. (2006) determinou o teor de água e a salinidade de um poço produtor analisando sinais de pulso de transmissometria de tempo (TDT) capturados pela sonda de guia de ondas coplanar (CPW) desenvolvida usando a técnica de decomposição em autovalores (*eigendecomposition*).

TELES *et al*. (2010) realizou a caracterização isotópica de águas de formação hipersalinas cuja análise isotópica, juntamente com a medida do pH e condutividade de águas de formação foram feitas para determinar parâmetros que controlam a composição da água de poços livres de recuperação secundária. Foi usada a técnica de destilação criogênica, cujo resultados indicaram que o teor de sais totais dissolvidos na água de formação é superior à da água do mar.

JOHANNESSEN *et al*. (2014) elaborou um estudo que compara o efeito combinado de redução em condições de tensão interfacial (IFT) e baixa salinidade para o efeito de uma única redução em IFT na recuperação de óleo em núcleos de arenito Berea intermediário-molhado.

ZERMENO-MOTANTE *et al.* (2016) utilizaram o programa PHRRQC (pH Redox Equilibrium) para calcular os coeficientes de atividade que possibilitam a formação de precipitados, ou seja, sais de BaSO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , CaCO_3 , SrCO_3 e BaCO_3 em fraturamento hidráulico.

PAN *et al* (2018) desenvolveram um modelo para prever a fração de vazio e a fração de volume de gás em fluxo bifásico usando o método de atenuação de raios gama em condições de gás úmido de alta pressão. As previsões do modelo foram comparadas em relação a experimentos em um tubo horizontal. Foram utilizados como fluidos o nitrogênio e querosene, variando as frações de volume entre 92% e 100%. O modelo desenvolvido pode ser usado para explicar a relação entre os parâmetros de fluxo e ainda para prever o ângulo de medição ideal dos raios gama. A fração de vazio média da linha medida pelo método de atenuação de raios gama em um ângulo adequado predito pelo modelo é igual à fração de volume de gás para essas condições de gás úmido de alta pressão, com um erro relativo médio de 0,2%.

1.2.2 Técnicas nucleares aplicadas na indústria de petróleo e em análises no mar

As técnicas nucleares são técnicas não-intrusivas, o que as torna bastante vantajosas para a indústria offshore. Além de medir a concentração de salinidade de fluidos, que é o foco deste trabalho, também podem ser usadas em outras aplicações. Na revisão bibliográfica serão descritas algumas das aplicações conhecidas.

A metodologia desenvolvida por ABOUELWAFI *et al.* (1980) que determina *in situ* a fração de volume do fluxo de materiais em oleodutos de forma simples e precisa de determinar *in situ* as frações de volume em qualquer circunstância em oleodutos multifásicos.

REBGETZ (1991) determinou a fração de volume de óleo, água e gás em misturas obtidas em oleodutos usando a técnica de transmissão de raios gama para duas energias (*Dual Energy gamma-ray Transmission* - DUET). Os erros relativos foram menores que 5% usando as energias de 59,54 keV e 356 keV, incluindo o efeito causado pela concentração de NaCl na água, que varia entre 5,0% e 5,2% de salinidade. Os resultados

mostraram que a técnica DUET foi eficiente e abrangente para determinação online do fluxo de cada componente da mistura.

ROACH (1994) desenvolveu um medidor de vazão multifásico para determinar as taxas de fluxo de óleo, água e gás em tubulações baseado em dois medidores de transmissão de raios gama montados em um tubo contendo fluxo multifásico contendo óleo, água e gás. Os resultados mostraram que o medidor DUET consegue determinar a fração mássica de óleo no líquido e as frações volumétricas dos três componentes com boa precisão para a maioria das aplicações de fluxo multifásico.

ÅBRO *et al.* (1999) desenvolveu um método para determinar a fração de vazio em fluxos multifásicos em oleodutos usando fonte de radiação gama de baixa energia (^{241}Am), com a vantagem de ser em tamanho reduzido, melhorando as condições de blindagem, além de detectores compactos e menor dependência do regime de escoamento.

KHORSANDI *et al.* (2011) desenvolveu um protótipo baseado na densitometria de raios gama para monitoração de processos na produção de petróleo. Os autores mediram os produtos de petróleo na linha de transmissão, e o método também pode ser usado para determinar a taxa do fluxo de massa combinado com a medição do volume de fluxo. Os resultados experimentais e da simulação tiveram boa concordância, e ainda, no resultado experimental foi possível distinguir os diferentes produtos de petróleo.

TSABARIS *et al.* (2012) usaram espectrometria gama para medir continuamente os radionuclídeos do ^{222}Rn (^{214}Pb e ^{214}Bi), do ^{220}Th (^{208}Tl), e ^{40}K em locais de descarga submarina subterrânea na Baía de Kalogria, SW Peloponeso (Grécia). Juntamente com o espectrômetro, foram instalados registradores de dados de condutividade-temperatura para medir a salinidade com o objetivo de investigar a qualidade da água, correlacionando os valores da salinidade com os dados dos radionuclídeos presentes na água subterrânea, bem como os dados de ^{40}K .

SALGADO *et al.* (2014) investigou a atenuação de raios gama em um sistema de predição de frações de volume para fluxos multifásicos considerando variações na salinidade da água usando o código MCNPX e Redes Neurais Artificiais. Foram feitas

diferentes combinações de água, óleo e gás e os resultados mostraram a possibilidade de usar redes neurais para prever as frações de volume independente da concentração de sal na água.

KHABAZ (2015) usou simulou no MCNP4C diferentes configurações dos instrumentos de medição de densidade que utilizam a detecção de raios gama por transmissão e espalhamento. Desenvolveu também uma configuração experimental para marcação dos resultados da simulação usando fonte gama de ^{22}Na , detector de cintilação de 4" de NaI(Tl) e um tubo de PVC de 16 cm de diâmetro com espessura de parede de 0,3 cm, e em outro por 1". Também usou um detector de CsI(Tl) e um tubo de PVC de 6 cm. Os resultados da simulação mostraram que em relação à maior inclinação de atenuação e taxa de contagem, a técnica baseada na transmissão é mais sensível à mudança de densidade do que a modalidade de espalhamento. Os resultados experimentais mostraram que em condições práticas, soluções salinas como $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e outros líquidos com densidade na mesma faixa podem ser distinguidos. um do outro com a precisão de $0,01 \text{ g/cm}^3$.

ROSHANI *et al.* (2015) usou o método baseado em transmissão e espalhamento de raios gama e redes neurais artificiais (RNA) para predição de frações de volume em fluxos multifásicos. A técnica é baseada no coeficiente de atenuação mássica de raios gama, que é sensível a mudanças de densidade, e a densidade é sensível às flutuações de temperatura e pressão. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o modelo usando RNA obteve boa concordância com os resultados experimentais.

HULT *et al.* (2019) usou a espectrometria gama para identificar parâmetros para obter os baixos limites de detecção de ^{228}Ra em amostras de plumas hidrotérmicas subterrâneas coletadas no sudeste do Oceano Pacífico com propósito de encontrar a geometria ideal com relação à eficiência de detecção e radiopureza.

SALGADO *et al.* (2020) apresentam uma metodologia usando densitometria gama através da modelagem computacional e validação experimental para identificar a região de interface formada no transporte de subprodutos de petróleo em polidutos. O sistema é composto por uma fonte de ^{137}Cs (661,7 keV) e para medir o feixe transmitido, foi utilizado um detector de iodeto de sódio ativado com tálio (NaI(Tl)). A validação

experimental foi feita em regime de fluxo estratificado, composto de água e óleo e a precisão do método foi de 1% na determinação da região de interface.

BYUN *et al.* (2020) implementou um sistema para monitoramento de radioatividade estacionário de longo prazo para identificar radionuclídeos gama emissores na água do mar, em tempo real, através de uma boia oceanográfica para a coleta de informações ambientais, como temperatura da água, salinidade e vazão da água.

ROSHANI *et al.* (2021) usou a técnica de atenuação gama com energia dupla para monitoração de fluido em polidutos, qualificando e quantificando simultaneamente quatro diferentes subprodutos do petróleo. Os radioisótopos usados foram ^{241}Am e ^{133}Ba , e o sistema de detecção composto de detector de NaI(Tl) para registrar as contagens. Os resultados obtidos foram usados para alimentar uma rede neural artificial capaz de fazer a identificação proposta.

1.3 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de medição de água salinizada artificial contendo diferentes concentrações de sais onde a técnica nuclear identifique a variação da densidade através do coeficiente de atenuação mássico. A metodologia utiliza a densitometria gama como técnica nuclear não-invasiva.

1.4 Etapas

São mostradas abaixo as etapas desenvolvidas:

- Preparar as amostras com um tipo de sal (NaCl) e dois tipos de sais (NaCl e KBr) variando as concentrações e medi-las experimentalmente
- Identificar diferentes concentrações de sais em solução aquosa através do coeficiente de atenuação mássico
- Desenvolver a modelagem no MCNPX baseado no experimento para validação
- Comparar os resultados do coeficiente de atenuação mássico experimentais e simulados com os valores de referência do XCOM.

CAPÍTULO 2

Fundamentação teórica

2.1 O objeto de estudo: a água dos oceanos e salinidade

Os estudos sobre a composição química da água do mar iniciaram no século XVII e no século seguinte, Alexander Marcet (1770 – 1822) sugeriu que a composição do sal marinho é quase constante. Ele analisou amostras de água de diferentes mares e concluiu que todas os tipos de água do mar possuem os mesmos componentes em todo o mundo, tendo quase a mesma proporção um do outro, de modo que diferem apenas quanto à quantidade total de seu conteúdo salino. Esta hipótese ficou conhecida como “princípio de Marcet” (LIBES, 2009). O princípio de Marcet trata-se de uma aproximação, porém, teve um grande impacto nas medições oceanográficas, considerando que muitas propriedades do oceano podem ser representadas apenas como uma função da salinidade, temperatura e pressão de uma amostra de água do mar (MILLERO *et al.*, 2008).

O conceito de salinidade surgiu em 1865 após diversas análises de amostras de água do mar feitas por Georg Forchhammer (1794 – 1865). Através de suas pesquisas, chegou à conclusão de que a salinidade da água do mar pode ser inferida a partir da concentração de cloretos (LIBES, 2009). Inicialmente a salinidade foi definida como a medida de sais dissolvidos em uma determinada massa de água do mar, considerando a fração de peso. Porém a determinação experimental da quantidade de sal da água do mar feita por secagem e pesagem apresenta dificuldades, pois é necessário eliminar totalmente os traços de H₂O usando altas temperaturas, o que ocasiona que bicarbonatos e carbonatos são decompostos em óxidos (MILLERO, 2013). Pesquisas anteriores feitas por Marcet, Forchhammer e Dittmar encontraram dificuldades para determinar a salinidade pela técnica de evaporação. Estudos anteriores com os valores encontrados para salinidade estão resumidos na [Tabela 2](#).

Tabela 2: Estimativa de S_A na água do mar a partir de estudos de composição dos componentes principais da água do mar (Adaptado de MILLERO, 2013)

Referência	Salinidade absoluta S_A
Forchhammer (1865)	35,11 g/kg
Dittmar (1884)	34,98 g/kg
Lyman and Fleming (1940)	35,160 g/kg
Millero (2006)	35,1705 g/kg
Millero et al. (2008)	35,16504 g/kg

Os oceanógrafos se ocuparam durante o século XX tentando resolver o problema para determinar a fração mássica de sais na água do mar com rapidez e precisão, o que os levou a três definições de salinidade que se aproximam da Salinidade Absoluta, S_A . Através do método de titulação de clorinidade com nitrato de prata utilizando o método de Mohr a salinidade foi definida como na [Equação \(1\)](#) conhecida como fórmula de Knudsen e essa técnica serviu aos oceanógrafos por mais de 60 anos para determinar a salinidade a partir da clorinidade (GRASSHOF *et al*, 1999).

$$S\text{‰} = 0,03 + 1,8050 \text{ Cl‰} \quad (1)$$

Uma nova relação de salinidade com clorinidade surgiu após o desenvolvimento de salinômetros de bancada que permitiam medir a condutividade elétrica de uma amostra de água em relação a um padrão com alta precisão e foi adotada uma redefinição de salinidade, assumindo que a salinidade era proporcional à clorinidade e condutividade da água do mar à água do mar padrão em temperaturas superiores a 10°C. Com isso, a constante foi escolhida, de modo que, para $S=35$, a fórmula de Knudsen ([Equação 1](#)) e a nova relação ([Equação \(2\)](#)), produziu a mesma clorinidade.

$$S\text{‰} = 1,80655 \text{ Cl‰} \quad (2)$$

Segundo [LIDE \(2005\)](#), a salinidade é um parâmetro usado em oceanografia para descrever a concentração de sais dissolvidos na água do mar e é definido em termos de condutividade elétrica em relação a uma solução padrão de KCl. Quando a salinidade é expressa em unidades de partes por mil, a salinidade (S) pode ser aproximadamente equiparada à concentração de sólidos dissolvidos em gramas por quilogramas de água do mar.

A salinidade é usada como marcador do movimento da água nos oceanos, sendo medida de forma constante, juntamente com o parâmetro temperatura para determinar padrões de circulação em águas superficiais e profundas, além de determinar o grau de estratificação de densidade em uma coluna de água, que controla o grau em que a água pode sofrer mistura turbulenta. Portanto, conhecer os processos que controlam o calor e o teor de sal da água do mar são essenciais para compreender grande parte da dinâmica física da água do mar ([LIBES, 2009](#)).

A salinidade está presente na água injetada usada na recuperação secundária de um poço, que pode ter origens diferentes: água conata, água de formação, água de superfície (rios, lagos etc.), água produzida e água do mar. Antes de ser injetada, a água recebe um tratamento para torná-la mais apropriada do reservatório e aos fluidos nele presentes.

Á água conata, também chamada de água fóssil, é a água que não teve contato com a atmosfera durante a maior parte da era geológica ([WAN, 2011](#)). É a água que ficou presa nos poros durante a formação da rocha reservatório, e pode ser mais densa e salgada quando comparada a água do mar.

A água de formação é a água que ocorre naturalmente na formação da rocha reservatório, que possui vazios em seu interior, conhecido como poros, é encontrada em seus espaços dos poros, que são interconectados e permeáveis, geralmente constituídos de arenito e calcarenito ([THOMAS, 2001](#)). Á água de formação e o óleo estão em equilíbrio químico com as rochas reservatório. Porém, quando é injetado um outro fluido, onde sua composição é diferente da água de formação, vai ocorrer a troca iônica estabelecendo um novo equilíbrio, ou seja, alterando a composição desta nova água ([SHENG, 2010](#)).

A água produzida juntamente com a produção de petróleo e gás, além de ser reaproveitada na injeção de fluidos em poços profundos, também pode ser aproveitada em outras áreas, como a agricultura, onde é preferível o uso de água com baixa salinidade e baixas concentrações de metais e outros contaminantes, pois se a água for de alta salinidade, o custo para tratá-la para torná-la viável será alto (DOLAN *et. al.*, 2018). Ela é a água residual gerada quando a água em reservatórios subterrâneos, de formação, conata, é trazida para a superfície juntamente com a produção de petróleo. A qualidade é um fator crucial para determinar a viabilidade econômica do tratamento da água produzida, independente qual seja a sua finalidade. Ao caracterizar a água produzida, seus principais constituintes são determinados, e assim torna-se possível selecionar o tipo de tratamento ideal para a água, considerando os fatores ambientais e econômicos (JIMÉNEZ *et. al.*, 2018).

A água do mar é o tipo de água mais usado na recuperação secundária de um poço de petróleo, portanto, é essencial entender a sua composição, que possui diferentes componentes, apresentando as fases (MILLERO, 2013):

- Sólida: partículas de material orgânico e inorgânico menores que 0,45 μm ;
- Gases: Conservativo (N_2 , Ar, Xe), não conservativo (O_2 e CO_2);
- Colóides: orgânicos (açúcares complexos), inorgânico (hidróxido de ferro);
- Solutos dissolvidos: solutos inorgânicos maiores que 1 ppm e menores que 1 ppm, e solutos orgânicos.

De todos os componentes da água do mar, os sais dissolvidos estão em maior concentração, com aproximadamente 35 g/L, ou seja, $S=35$, como mostra a Tabela 3. A salinidade da água do mar pode ser usada como indicador de temperatura, pois quanto maior for a concentração de sais, menor será o ponto de fusão.

Tabela 3: Composição da água do mar com salinidade de 35 (S=35) e temperatura de 25°C

(Adaptado de [LIDE,2005](#))

Soluto	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$
NaCl	20,416
Na ₂ SO ₄	3,96
KCl	0,752
CaCl ₂	1,139
MgCl ₂	5,006
Tris	6,926
Tris · HCl	9,010

A importância em conhecer a geoquímica da água usada na extração de óleo está ligada a escolha da água de injeção. Estes detalhes geoquímicos podem ser usados na monitoração do avanço da água injetada, importante para auxiliar nas decisões de gerenciamento do reservatório. Em suma, a geoquímica da água tem influência significativa em uma série de questões ambientais, de gestão e de negócios ([COLLINS,1975](#)).

Devido a circulação de água que é injetada nas formações para obtenção de gás natural, os sais aprisionados nas rochas favorecem o acúmulo de sais, tornando-as hipersalinas, configurando em desafios ambientais significativos, visto que águas hipersalinas não podem ser descartadas sem prévio tratamento, pois causariam danos na qualidade da água, assim como um impacto significativo na fauna e flora marinha ([ZERMENO-MOTANTE *et al*, 2016](#)). Além da formação de água hipersalina, ocorre o surgimento de incrustação inorgânica. Incrustação inorgânica é um processo de deposição de incrustação de soluções aquosas de minerais conhecidas como salmouras. Ocorre quando o equilíbrio termodinâmico e químico sofre alterações, tornando-se supersaturadas, decorrendo em tubulações do poço e próximo das formações do poço, sejam nos poços de produção e injeção ([CIVAN,2015](#)).

Com a evolução das etapas de extração, os poços começam a produzir mais água, e, portanto, o descarte de água torna-se uma importante questão ambiental e econômica. Com isso, é importante entender a composição da água para que ela não seja descartada com concentrações altas de poluentes ([COLLINS,1975](#); [WORDEN *et al.*, 2006](#)).

Como não existe um padrão para a composição da água do mar devido as diferentes características dos oceanos, mesmo que a salinidade seja aproximadamente $S=35$, ela não é conservativa, pois o total de sólidos dissolvidos, assim como pressão e temperatura são inerentes a cada região. Uma forma de aproximar da realidade o objeto de estudo foi considerar a água salinizada com um tipo de sal, o NaCl para um primeiro estudo, água salinizada com dois tipos de sais, NaCl e KBr, para um segundo estudo e a simulação de uma água do mar artificial, fundamentada nos estudos de MILLERO (2013), cuja composição é uma mistura dos principais componentes da água do mar, que será apresentada na metodologia.

2.2 Titulação

A titulação é um dos métodos analíticos mais exatos que existem, onde ocorre a reação de um analito com um reagente padronizado, chamado de titulante, em uma reação estequiométrica conhecida. Os métodos de titulação incluem diversos procedimentos quantitativos que se baseiam em medir a quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito. Existem diferentes tipos de métodos de titulação, como: titulação volumétrica, titulação gravimétrica, titulação coulométrica, titulação amperométrica, titulação espectrofotométrica (SKOOG *et al*, 2005). Será apresentado brevemente os conceitos sobre a titulação volumétrica, que foi o método utilizado nesta tese.

A titulação gravimétrica é baseada em medidas de massa, e possui os métodos como gravimetria por precipitação, gravimetria de volatilização, eletrogravimetria. Ela difere da titulação volumétrica em relação de medida de massa do reagente, enquanto na volumétrica é medido o volume do reagente. A titulação coulométrica mede a corrente elétrica do reagente e a titulação amperométrica mede a concentração através diferença de potencial. A titulação espectrofotométrica se baseia em medir luz ou outras formas de radiação eletromagnéticas produzida ou absorvida pelas moléculas (SKOOG *et al*, 2005).

Para a realização da titulação volumétrica, é preparada uma solução padrão, que será a solução titulante, composta de um reagente de concentração conhecida que é adicionado utilizando uma bureta graduada, a uma solução de analito até que a reação

seja julgada completa. O volume de reagente gasto para completar a titulação é determinado pela diferença entre as leituras inicial e final. A mudança de coloração indica que o ponto final da titulação foi alcançado, então o volume gasto da solução titulante é usado para calcular a concentração molar (SKOOG *et al*, 2005).

A titulação volumétrica utilizada foi a de volumetria de precipitação através do método de Fajans, que utiliza indicadores de adsorção. Um indicador de adsorção é um composto orgânico, causando uma alteração de cor quando ocorre o ponto de equivalência. Na titulação do íon cloreto com nitrato de prata, costuma-se usar a fluoresceína em solução aquosa, pois ela se dissocia parcialmente, e o íon fluoresceinato forma um sal de prata, de coloração vermelha (SKOOG *et al*, 2005). A descrição das etapas do método de Fajans será descrita na metodologia.

2.3 Interação da Radiação Eletromagnética com a matéria

É definida como a excitação atômica ou molecular, ionização ou ativação do núcleo causada pela radiação ao interagir com um material. Ocorre principalmente através de três processos: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares (TAUHATA *et al.*, 2014; CHUNG, 2001). Nos três processos ocorrem a transferência parcial ou completa da energia dos fótons de raios gama para a energia dos elétrons.

Para este trabalho, a produção de pares não será apresentada pois foram usados para esta pesquisa apenas radiação de baixa energia.

2.3.1 Efeito Fotoelétrico

O efeito fotoelétrico ocorre quando um fóton incide em um átomo e é absorvido por um elétron, e este elétron é ejetado com uma energia cinética T_e descrita na Equação (3) e mostrado na Figura 1 adaptada de TAUHATA *et al.* (2014), onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton incidente e W é a função trabalho do material, sua energia de ligação (CHUNG, 2001).

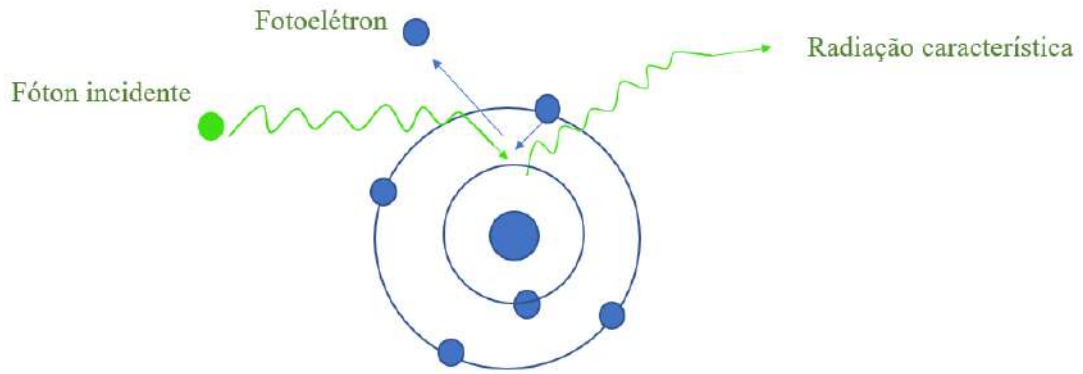


Figura 1: Representação do efeito fotoelétrico

$$T_e = h\nu - W \quad (3)$$

Este processo ocorre em baixas energias e em elementos químicos de número atômico (Z) elevado. Sua probabilidade de ocorrência aumenta com (Z) e decresce com o aumento da energia. A probabilidade de ocorrer o efeito fotoelétrico em elétrons do mesmo átomo é maior para os que possuem maior energia de ligação (TAUHATA et al., 2014).

2.3.2 Efeito Compton

O efeito Compton ocorre quando o fóton é espalhado por um elétron de baixa energia de ligação. Neste processo, parte da energia é absorvida, e o restante continua dentro do material em outra direção e com menor energia, representado na Figura 2 adaptada de TAUHATA et al. (2014). A energia do fóton espalhado depende da energia do fóton incidente e do ângulo de espalhamento, como é mostrada na Equação (4).

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)} \quad (4)$$

Onde E'_γ é a energia do fóton espalhado, E_γ é a energia do fóton incidente e θ o ângulo de espalhamento.

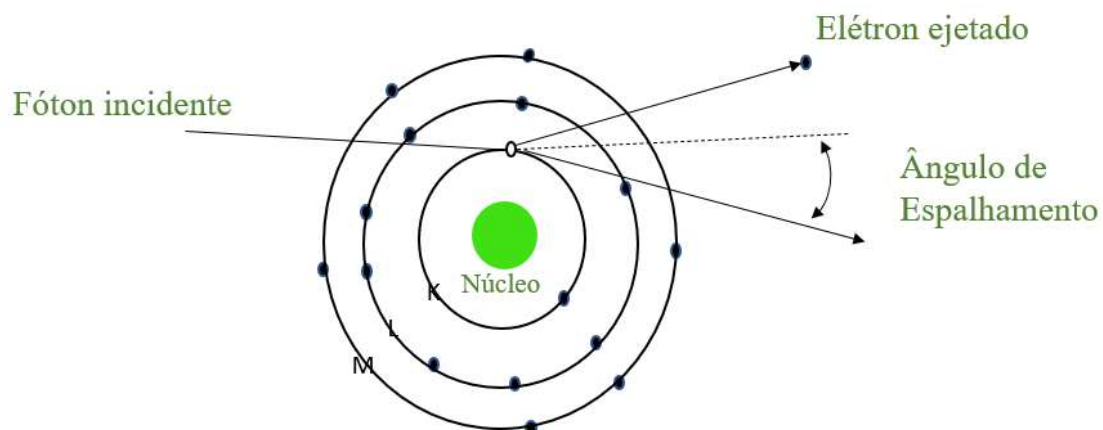


Figura 2: Representação do efeito Compton

A probabilidade de ocorrer o espalhamento Compton por átomo do absorvedor depende no número de elétrons disponíveis como alvos de espalhamento, portanto, aumenta com o Z .

2.3.3 Coeficientes de Atenuação

Quando raios gama monoenergéticos são colimados em um feixe estreito e atingem um detector após atravessar um material absorvedor de espessura variável, ocorre uma atenuação exponencial simples dos raios gama, como é mostrada na Figura 3.

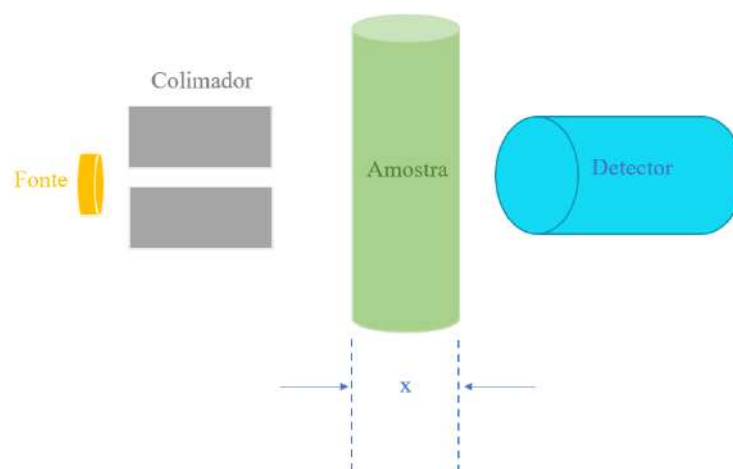


Figura 3: Representação de um sistema de detecção simples

Nos processos de interação, o fóton é removido do feixe por absorção ou espalhamento, e pode ser caracterizado por uma probabilidade fixa de ocorrência por comprimento de percurso unitário no absorvedor. A soma dessas probabilidades ($\mu = \tau(\text{fotoelétrico}) + \sigma(\text{Compton}) + \kappa(\text{pares})$) é chamada de coeficiente de atenuação linear, dada pela [Equação \(5\)](#).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\mu x} \quad (5)$$

Onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, I é o feixe transmitido pela fonte, μ é o coeficiente de atenuação linear e x a espessura do material. Uma vez que o produto $\mu \cdot x$ da [Equação \(5\)](#) é adimensional, e considerando que a espessura do absorvedor é medida em centímetros, então o coeficiente de atenuação tem dimensão $[\text{cm}^{-1}]$. A espessura x pode ser expressa em unidades de $[\text{g} \cdot \text{cm}]$, neste caso o coeficiente de atenuação é chamado coeficiente de atenuação mássico μ_m , e tem unidades de $[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$.

Para a aplicação da [Equação \(5\)](#) no cálculo do coeficiente de atenuação linear, é importante lembrar que a radiação deve ser monocromática. Essa relação é conhecida como lei de Beer-Lambert, ou lei da absorção, revelando que a grandeza atenuação depende de parâmetros como, espessura e densidade do material, caminho percorrido pela radiação e energia da radiação.

2.3.4 A radiação gama

Segundo [TAUHATA et al \(2014\)](#), a definição de radiação eletromagnética é dada *“pela vibração simultânea dos campos magnético e elétrico, que são perpendiculares entre si, originados durante a transição, pela movimentação da carga e momento magnético da partícula, quando modifica seu estado de energia, caracterizado pelo momento angular, spin e paridade”*.

Em 1900, foi publicado pela Academia de Ciência de Paris o trabalho intitulado *“Sur la réflexion et la réfraction des rayons cathodiques et des rayons déviables du radium”* (em tradução livre: “Sobre a reflexão e a refração dos raios catódicos e dos raios

defectíveis do rádio”) por um autor pouco conhecido, Paul Ulrich Villard (GERWARD, 1999).

Físico, nascido na França, Paul Villard trabalhou em Paris na mesma época que o casal Curie. Descobriu os raios gama através de experimentos usando o elemento rádio, cujo objetivo era comparar as propriedades de reflexão e refração dos raios catódicos. Observou que os raios gama são emitidos por substâncias radioativas e não são afetados por campos elétricos ou magnéticos (GERWARD, 1999).

O objetivo inicial de Villard era estudar os raios β , mas seu trabalho tomou um rumo diferente, descobrindo um novo tipo de raios penetrantes. Villard observou que os raios β se comportam como os raios catódicos. Mediu a refração desses raios usando uma quantidade de cloreto de bário contendo rádio, contido em uma ampola de vidro, que foi colocada em um tubo de chumbo. Os resultados obtidos mostraram que a radiação transmitida formava um leque de raios, sendo o mesmo fenômeno descrito para raios catódicos. Villard publicou dois trabalhos em 1900 sobre a descoberta dos raios gama, e depois não desenvolveu mais estudos sobre eles. O motivo foi a decepção com o pouco interesse na comunidade científica contemporânea.

Esse tipo de radiação eletromagnética foi nomeado de radiação gama por Ernest Rutherford, que também observou a radiação gama em um experimento onde utilizou uma amostra de polônio posicionada na cavidade de um bloco de chumbo. A radiação emitida pelo polônio foi registrada em uma placa fluorescente recoberta com sulfeto de zinco, onde foi observada três emissões radioativas distintas: alfa (α), beta (β) e gama (γ).

Rutherford notou em seu experimento que as 2 primeiras radiações sofreram desvios no sentido das placas eletricamente carregadas que estavam posicionadas com o objetivo de “guiar” a radiação emitida pelo polônio. Os raios α foram desviados para a placa carregada eletricamente positiva, os raios β para a placa carregada eletricamente negativa, já os raios γ não se desviou, evidenciando sua natureza eletromagnética, sem carga e sem massa, pois não interagiu com o material que serviria como absorvedor, e sendo eletricamente neutro, sem ser atraído por nenhuma das placas eletricamente carregadas.

A radiação gama é emitida pelo núcleo em estado excitado, buscando pela estabilidade, ou seja, o estado fundamental, emitindo a energia em excesso em forma de radiação eletromagnética. A energia emitida é igual à diferença de energia entre os

estados nucleares inicial e final e são emitidos em energias discretas (KNOLL, 2010; L'ANNUNZIATA, 2012).

2.4 Detecção

A detecção da radiação está relacionada com a forma pela qual a radiação a ser detectada interage com o material do detector. Para tal, é importante compreender a resposta do tipo de detector, cuja característica deve ser específica para o tipo de radiação que se deseja medir (KNOLL, 2010). Portanto, trata-se de um dispositivo que indica a presença da radiação, que transforma os efeitos gerados pela radiação no material sensível a ela, em valores relacionados a grandeza de medição da radiação.

O dispositivo necessita apresentar características para que seja categorizado como detector, tais como repetitividade, reprodutibilidade, estabilidade, exatidão, precisão, sensibilidade e eficiência (TAUHATA, 2014).

Para a radiação gama, detectores cintiladores são comumente utilizados pois apresentam boas características para sua aplicação. Eles são formados basicamente por um cristal cintilador e uma válvula fotomultiplicadora. O iodeto de sódio ativado com tálio (*NaI (Tl)*) é um dos tipos de materiais mais usados. Dentre suas características, destacam-se a capacidade de produção de luz visível, boa resposta à radiação, e resposta linear em um grande intervalo de energia. Porém, é um material sensível à umidade, o que causa sua deterioração.

Foi em 1948 que HOFSTADTER publicou seu trabalho com cristais cintiladores usados para detecção de radiação. Primeiramente, trabalhou com cristal de iodeto de potássio com impureza de tálio com o objetivo de detectar raios gama. Porém, observou que os pulsos registrados no cristal de KI(Tl) eram menores em amostras de naftaleno, então preparou amostras de iodeto de sódio também com tálio e obteve resultados melhores, mesmo observando que o cristal de NaI(Tl) é higroscópico quando exposto ao ar. Então, preparou outra amostra de NaI feita no vácuo em um tubo de quartzo e o colocou próximo a uma fotomultiplicadora, ocasionando na geração de pulsos maiores de raios gama de rádio e reduzindo a ação da umidade no cristal (HOFSTADTER, 1948).

A luz emitida pelo cintilador é resultado de transições dos átomos ativadores. A maior parte da energia incidente vai para rede do cristal, e a presença da luminescência

produzida pelo Tálzio mostra que a energia é transferida do cristal para a impureza (*Tl*). A magnitude da emissão de luz e seu comprimento de onda emitida são as duas propriedades importantes, pois a saída de luz afeta o número de fotoelétrons gerados na entrada do tubo fotomultiplicador, que afeta a altura do pulso produzida na saída do sistema de contagem (TSOULFANIDIS, 1995).

A válvula fotomultiplicadora é formada por um tubo de vidro contendo um fotocatodo na sua entrada e vários dinodos no interior, como é mostrado na Figura 4 adaptada de TAUHATA et al. (2014).

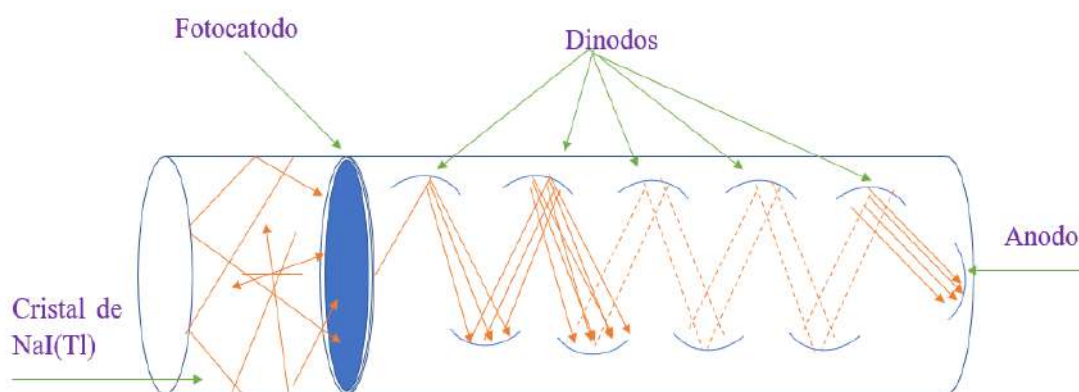


Figura 4: Representação de uma fotomultiplicadora com cristal de *NaI(Tl)* adaptada de TAUHATA et al. (2014).

Nela ocorre a conversão de fótons de luz incidente em elétrons, onde o fóton incidente transfere sua energia para o elétron que está localizado dentro do cristal. Este elétron migra para a superfície com diferença de potencial (dinodos) que multiplicam o número de elétrons produzidos pelo fotocatodo. Após passar pelos dinodos, é alcançado um valor de carga suficiente para gerar um pulso de tensão, que é coletada no anodo (KNOLL, 2010; TAUHATA, 2014).

A fotomultiplicadora possui uma entrada para a fonte de alimentação de alta tensão que fornece uma tensão positiva ou negativa para o detector e uma saída para o pré-amplificador, que minimiza as fontes de ruído que possam causar alteração no sinal (TSOULFANIDIS & LANDSBERGER, 2015).

O pré-amplificador evita que o sinal vindo do detector se perca no ruído eletrônico, pois o sinal é muito fraco, então o sinal é moldado, reduzindo sua atenuação combinando a impedância do detector com a do amplificador. Para tal, o pré-amplificador

necessita estar o mais próximo possível do detector. Quando o sinal chega ao amplificador, ele é aumentado em até 1000 vezes ou mais, e converte o sinal de forma que torne possível a medição desejada (TSOULFANIDIS & LANDSBERGER, 2015).

O sinal que sai do amplificador chega ao contador de pulsos (*Scaler*) que registra os impulsos elétricos, e está ligado a um cronômetro, o *timer*, com a finalidade de iniciar e parar o contador de pulsos no intervalo de tempo escolhido (TSOULFANIDIS & LANDSBERGER, 2015).

Por último, o sinal chega no analisador multicanal (*Multichannel Analyzer – MCA*), que registra e armazena os pulsos, onde cada unidade de armazenamento é chamada de canal (*Channel*). A altura de cada pulso geralmente é proporcional à energia da partícula que entra no detector, e cada pulso é armazenado em um canal específico que corresponde a uma determinada energia (TSOULFANIDIS & LANDSBERGER, 2015). No espectro registrado no MCA o eixo horizontal apresenta o número de canais ou da energia da partícula, e o eixo vertical mostra o número de partículas que foi registrada por canal.

2.5 MCNP-X

O Monte Carlo N-Particle é um código desenvolvido para simular o transporte da radiação. Pode ser usado para nêutrons, fótons, elétrons. Pode ser usado em diversas aplicações, como em proteção radiológica, física médica, segurança e criticalidade nuclear, análise e projeto de detectores, entre outros (MCNPX, 2003)

Para fótons, o código possibilita simular os eventos relacionados, como espalhamento coerente e incoerente, emissão de fluorescência após absorção fotoelétrica e absorção na produção de pares. O código possui diversas bibliotecas com dados de interação dos fótons. Seus recursos tornam o MCNPX um código bastante versátil, possibilitando ao usuário desenvolver o modelo de um experimento e mudar os parâmetros para chegar ao modelo ideal desejado, sem precisar fazê-lo experimentalmente, e isto é uma vantagem em relação ao tempo gasto em um experimento real.

No MCNPX é possível desenvolver modelos complexos sem a necessidade do conhecimento prévio de linguagens de programação. É formado por um conjunto de comandos e arquivos de dados relacionados com a interação da radiação com a matéria. Para usá-lo, basta criar um arquivo de entrada de dados (INPUT) em um editor de texto (bloco de notas) com as informações necessárias sobre o modelo desenvolvido, tais como geometria, materiais, informações da fonte de radiação etc. (SALGADO, 2010).

Para validação das simulações obtidas no MCNPX, pode-se fazer tanto experimentalmente quanto através de um banco de dados disponibilizado via *web* pelo *National Institute of Standards and Technology Standard Reference* (NIST), descrito brevemente a seguir.

2.5.1. Base de dados do NIST, o XCOM

O XCOM é um banco de dados da *web* desenvolvido pelo *National Institute of Standards and Technology Standard Reference* (NIST), que pode ser usado para calcular seções cruzadas de fótons para espalhamento, absorção fotoelétrica e produção de pares, bem como coeficientes de atenuação total, para qualquer elemento, composto ou mistura ($Z \leq 100$), em energias de 1 keV a 100 GeV (BERGER et al., 2010).

“Os coeficientes de interação e coeficientes de atenuação totais para compostos ou misturas são obtidos como somas das quantidades correspondentes para os constituintes atômicos. Os fatores de ponderação, ou seja, as frações em peso dos constituintes, são calculados pelo XCOM a partir da fórmula química inserida pelo usuário. Para misturas, entretanto, o usuário deve fornecer as frações em peso dos vários componentes” (BERGER et al., 2010).

CAPÍTULO 3

Materiais e Métodos

A parte experimental da metodologia foi dividida em três etapas. A primeira etapa foi um estudo com amostras contendo um tipo de sal, que foram medidas no Laboratório de Análises Ambientais e Simulação Computacional (LAASC) do Programa de Engenharia Nuclear da COPPE, UFRJ. Após a avaliação dos resultados da primeira etapa, inferiu-se a necessidade de utilizar o método de Fajans para quantificar e qualificar as amostras através da titulação, e assim seguir para a etapa de medidas das amostras no Laboratório de Medidas Nucleares da Divisão de Radiofármacos do Instituto de Engenharia Nuclear (LMN/DIRAD/IEN). Finalizada as etapas experimentais, foram elaboradas modelagem usando o MCNPX, que auxilia na compreensão da geometria experimental, que pode ser reestruturada para melhores resultados. As etapas serão descritas a seguir.

3.1. Estudo com amostras contendo 1 tipo de sal

Nessa etapa do estudo, as amostras foram preparadas e medidas no LAASC, e foram divididas em 3 partes: preparo das amostras, medidas experimentais e simulação usando o MCNPX.

3.1.1. Preparo das Amostras para 1 tipo de sal

A amostra de água salinizada foi produzida com água deionizada e sal Cloreto de Sódio P.A., cuja pureza é acima de 99,9%.

A quantidade de sal foi medida em uma balança semi-analítica de marca GEHAKA modelo BG 4000 com precisão de 0,01 g, como mostra a [Figura 5](#). As quantidades de sais para as 5 amostras salinas mostradas na [Tabela 4](#), foram calculadas de acordo com a quantidade da solução total de cada amostra considerando o volume de cada solução com 250 mL no total e que a massa da água sendo 250 g.



Figura 5: Balança de precisão

Tabela 4: Quantidade de sais dissolvidos na solução aquosa

Percentual de NaCl	Quantidade em gramas, de sal dissolvidos em 250 ml de água (g)
2%	5,00 ± 0,01
4%	10,00 ± 0,01
6%	15,00 ± 0,01
8%	20,00 ± 0,01
10%	25,00 ± 0,01

Mensurada a quantidade de sal de NaCl, optou-se utilizar um agitador magnético para a mistura das soluções, como mostra a Figura 6 pelo tempo de 5 minutos para que o sal fosse dissolvido e não ocorresse a sua decantação. Uma amostra de água pura também foi usada e intitulada como “branco”, sendo a amostra de controle. É descrito na Tabela 5 o valor calculado para as densidades.



Figura 6: Amostra no agitador magnético

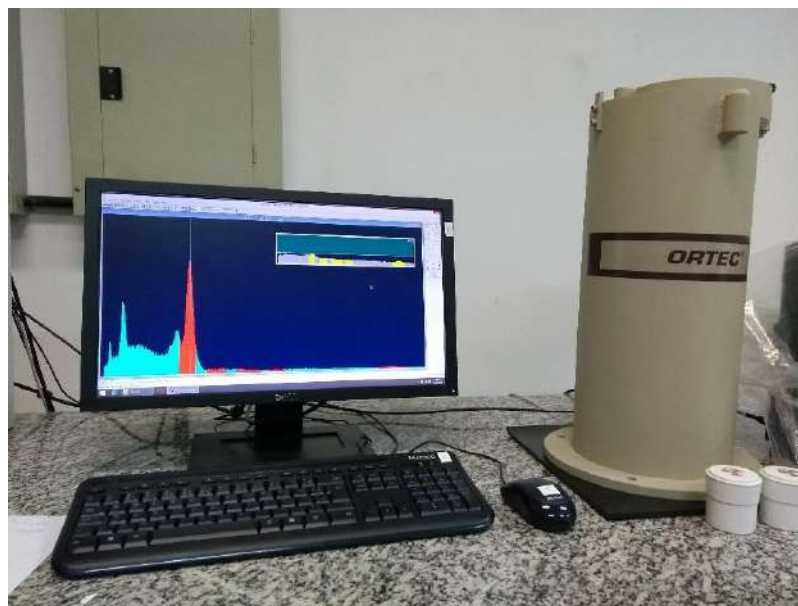
Tabela 5: Densidade das soluções com variação de concentração em percentual contendo NaCl

Concentração (%)	Densidade (g/cm ³)
2	1,02154
4	1,04488
6	1,06821
8	1,09155
10	1,11489

Ao final do preparo, as amostras foram condicionadas em recipientes de Polipropileno (PP), rotulados e armazenados para as medidas que foram feitas em dois dias consecutivos, começando pelo dia em que as amostras foram preparadas. Ambas as fontes foram usadas de forma isotrópica, e as medidas das amostras foram de 20 minutos, e sem amostra por 40 minutos.

3.1.2. Sistema de análise para o estudo contendo 1 tipo de sal (NaCl)

Para a aquisição dos dados experimentais, foi utilizado o sistema de espectrometria composto por um detector de NaI(Tl) de 3 x 3" da marca ORTEC® conectado a um computador com o programa de aquisição de dados MAESTRO, também da marca ORTEC® como é mostrado na [Figura 7](#), disponibilizados pelo LAASC/UFRJ.



[Figura 7](#): Sistema de Detecção do LAASC

Esta etapa do trabalho consistiu em avaliar a viabilidade de identificar as variações relativas de densidades das amostras, considerando que os valores de densidade de cada amostra são baixos e muito próximos entre si.

A [Figura 8](#) exemplifica um esquema da parte interna do sistema de detecção, contendo o detector, onde ambas as fontes emissoras de radiação gama foram usadas de forma isotrópica, e as medidas das amostras foram de 20 minutos, e sem amostra por 40 minutos. Os valores obtidos das medidas sem amostra foram utilizados como I_0 para cada energia usada.

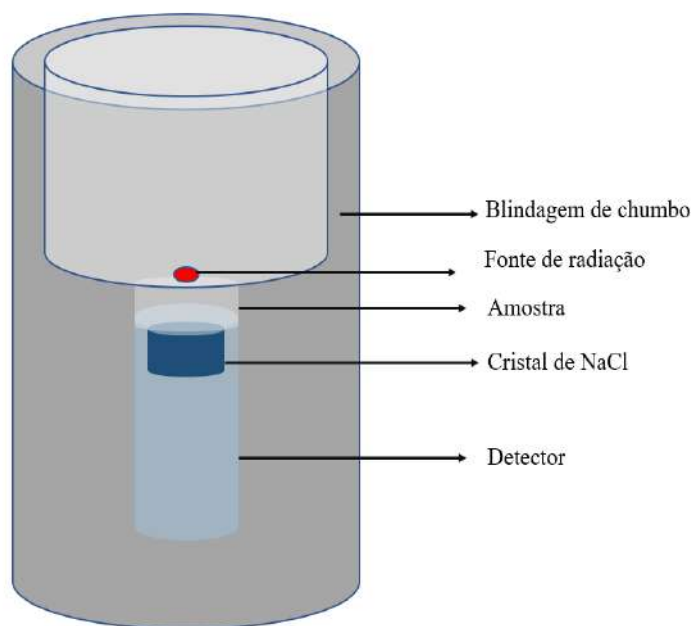


Figura 8: Esquema interno do detector do LAASC

Foram usadas 2 fontes, de ^{241}Am e ^{133}Ba , cujas atividades e energias são mostradas na Tabela 6. As fontes foram posicionadas na tampa do recipiente de Polipropileno (PP), sem colimador para avaliar a possibilidade de medida sem colimação de cada fonte emissora gama.

Tabela 6: Atividade das Fontes

Fonte	Energia (keV)	Atividade	Meia-vida	Data
^{241}Am	59,54	35,048 kBq	432,6 anos	23/06/2016
^{133}Ba	81	43,568 kBq	10,55 anos	22/06/2016

3.1.3. Modelagem para estudo contendo 1 tipo de sal (NaCl)

Na Figura 9 é apresentada a geometria desenvolvida para a modelagem no MCNPX para as simulações, onde a geometria é a mesma para ambas as energias, 59,54 keV (^{241}Am) e 81 keV (^{133}Ba) com feixe monoenergético. A geometria é simplificada, cujo objetivo é obter dados elementares para avaliar se serão suficientes para a validação do

experimento, mas considerando a espessura que a amostra preenche no recipiente no estudo experimental, cujo valor é de 8 cm.

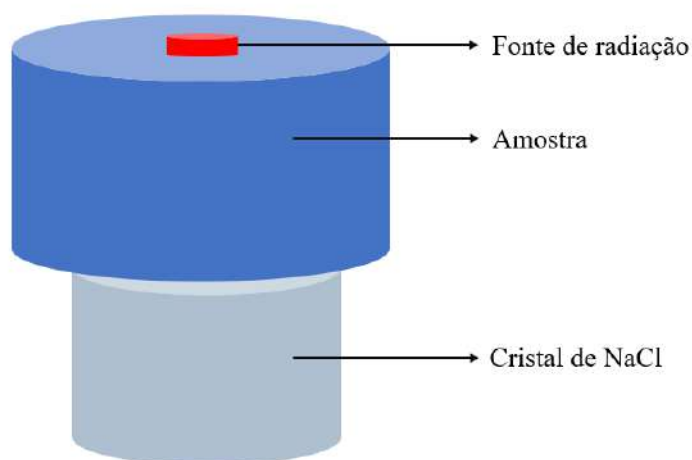


Figura 9: Modelagem do sistema de detecção desenvolvido no MCNPX

3.2 Estudo com água salinizada com 2 tipos de sais (NaCl e KBr)

Para a aproximação com uma situação real, foi realizado um estudo considerando as características químicas da água do mar, através de uma de água do mar artificial padronizada, descrita por MILLERO (2013), apresentada na Tabela 7. Foram considerados apenas dois tipos de sais nesta etapa, o NaCl e o KBr, devido a possibilidade de quantificá-los quimicamente. Após o preparo, as soluções passaram pelo processo de titulação usando o método de Fajans para quantificar os sais dissolvidos, ou seja, uma verificação se a quantidade de sais pesados de acordo com a Tabela 7 e dissolvidos em água é a mesma na solução.

Tabela 7: Quantidade de sais dissolvidos na água do mar artificial (MILLERO, 2013)

Sal	Gramas/Quilograma
NaCl	24,878
KBr	0,1039
Na ₂ SO ₄	4,1566
KCl	0,7237
NaHCO ₃	0,1496
B(OH) ₃	0,0266
NaF	0,0030
MgCl ₂	5,2121
CaCl ₂	1,1828
SrCl ₂	0,0149

3.2.1 Preparo das amostras de água contendo 2 tipos de sais

As amostras consistem em soluções aquosas preparadas no laboratório do Departamento de Química do Instituto de Engenharia Nuclear. No preparo das amostras, foram utilizados água deionizada e os sais cloreto de sódio (NaCl) e brometo de potássio (KBr).

Além da solução aquosa padrão, foram preparadas mais 4 soluções, em forma de curva experimental, com pontos variando os valores em 20% e 50% para mais e para menos, considerando a quantidade de sais dissolvidos na água do mar artificial (amostra padrão). Foi preparado o volume de 1 L de solução para cada ponto da curva experimental, com variação nas concentrações de sais, conforme a [Tabela 8](#). A amostra principal foi chamada de Padrão (P), e as demais foram nomeadas de acordo com o acréscimo ou decréscimo na quantidade de sais dissolvidos (P-50%, P-20%, P, P+20% e P+50%).

Tabela 8 : Cálculo da quantidade de sais para as amostras

Sal	P-50%	P-20%	P	P+20%	P+50%
NaCl	12,439	19,9024	24,8780	29,8536	37,3170
KBr	0,0520	0,0831	0,1039	0,1247	0,1559

A massa dos sais foi medida usando uma balança de precisão e após essa etapa de pesagem, foram colocados em balões volumétricos de 1 L cada e adicionada água até completar o volume de 1 L.

3.2.2 Titulação das amostras

Foi usado em cada amostra um método de análise quantitativa e qualitativa com titulação conhecido como método de Fajans para padronização das amostras. O método de Fajans utiliza indicadores de adsorção, ou seja, um composto orgânico com tendência a ser aderido na molécula. Quando a adsorção ocorre, sinaliza o ponto final da titulação através da mudança de coloração de acordo com o tipo de indicador utilizado. O indicador mais utilizado para titulação do íon cloreto com nitrato de prata é a fluoresceína; ela se dissocia parcialmente, e o íon fluoresceinato forma um sal de prata de coloração vermelha (SKOOG *et al*, 2005).

Para fazer a titulação foi preparada uma solução titulante de AgNO_3 com concentração de 0,1 mol/L, que foi padronizada a partir da titulação em triplicata de 5 mL de solução de NaCl 0,1 mol/L diluída em 50 mL de água, e indicador de dicromato de potássio 5% p/v. Para determinar a concentração de cada amostra, foram usados 3 mL de cada amostra, diluídas individualmente em 50 mL de água e o indicador fluoresceína 1% p/v para determinação dos íons cloreto. Foi repetido o procedimento mudando o indicador para eosina 1% p/v para determinar os íons brometo.

A densidade de cada solução foi calculada com os dados obtidos da titulação e os valores das densidades foram utilizados posteriormente no arquivo de entrada da simulação e para calcular o coeficiente de atenuação mássico de cada ponto da curva.

3.2.3 Sistema de análise para o estudo contendo 2 tipos de sais (NaCl e KBr)

A análise foi feita no Laboratório de Medidas Nucleares (LMN) localizado na Divisão de Radiofármacos (DIRAD) do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN). A instrumentação utilizada, [Figura 10](#), é composta por uma fonte de ^{241}Am com atividade de 493,141 kBq posicionada no topo de um colimador de chumbo com um suporte de ácido polilático (PLA) acoplado ao colimador para centralizar a fonte; a amostra é acondicionada em um recipiente de polipropileno (PP) com volume de 140 mL; o detector possui as dimensões do cristal de NaI (Tl) 3,175 cm de diâmetro e 1,905 cm de altura com invólucro de alumínio, e um suporte de ácido polilático (PLA), todos alinhados. O sistema de detecção é composto por um gerador de alta tensão, um pré-amplificador e um formador de pulso da ORTEC, um ADC da *National Instruments* e um *software* detector de pulsos.



[Figura 10](#): Sistema de Aquisição de dados do LMN

3.3 Modelagem para estudo contendo 2 tipos de sais (NaCl e KBr)

Os parâmetros utilizados nesta etapa foram baseados no experimento do item anterior (3.2.3), apresentado no esquemático da geometria na [Figura 11](#). Para reduzir o tempo computacional das simulações, foi utilizado o recurso da colimação virtual, chamada de *cone of directions*. A Distribuição de Altura de Pulsos (PHD) para detecção de fótons foi utilizada, chamada de *Tally F8*, cujo registro de altura de pulso fornece a distribuição de energia dos pulsos criados em uma célula que modela um detector físico e fornece deposição de energia em uma célula. Contar fótons dessa maneira é análogo a uma medição de espectro em um analisador multicanal.

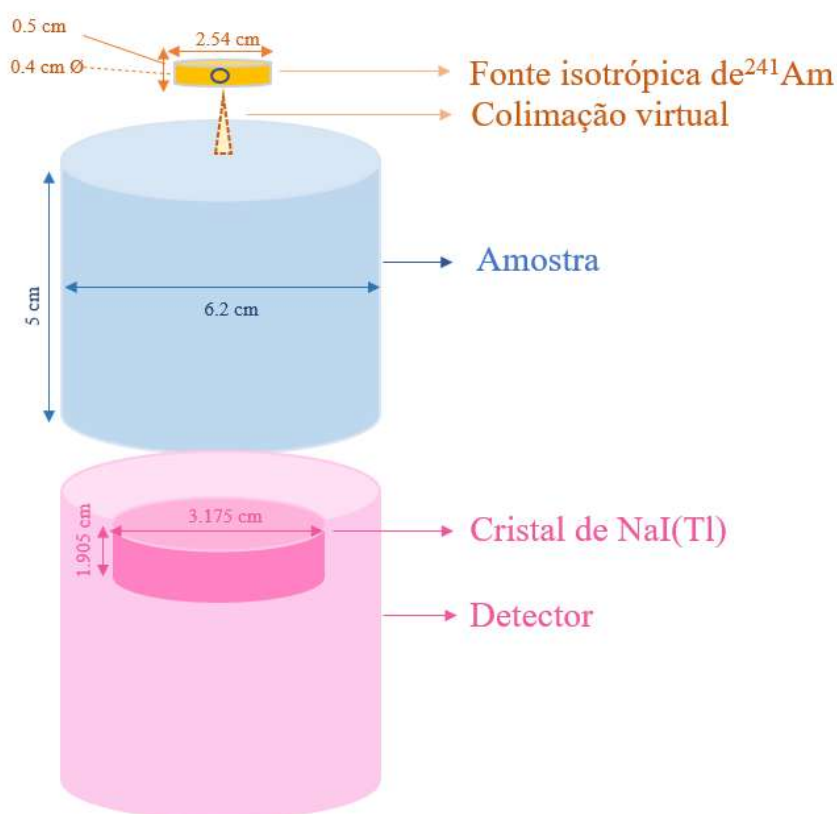


Figura 11: Esquemático da simulação para dois tipos de sais

3.4 Modelagem da Água do Mar Artificial

A água do mar artificial é descrita por MILLERO (2013) como uma mistura dos principais componentes da água do mar que se aproxima muito das concentrações da água do mar real. Como a composição da água do mar

Aproveitando a geometria do estudo da água contendo dois tipos de sais, foi inserida a composição da água do mar artificial proposta por MILLERO (2013), com salinidade $S=35$, conforme os parâmetros da Tabela 7. O valor calculado para a densidade foi de $1,035 \text{ g/cm}^3$. Nesta etapa também foi utilizado o recurso da colimação virtual, assim como a Distribuição de Altura de Pulsos (PHD) com a Tally F8 e GEB. Como esta etapa é apenas de modelagem, não foi usado nenhum fator de correção nas quantidades de sais em sua composição, como foi feito para as etapas contendo os dois tipos de sais.

3.5 Estudo de Geometria usando o MCNP-X

Para o estudo com o objetivo de avaliar o modelo de geometria mais adequado, dois modelos foram desenvolvidos. No primeiro caso, tanto a fonte quanto o detector foram colimados com chumbo de mesmo diâmetro de abertura (0,4 cm) e mesma espessura (4 cm), com fonte isotrópica, amostra de 1 cm e um detector de cintilação NaI (TI) de 3,81 cm de diâmetro, mostrado na Figura 12.

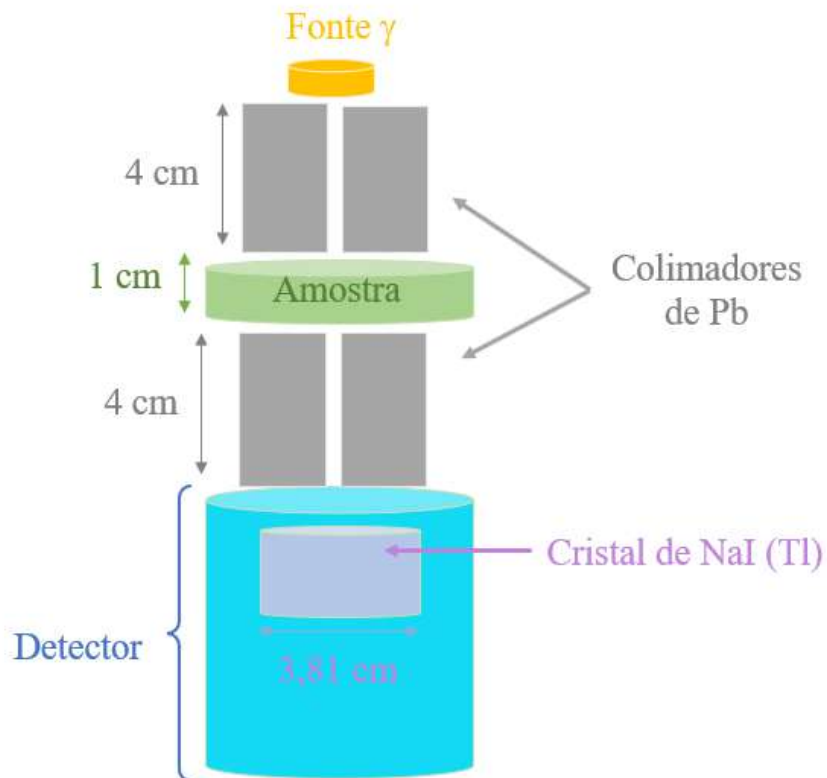


Figura 12: Esquemático do estudo de geometria com colimadores de chumbo.

Para um segundo caso, apenas o detector foi colimado com chumbo, e para a fonte foi utilizada a colimação virtual. Em ambos os casos, foram variados o material da amostra e energia da fonte (59 keV, 81 keV, 356 keV e 662 keV). Os materiais utilizados como amostra são mostrados na Tabela 9. Os dados dos materiais foram retirados do *Compendium* de materiais (MCCONN *et al*, 2011). Foram escolhidos 1 elemento, um composto e uma mistura com o objetivo de entender como a modelagem responde a mudanças de material começando pelo mais simples, um elemento, passando por um composto simples, e finalizando com uma mistura simples formada por dois compostos também simples.

Tabela 9: Materiais do *Compendium* usados como amostra no estudo de geometria

Material	Composição	Fórmula	Densidade (g.cm ⁻³)
Elemento	Alumínio	Al	2,698900
Composto	Água	H ₂ O	0,998207
Mistura	Água do Mar	H ₂ O : NaCl	1,023343

Com a geometria elaborada, foram feitas as simulações considerando 10^8 eventos gerados. Os resultados das simulações foram usados para calcular o coeficiente de atenuação mássico para cada amostra e energia.

CAPÍTULO 4

Resultados e

Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de cada tipo de estudo elaborado nesta tese. Todos os resultados experimentais e simulados foram comparados com valores de referência usando banco de dados do XCOM.

4.1 Resultados experimentais e simulados para 1 tipo de sal

Os resultados dessa etapa do estudo foram divididos em experimental e simulados para melhor visualização.

4.1.1 Resultados experimentais para 1 tipo de sal (NaCl)

Os resultados experimentais mostrados na [Tabela 10](#) são para a energia do ^{241}Am e comparados com o valor de referência obtido no XCOM. Com erros relativos inferiores a 1%, as amostras com concentrações de sal com 2%, 4% e 6% evidenciam a sensibilidade da metodologia em identificar mínimas concentrações e densidades baixas. Ainda que acima de 5%, as amostras contendo 8% e 10% ainda podem ser consideradas satisfatórias.

Tabela 10: Resultados experimentais e comparação com o XCOM para a energia de 59,54 keV

Teor de NaCl	Experimental	NIST – XCOM	Erro relativo %
2%	0,2079 cm ² •g ⁻¹	0,2097 cm ² •g ⁻¹	0,85
4%	0,2114 cm ² •g ⁻¹	0,2128 cm ² •g ⁻¹	0,64
6%	0,2163 cm ² •g ⁻¹	0,2159 cm ² •g ⁻¹	0,20
8%	0,2069 cm ² •g ⁻¹	0,2189 cm ² •g ⁻¹	5,46
10%	0,2071 cm ² •g ⁻¹	0,2220 cm ² •g ⁻¹	6,68

Na [Tabela 11](#) os resultados para a energia de 81 keV do ^{133}Ba são mostrados e assim como no caso anterior, é comparado com o valor teórico do XCOM. Para este estudo, os valores referentes aos erros relativos são significativamente altos, revelando que o uso de uma fonte que emite mais de uma energia, como é o caso da fonte de ^{133}Ba , mesmo que a energia acima de 81 keV seja sensivelmente mais alta (356 keV), possa interferir na medida, e no uso da equação de Beer-Lambert, seja oportuno utilizar apenas fontes monoenergéticas. Uma outra justificativa está relacionada a geometria da fonte, que impossibilitou que fosse colimada para o experimento.

Tabela 11: Resultados experimentais e comparação com o XCOM para a energia de 81 keV

Teor de NaCl	Experimental	NIST – XCOM	Erro relativo %
2%	$0,1250 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$0.1838 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	31,98
4%	$0,1272 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$0.1848 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	31,14
6%	$0.1203 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$0.1857 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	35,17
8%	$0.1157 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$0.1867 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	37,98
10%	$0.1210 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$0.1877 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	35,49

4.1.2 Resultados da simulação para 1 tipo de sal (NaCl)

Os resultados das simulações feitas no MCNPX para as duas energias mostrados na [Tabela 12](#) e [Tabela 13](#) salientam a necessidade do uso de colimador ao menos na fonte, pois a falta de colimação contribuiu para o erro relativo alto, evidenciando a imposição do uso de colimadores.

Tabela 12: Resultados da simulação para um tipo de sal usando a fonte de ^{241}Am

Concentração	μ/ρ MCNPX [cm ² /g]	μ/ρ NIST XCOM [cm ² /g]	Erro relativo %
2%	0,154197	0,2097	26,47
4%	0,157344	0,2128	26,06
6%	0,160479	0,2159	25,67
8%	0,160669	0,2189	26,60
10%	0,166674	0,2220	24,92

Tabela 13: Resultados da simulação para um tipo de sal usando a fonte de ^{133}Ba

Concentração	μ/ρ MCNPX [cm ² /g]	μ/ρ NIST XCOM [cm ² /g]	Erro relativo %
2%	0.107639	0.2097	48.67
4%	0.108767	0.2128	48.89
6%	0.109959	0.2159	49.07
8%	0.109929	0.2189	49.78
10%	0.112277	0.2220	49.42

4.2 Resultados experimentais e simulados para 2 tipos de sais

Na segunda etapa, tem-se os resultados da titulação, usada para o cálculo da densidade das soluções contendo os sais NaCl e KBr, os resultados experimentais e simulados para cada amostra de solução.

4.2.1 Titulação e cálculo da densidade

As titulações foram feitas em triplicata e foi obtido um fator de correção com valor de 0,96, que foi usado para ajustar o valor da concentração de sais nas amostras multiplicando o valor teórico por este valor de correção, exibido na [Tabela 14](#) e na [Tabela 15](#).

Tabela 14 : Ajustes das massas e concentrações para o NaCl

Amostra	Massa Teórica [g]	Concentração teórica [mol/kg]	Massa ajustada [g]	Concentração ajustada [mol/kg]
P-50%	12,439	0,2129	11,9414	0,2043
P-20%	19,902	0,3406	19,1059	0,3269
Padrão	24,878	0,4257	23,8829	0,4087
P+20%	29,853	0,5108	28,6589	0,4904
P+50%	37,317	0,6386	35,8243	0,6130

Tabela 15: Ajustes das massas e concentrações para o KBr

Amostra	Massa Teórica [g]	Concentração teórica [mol/kg]	Massa ajustada [g]	Concentração ajustada [mol/kg]
P-50%	0,051	0,0004	0,0490	0,0004
P-20%	0,083	0,0007	0,0797	0,0007
Padrão	0,103	0,0009	0,0989	0,0008
P+20%	0,124	0,0010	0,1190	0,0010
P+50%	0,155	0,0013	0,1488	0,0013

Os valores obtidos com a multiplicação pelo valor de correção foram usados para calcular as densidades de cada solução usando a relação de massa específica da [Equação \(6\)](#) e os resultados se encontram na

[Tabela 16](#) com variações na densidade inferiores a 0,05 g/cm³ em cada ponto da curva experimental.

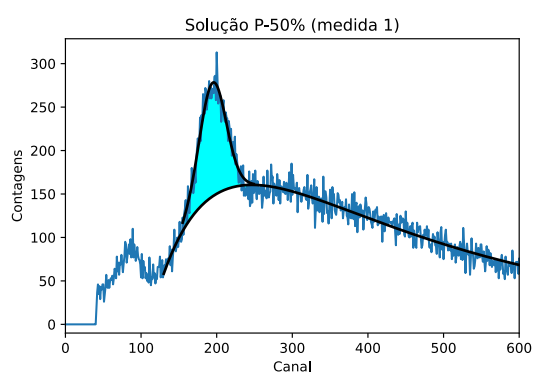
$$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (6)$$

Tabela 16: Densidade das soluções para 2 sais

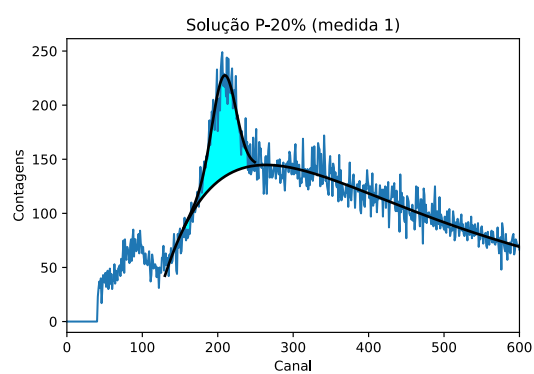
Amostra	Densidade [g•cm ³]
P-50%	1,0120
P-20%	1,0192
Padrão	1,0240
P+20%	1,0288
P+50%	1,0360

4.2.2 Resultados experimentais para 2 tipos de sais (NaCl e KBr)

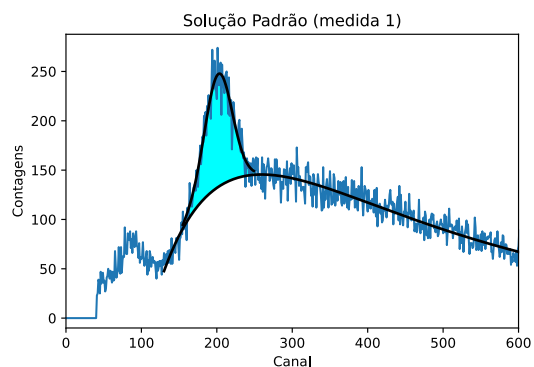
Cada amostra foi medida em triplicata, de forma que os valores I e I_0 (intensidades) correspondem à média aritmética da área gaussiana para cada amostra da curva experimental. Para obter os valores das variáveis I e I_0 a área abaixo da curva de contagem foi integrada, como exibida na [Figura 13](#), dividida em (a), (b), (c), (d), (e) e (f).



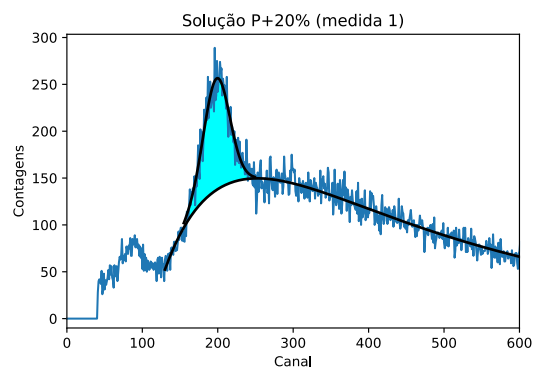
(a)



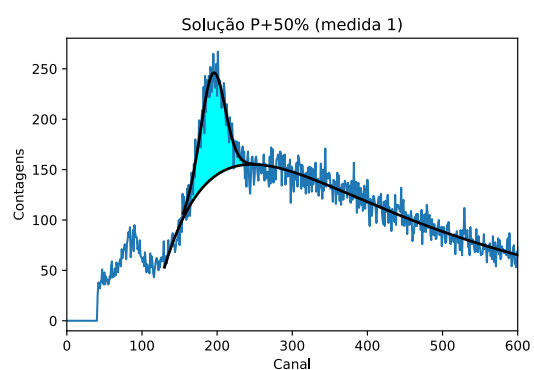
(b)



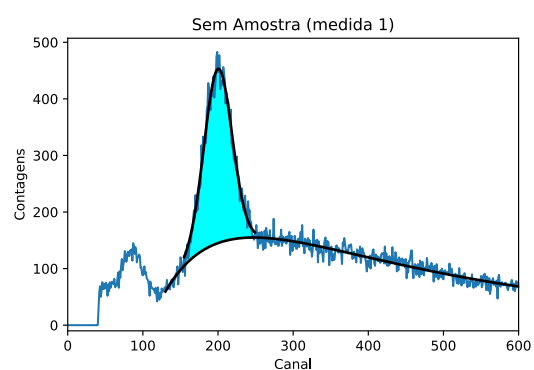
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 13: Região da área da curva de contagem integrada para os valores de I e I_0 para a primeira medida de cada amostra.

O valor do coeficiente de atenuação mássico (μ/ρ) foi calculado para cada amostra com base na Equação de Beer-Lambert e os resultados são exibidos na [Tabela 17](#), onde cada valor de intensidade é acompanhado pelo valor do erro associado a medida, sendo o erro padrão na média.

Tabela 17: Resultados experimentais do coeficiente de atenuação mássico para 2 sais

Amostra	Intensidade	Coeficiente de atenuação
	[contagens]	mássico
	I	μ_{EXP}
P-50%	5558 ± 103	0,1821
P-20%	3673 ± 75	0,2621
Padrão	5011 ± 216	0,2002
P+20%	4873 ± 136	0,2047
P+50%	4104 ± 126	0,2364
Sem amostra (I_0)	13970 ± 104	—

Para a validação experimental, o valor calculado para o coeficiente de atenuação mássico de cada amostra foi comparado com o valor de referência do NIST através do XCOM, mostrados na [Tabela 18](#). Os valores de erro para μ_{EXP} foram calculados utilizando propagação de erros, mostrado na [Equação \(7\)](#). Foi assumido que o erro de medida da altura das soluções é de 1 mm e das densidades é de 10^{-4} g/cm³. O resultado para a amostra P-20% mostra um comportamento diferente em relação ao valor de referência que as demais amostras, que pode ser justificado pela baixa concentração de sais dissolvidos, e indicando a necessidade de aprimorar a etapa de aquisição de dados experimentais, para investigar os fenômenos que estão impactando unicamente nesta amostra.

$$\sigma_{\mu_{EXP}} = \mu_{EXP} \sqrt{\left(\frac{\sigma_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_\rho}{\rho}\right)^2 + \left[\left(\frac{\sigma_I}{I}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{I_0}}{I_0}\right)^2\right] \ln^{-2}\left(\frac{I_0}{I}\right)}$$

(7)

Tabela 18: Comparação dos valores experimentais com o XCOM

Amostra	μ_{EXP} [cm ² /g]	μ_{XCOM} [cm ² /g]	Erro Relativo Percentual %
P-50%	0,1821 ± 0,0049	0,2085	12,64
P-20%	0,2621 ± 0,0093	0,2097	25,01
Padrão	0,2002 ± 0,0098	0,2105	4,88
P+20%	0,2047 ± 0,0074	0,2112	3,05
P+50%	0,2364 ± 0,0103	0,2124	11,32

4.2.3 Resultados da simulação para 2 tipos de sais (NaCl e KBr)

Com os valores obtidos pelo MCNPX gerados com NPS=10⁸ eventos, foram calculados resultados dos coeficientes de atenuação mássico, conforme a [Tabela 19](#).

Tabela 19: Resultados simulados e cálculo do coeficiente de atenuação mássico para 2 sais

Amostra	Intensidade [unidade arbitrária] I	Erro relativo percentual da Intensidade	Coeficiente de atenuação mássico [cm ² /g] μ_{SIM}
P-50%	0,7150	0,02 %	0,1957
P-20%	0,7062	0,02 %	0,1968
Padrão	0,7003	0,02 %	0,1975
P+20%	0,6944	0,02 %	0,1982
P+50%	0,6855	0,03 %	0,1993
Sem amostra (I_0)	1,9250	0,01%	

Os resultados comparados com valores teóricos de XCOM são mostrados na [Tabela 20](#). O erro relativo em relação ao valor teórico do XCOM para todas as amostras encontra-se inferior a 6,2%, indicando que a modelagem se aproxima dos valores de referência, assim como a possibilidade de aprimoramento do modelo para reduzir o erro relativo.

Tabela 20: Comparação dos valores simulados com o XCOM

Amostra	μ_{SIM} [cm ² /g]	μ_{XCOM} [cm ² /g]	Erro relativo %
P-50%	0,1957	0,2085	-6,12
P-20%	0,1968	0,2097	-6,16
Padrão	0,1975	0,2105	-6,17
P+20%	0,1982	0,2112	-6,14
P+50%	0,1993	0,2124	-6,15

4.3 Resultado para a modelagem da Água do Mar Artificial

Considerando a média da salinidade da água do mar como S=35 e de acordo com a referência da água do mar artificial de [MILLERO \(2013\)](#) mostrada na [Tabela 7](#), foi feita uma simulação com intuito de mostrar que a técnica nuclear através da modelagem usando o MCNPX possibilita identificar a mínima variação na densidade considerando as etapas anteriores, cujos valores de densidade são próximos, mesmo quando o material se torna mais complexo e com componentes em tão pouca quantidade. O resultado é mostrado na [Tabela 21](#).

Tabela 21: Resultado da modelagem da água do mar artificial

Amostra	μ/ρ [cm ² /g]	μ/ρ XCOM [cm ² /g]	Erro relativo %
S=35	0.1976	0.2124	6.98

Quando comparado com o valor de referência obtido através do XCOM, o erro relativo acompanha o valor das simulações das amostras com dois sais. Através do resultado da simulação, surgem novas possibilidades de otimização da geometria na modelagem para redução do erro relativo, assim como para o futuro experimento. Outros componentes poderão ser introduzidos para aproximação real de um sistema contendo água e óleo, diferenciando as fases, e com foco em identificar as variações inerentes a fase da água.

4.4 Resultados da simulação para o estudo de geometria

Os valores encontrados na simulação foram usados para o calcular o coeficiente de atenuação mássico e os resultados foram comparados com os valores de coeficiente de atenuação mássico teóricos do NIST, separados segundo as etapas descritas na metodologia.

4.4.1 Resultados para a simulação contendo colimadores de Pb na fonte e no detector

Os valores dos coeficientes de atenuação mássico usando colimadores na fonte e detector para o elemento alumínio são mostrados na [Tabela 22](#) apresentando erro relativo de até 3%, e propagado até 11% para a maior energia, com resultados próximos aos dos valores teóricos do XCOM.

Tabela 22: Coeficiente de Atenuação Mássico para o elemento Al usando colimadores de Pb

Energia (keV)	μ (cm ² /g)	XCOM μ	Erro relativo percentual	Erro propagado σ_μ
59,54	0,27388	0,28080	2%	1%
81	0,19391	0,19960	3%	2%
356	0,09650	0,09730	1%	6%
662	0,07681	0,07466	-3%	11%

Para o composto formado pela água, os resultados são mostrados a seguir na [Tabela 23](#) que indicam baixo erro relativo percentual exceto para a energia 662 keV que apresenta erro relativo percentual de 15%, que pode ser justificado pelo valor baixo para densidade da amostra e sua espessura, combinados com a energia que interage menos em material de baixa espessura e densidade. Ainda assim, os valores calculados para a atenuação mássica estão próximos dos valores teóricos.

Tabela 23: Coeficiente de Atenuação Mássico para o composto água usando colimadores de Pb.

Energia (keV)	μ (cm²/g)	XCOM μ	Erro relativo percentual	Erro propagado σ_μ
59,54	0,20336	0,20660	2%	4%
81	0,17999	0,18290	2%	4%
356	0,11032	0,11110	1%	13%
662	0,09860	0,08574	-15%	23%

Para a mistura de água com sal, os resultados estão na [Tabela 24](#) e indicam boa concordância com os valores teóricos, com erro relativo percentual de até 9%, ou seja, uma redução no erro relativo percentual quando comparado com a água pura, evidenciando que um pequeno acréscimo no valor da densidade do material, devido à sua composição ligeiramente mais densa (cerca de 2,52% de acréscimo), mostra-se suficiente para atenuar mais a radiação sem alterar a espessura da amostra.

Tabela 24: Coeficiente de Atenuação Mássico para a mistura de água com sal usando colimadores de Pb.

Energia (keV)	μ (cm²/g)	XCOM μ	Erro relativo percentual	Erro propagado σ_μ
59,54	0,20308	0,21220	4%	4%
81	0,17015	0,18470	8%	4%
356	0,10078	0,11070	9%	14%
662	0,08923	0,08536	-5%	25%

4.4.2 Resultados para a simulação contendo colimador virtual na fonte e colimador de Pb no detector

Os resultados usando colimação virtual na fonte para o elemento alumínio conforme exibido na [Tabela 25](#) apresentando erros abaixo de 1%, sendo assim, uma melhora estatística quando comparado com os valores obtidos com a colimação com chumbo.

Tabela 25: Coeficiente de Atenuação Mássico para o elemento Al usando colimação virtual na fonte

Energia (keV)	μ (cm²/g)	XCOM μ	Erro relativo percentual	Erro propagado σ_μ
59,54	0,27947	0,28080	0,5%	0,05%
81	0,19840	0,19960	0,6%	0,04%
356	0,09668	0,09730	0,6%	0,2%
662	0,07418	0,07466	0,6%	0,4%

Para o composto de água, os resultados são exibidos na [Tabela 26](#) apresentando erros inferiores a 1%, otimizando em relação aos resultados com os dois colimadores de chumbo.

Tabela 26: Coeficiente de Atenuação Mássico para o composto água usando colimação virtual na fonte

Energia (keV)	μ (cm²/g)	XCOM μ	Erro relativo percentual	Erro propagado σ_μ
59,54	0,20534	0,20660	0,6%	0,1%
81	0,18176	0,18290	0,6%	0,1%
356	0,11061	0,11110	0,4%	0,4%
662	0,08535	0,08574	0,5%	0,8%

Na mistura formada por água e sal, os resultados da [Tabela 27](#) mostram boa concordância com os valores teóricos, com erro relativo até 10% para a energia de 662 keV, que seria a energia que menos interage com o material de baixa densidade e espessura.

Tabela 27: Coeficiente de Atenuação Mássico para a mistura água com sal usando colimação virtual na fonte

Energia (keV)	μ (cm²/g)	XCOM μ	Erro relativo percentual	Erro propagado σ_μ
59,54	0,20529	0,21220	3%	0,1%
81	0,17230	0,18470	7%	0,1%
356	0,10026	0,11070	9%	0,4%
662	0,07719	0,08536	10%	0,9%

O uso da colimação virtual possibilita um estudo aprimorado da geometria do colimador, pois avalia a abertura ideal em relação ao ângulo sólido projetado na amostra, assim como no detector, auxiliando na manufatura de colimadores de chumbo.

CAPÍTULO 5

Conclusões

A metodologia proposta para a tese caminhou em pequenos passos para que o ponto de partida fosse do elementar ao mais complexo que os recursos permitissem alcançar. Iniciar os estudos com apenas um tipo de sal, NaCl, que é sal encontrado em maior concentração nas águas salgadas independente de suas origens, foi essencial para entender como o sistema responderia com as variações de 2% a 10% de sal. O propósito foi estudar um arranjo controlado, com a quantidade de cada componente padronizada.

Os resultados experimentais onde foi usado unicamente o NaCl como sal dissolvido em água deionizada apresentaram boa concordância para a baixa energia do ^{241}Am , que é a proposta do trabalho em usar fontes com baixas energias. Para os resultados usando a energia de 81 keV do ^{133}Ba os resultados mostraram erro relativo alto para todas as concentrações, evidenciando a preferência por uso de colimadores e de fontes monoenergéticas para esse tipo de estudo, considerando que as amostras possuem espessura pequena e densidades próximas a da água pura. Portanto, quando maior for a energia, menos as amostras irão atenuar.

Os resultados das simulações para um tipo de sal indicaram valores altos para o erro relativo quando comparados com o valor de referência, revelando a necessidade de acrescentar colimadores na fonte e no detector, assim como na seção experimental, concluindo a etapa do estudo para a avaliação de medidas sem o uso de colimadores.

No estudo onde as amostras são compostas de solução com NaCl e KBr, a etapa da titulação foi essencial para quantificar a fração de cada sal, mostrando que mesmo com o uso de uma balança de precisão, ocorrerá uma perda de massa do material utilizado. O ajuste do valor das massas foi feito com o uso do fator de correção aplicado nos cálculos de massa de cada sal, possibilitando o prosseguimento para a próxima etapa experimental.

Os resultados experimentais para as soluções contendo os dois tipos de sais, NaCl e KBr foram satisfatórios em 4 pontos da curva experimental, excetuando a concentração

P-20% cujo erro apresentado foi 2 vezes superior ao de menor concentração, o P-50%. Ainda que o erro neste único ponto evidencie a necessidade de melhoramento da metodologia, de forma alguma invalida a técnica desenvolvida.

As simulações baseadas no experimento anterior auxiliam na validação do experimento, onde os erros relativos são inferiores ao do experimento, indicando a possibilidade de aprimoramento experimental, mas ainda, corroborando com a metodologia aplicada no experimento.

A simulação da composição da Água do Mar Artificial proposta por MILLERO (2013) apresenta erro relativo ligeiramente acima das simulações anteriores, de 6,98% quando comparado com o valor de referência obtido através do XCOM. Neste caso, como não foi obtido valores experimentais devido à dificuldade pandêmica mundial, além do estudo para titulação lembrando que além do NaCl, outros sais também possuem íons de cloro, elevando o nível de dificuldade na etapa de titulação, e considerando que a simulação contendo dois tipos de sais foi baseada no experimento, pode-se considerar que a simulação para a água do mar artificial encontra-se no caminho próximo de um experimento.

Os estudos referentes a geometria ideal indicaram que o uso de colimadores na fonte e no detector devem ser considerados e contribuem para uma melhor estatística de contagens, reduzindo erros estatísticos.

Resumidamente, em razão da simplicidade inicial da proposta da tese, e seu progresso rumo a complexidade de cada etapa, a proposta foi atingida, sugerindo a possibilidade da continuidade desta pesquisa em futuras oportunidades.

Trabalhos Futuros

Ao iniciar os estudos referentes ao tema proposto, muitas adversidades surgiram no caminho, e algumas se transformaram em possibilidades de novas aplicações. Algumas dessas possibilidades serão descritas a seguir.

- Experimento com água de formação e água do mar: Utilizar dados da composição da água do mar e da água de formação para reproduzi-los em laboratório, realizar medidas experimentais e modelagem no MCNPX.
- Experimento com a água do mar artificial padrão: Usando a composição proposta por MILLERO (2013) para a água do mar artificial e considerando mais repetições de medidas, assim como a geometria estudada onde foi usada colimação tanto na fonte quanto no detector, pretende-se elaborar um novo arranjo experimental, e validar o modelo simulado no MCNPX.
- Experimento com geometria real: Aproximar a geometria de medida considerando parâmetros de tubulações de água na produção *offshore* (diâmetro e espessura da tubulação, usando inicialmente acrílico).
- Aplicação com raios-X: Adaptar as metodologias aplicadas anteriormente para o uso de raios-X em substituição da espectrometria gama para medir a atenuação das amostras, visando uma aplicação *in situ*.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

- ABOUELWABA, M. S. A.; KENDALL, E. J. M. “The measurement of component ratios in multiphase systems using alpha-ray attenuation”. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 13, n. 3, p. 341, 1980.
- ÅBRO, E.; JOHANSEN, G. A. “Improved void fraction determination by means of multibeam gamma-ray attenuation measurements”. **Flow measurement and instrumentation**, v. 10, n. 2, p. 99-108, 1999.
- ARCHER, J. S; WALL, C. G., 2012. *Petroleum engineering: principles and practice*. Springer Science & Business Media.
- BARLOW, Paul M., 2003. *Ground Water in fresh water-salt water environments of the Atlantic*. Geological Survey (USGS).
- BERGER, M. J. et al. XCOM: Photon cross sections database, NIST Standard Reference database 8 (xgam). Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>, 2010.
- BYUN, Jong-In *et al.* A large buoy-based radioactivity monitoring system for gamma-ray emitters in surface seawater. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 162, p. 109172, 2020.
- CHUNG, K.C., 2001. *Introdução à Física Nuclear*. EdUERJ.
- CIVAN, Faruk., 2015. *Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation*. Gulf Professional Publishing.
- COLLINS, A., 1975. *Geochemistry of oilfield waters*. Elsevier.
- COX, R. Al; CULKIN, F.; RILEY, J. P. “The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural sea water”. In: **Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts**. Elsevier, 1967. p. 203-220.
- DOLAN, Flannery C.; CATH, Tzahi Y.; HOGUE, Terri S. “Assessing the feasibility of using produced water for irrigation in Colorado”. **Science of The Total Environment**, v. 640, p. 619-628, 2018.

- GERWARD, Leif. "Paul Villard and his discovery of gamma rays". **Physics in perspective**, v. 1, n. 4, p. 367-383, 1999.
- GRASSHOF, K.; KREMLING, K.; EHRARDT, M., 1999. *Methods of Seawater Analysis*; 3. compl. rev. and ext.
- HOFSTADTER, Robert. "Alkali halide scintillation counters". *Physical Review*, v. 74, n. 1, p. 100, 1948.
- HOLSTAD, M. B.; JOHANSEN, G. A. "Produced water characterization by dual modality gamma-ray measurements". **Measurement Science and Technology**, v. 16, n. 4, p. 1007, 2005.
- HULT, Mikael *et al.* "Underground gamma-ray measurements of radium isotopes from hydrothermal plumes in the deep Pacific Ocean". **Applied Radiation and Isotopes**, v. 153, p. 108831, 2019.
- JIMÉNEZ, S. M. *et al.* "State of the art of produced water treatment". **Chemosphere**, v. 192, p. 186-208, 2018.
- JOHANNESSEN, Annette Meland; SPILDO, Kristine. "Can lowering the injection brine salinity further increase oil recovery by surfactant injection under otherwise similar conditions?". **Energy & Fuels**, v. 28, n. 11, p. 6723-6734, 2014.
- KAPLAN, Irving., 1962. *Física Nuclear*. Editora Guanabara Dois.
- KHABAZ, Rahim; YAGHOBI, Farhad. "Design and employment of a non-intrusive γ -ray densitometer for salt solutions". **Radiation Physics and Chemistry**, v. 108, p. 18-23, 2015.
- KHORSANDI, M.; FEGHHI, S. A. H. "Design and construction of a prototype gamma-ray densitometer for petroleum products monitoring applications". **Measurement**, v. 44, n. 9, p. 1512-1515, 2011.
- KNOLL, Glenn F., 2010. *Radiation detection and measurement*. John Wiley & Sons.
- L'ANNUNZIATA, Michael F., 2012 (Ed.). *Handbook of radioactivity analysis*. Academic press.
- LIBES, Susan., 2009. *Introduction to Marine Biogeochemistry*.

- LIDE, David R., ed., 2005. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press, Boca Raton, FL.
- MCCONN, Ronald J. *et al.* Compendium of material composition data for radiation transport modeling. Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States), 2011.
- MCNP, X. Monte Carlo Team, MCNP–A General Purpose Monte Carlo N-Particle Transport Code, Version 5. LA-UR-03-1987, Los Alamos National Laboratory, April 2003.
- MILLERO, Frank J. *et al.* The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 55, n. 1, p. 50-72, 2008.
- MILLERO, Frank J., 2013. *Chemical Oceanography*. CRC Press.
- MOHAMED, A. M. O.; ELGAMAL, M.; SAID, R. A. “Determination of water content and salinity from a producing oil well using CPW probe and eigendecomposition”. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 125, n. 2, p. 133-142, 2006.
- PAN, Yanzhi *et al.* “A new model for volume fraction measurements of horizontal high-pressure wet gas flow using gamma-based techniques”. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 96, p. 311-320, 2018.
- PARA O CONSUMO, Manual de Educação. Sustentável. Brasília: Consumers International. MMA/MEC/IDEC, 2005.
- PESSOA, E. K. R. Água produzida utilizada na re-injeção de poços na recuperação secundária de petróleo-uma discussão sobre os parâmetros de qualidade após o tratamento. Monografia. Feira de Santana: Universidade Estadual de Feira de Santana, 2009.
- REBGETZ, M. D.; WATT, J. S.; ZASTAWNY, H. W. “Determination of the volume fractions of oil, water and gas by dual energy gamma-ray transmission”. **Nuclear Geophysics**, v. 5, n. 4, p. 479-490, 1991.

- ROACH, G. J. *et al.* “Multiphase flowmeter for oil, water and gas in pipelines based on gamma-ray transmission techniques”. **Nuclear geophysics**, v. 8, n. 3, p. 225-242, 1994.
- ROSHANI, G. H.; FEGHHI, S. A. H.; SETAYESHI, S. “Dual-modality and dual-energy gamma ray densitometry of petroleum products using an artificial neural network”. **Radiation Measurements**, v. 82, p. 154-162, 2015.
- ROSHANI, Mohammadmehdi *et al.* “Proposing a gamma radiation based intelligent system for simultaneous analyzing and detecting type and amount of petroleum by-products”. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 53, n. 4, p. 1277-1283, 2021.
- SALGADO, César Marques. Identificação de Regimes de Fluxo e Predição de Frações de Volume em Sistemas Multifásicos usando Técnica Nuclear e Rede Neural Artificial. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.
- SALGADO, César M. *et al.* “Salinity independent volume fraction prediction in annular and stratified (water–gas–oil) multiphase flows using artificial neural networks”. **Progress in Nuclear Energy**, v. 76, p. 17-23, 2014.
- SALGADO, William L. *et al.* “Monitoring system of oil by-products interface in pipelines using the gamma radiation attenuation”. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 160, p. 109125, 2020.
- SEEWALD, Jeffrey S. “Organic–inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins”. **Nature**, v. 426, n. 6964, p. 327, 2003.
- SHEHATA, Ahmed Mahmoud *et al.* Reservoir connate water chemical composition variations effect on low-salinity waterflooding. In: Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference. Society of Petroleum Engineers, 2014.
- SHENG, James J., 2010. *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing.
- SKOOG, Douglas, *et al.*, 2005. *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª Ed. Editora Thomson.
- TAUHATA, L. *et al.*, 2014. *Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. 10ª. Ed. Rio de Janeiro/Brasil: Instituto de Radioproteção e Dosimetria.

- TELES, Danilo Ribeiro de Sá; AZEVEDO, Antônio Expedito Gomes de; SANTOS, Christian Pereira Lopes dos. “Caracterização isotópica de águas de formação hipersalinas de um campo de petróleo da Bacia do Recôncavo, Brasil”. **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28, n. 2, p. 291-301, 2010.
- THOMAS, José Eduardo.,2001. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Interciência.
- TSABARIS, Christos *et al.* In-situ radionuclide characterization of a submarine groundwater discharge site at Kalogria Bay, Stoupa, Greece. **Journal of environmental radioactivity**, v. 108, p. 50-59, 2012.
- TSOULFANIDIS, Nicholas., 1995. *Measurement and detection of radiation*. Washington DC, Taylor and Francis.
- TSOULFANIDIS, Nicholas; LANDSBERGER, Sheldon, 2015. *Measurement & detection of radiation*. CRC press.
- WAN, Renpu., 2011. *Advanced well completion engineering*. Gulf professional publishing.
- WRIGHT, R. J. *et al.* “Scale Prediction, Measurement, and Control in a Subsea Satellite Field”. In: **European Production Operations Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1994.
- WORDEN, R. H.; MANNING, D. A. C.; BOTTRELL, S. H. “Multiple generations of high salinity formation water in the Triassic Sherwood Sandstone: Wytch Farm oilfield, onshore UK”. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 3, p. 455-475, 2006.
- ZERMENO-MOTANTE, Maria I. *et al.* “Chemical modeling for precipitation from hypersaline hydrofracturing brines”. **Water research**, v. 103, p. 233-244, 2016.