

PRODUÇÃO DE TRAÇADOR RADIOATIVO POR ELETROMARCAÇÃO DE DERIVADO DE PETRÓLEO COM ¹²³I

Hericka Oliveira Kenup Hernandes Cantuaria

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

Orientador(es): Ademir Xavier da Silva Luís Eduardo Barreira Brandão

Rio de Janeiro Fevereiro de 2016

PRODUÇÃO DE TRAÇADOR RADIOATIVO POR ELETROMARCAÇÃO DE DERIVADO DE PETRÓLEO COM ¹²³I

Hericka Oliveira Kenup Hernandes Cantuaria

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

Examinada por:

Prof. Ademir Xavier da Silva, D.Sc.

Dr. Luís Eduardo Barreira Brandão, D.Sc.

Prof. Delson Braz, D.Sc.

Dr. Cesar Marques Salgado, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL FEVEREIRO DE 2016 Kenup-Cantuaria, Hericka Oliveira Hernandes

Produção de traçador radioativo por eletromarcação de derivado de petróleo com ¹²³I/ Hericka Oliveira Kenup Hernandes Cantuaria. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIV, 77 p.: il.; 29,7cm

Orientadores: Ademir Xavier da Silva

Luís Eduardo Barreira Brandão

Dissertação (mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Nuclear, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 71-77

Traçadores Radioativos. 2. Eletroquímica. 3. Iodo –
 I. Silva, Ademir Xavier *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear.
 III. Título.

DEDICATÓRIA

Ao meu amado esposo Felipe.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus que me sustentou em cada momento da minha vida e me permitiu alcançar mais esta vitória.

Ao meu esposo Felipe por me compreender nos momentos de ausência, por me incentivar nos momentos de dificuldade e por todo carinho dedicado.

Aos meus amados pais, Nilber e Marinete pelo maravilhoso exemplo de vida e por todo apoio durante a minha vida e formação acadêmica.

Aos meus queridos familiares pela torcida e compreensão nos meus constantes momentos de ausência.

Ao meu orientador e amigo Brandão por toda atenção e dedicação em cada momento. Agradeço pelos seus conselhos, palavras de ânimo e o exemplo de vida.

Ao meu orientador Ademir pelo seu empenho e confiança em cada etapa de realização deste trabalho.

Aos demais professores que ao longo da minha jornada acadêmica contribuíram para minha formação.

Ao Programa de Engenharia Nuclear, agradeço à cada professor e funcionário pela confiança e apoio.

Aos meus chefes, Miguel Ângelo e Ana Maria que me apoiaram e me ofereceram os recursos necessários para realização deste trabalho.

Aos estimados colegas de trabalho da Divisão de Radiofármacos do Instituto de Engenharia Nuclear - IEN. Agradeço a contribuição de todos vocês com muito carinho.

A minha amiga Érica por nossa amizade. Agradeço por todo apoio que você me deu para realização deste trabalho.

Ao César, Eduardo, Caroline, Eddie por me ajudarem durante a realização deste trabalho. Muito obrigada por tudo.

Ao vidreiro Moacyr do Instituto de Radiometria e Dosimetria –IRD pela confecção dos materiais utilizados neste trabalho.

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

PRODUÇÃO DE TRAÇADOR RADIOATIVO POR ELETROMARCAÇÃO DE DERIVADO DE PETRÓLEO COM ¹²³I

Hericka Oliveira Kenup Hernandes Cantuaria

Fevereiro/2016

Orientadores: Ademir Xavier da Silva Luís Eduardo Barreira Brandão

Programa: Engenharia Nuclear

Este trabalho propõe a aplicação da técnica eletroquímica para marcação de óleos lubrificantes com ¹²³I radioisótopo como uma alternativa aos métodos tradicionais. O procedimento usual emprega uma sequência de etapas de separação/extração, resultando em doses consideráveis de radiação para o operador e a técnica proposta por este trabalho oferece uma condição ideal para marcação do óleo, pois utiliza um sistema automático e sem necessidade de manipulação por parte do operador. A técnica apresentada permite a fixação do isótopo radioativo na molécula da fase orgânica, reduzindo assim a possibilidade de isótopo radioativo reagir com material da tubulação, viabilizando a medidas de vazão de óleo em diferentes condições. A metodologia é baseada na ligação do radioisótopo de ¹²³I na cadeia carbônica do óleo lubrificante. Este trabalho inclui o desenvolvimento de modelo de célula eletrolítica ideal e utiliza as técnicas de titulação potenciométrica e espectrometria gama para análises quantitativas e qualitativas como forma de monitoramento do processo de marcação. Os resultados obtidos mostram uma eficiência de marcação em torno de 85% na faixa de 25°C à 40°C indicando o método como meio viável para produzir grandes quantidades de derivados de petróleo marcados com isótopo radioativo ¹²³I.

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

RADIOACTIVE TRACER PRODUCTION BY ELETROLABELING OF PETROLEUM DERIVATIVE WITH ¹²³I

Hericka Oliveira Kenup Hernandes Cantuaria

February/2016

Advisors: Ademir Xavier da Silva Luís Eduardo Barreira Brandão

Department: Nuclear Engineering

This work proposes the application of Electrochemical Technique to label lubricants oils with the ¹²³I radioisotope as an alternative to traditional methods. The usual procedure employing a sequence of separation / extraction steps resulting in considerable doses of radiation to the operator and the technique proposed by this work provides an ideal condition to label oil because it uses an automatic system and without necessity to be manipulated by the operator. The presented technique allows the reaction of the radioactive isotope in the organic phase molecule thus reducing the possibility of radiotracer reacts with pipe material and measure oil flow rate in different conditions. The methodology is based on the reaction of the radioisotope ¹²³I in the carbon chain of the lubricant oil. This work includes the development of optimal electrolytic cell model and uses the gamma spectrometry technique and potentiometric titration in quantitative and qualitative analysis to monitor labeling process. The results obtained showed a yield production around 85% at 25°C and at 40°C, that confirm the technique as a new and secure method to produce large quantities of oil derivatives labeled with ¹²³I.

SUMÁRIO

| Ι | CAPÍTULO – INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 1 |
|------|--|----|
| I.1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| I.2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| I | I.2.1 Método Eletroquímico | 4 |
|] | 1.2.2 Método Potenciométrico | 6 |
| I | I.2.3 Traçadores Radioativos | 6 |
| II | CAPÍTULO – FUNDAMENTOS TEÓRICOS | 9 |
| II.1 | REAÇÕES QUÍMICAS | 9 |
| I | II.1.1 Reações de Oxi-Redução | 10 |
| II.2 | ELETROQUÍMICA | 11 |
| I | II.2.1 Pilha | 12 |
| I | II.2.2 Eletrólise | 14 |
| | II.2.2.1 Leis da Eletrólise | 16 |
| II.3 | TIPOS DE TRAÇADORES | 17 |
| I | II.3.1 Propriedades Físico-Químicas do Iodo | 19 |
| II.4 | MARCAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM IODO | 22 |
| 1 | II.4.1 Reação de Adição | 22 |
| I | II.4.2 Oxidação Eletroquímica do Iodo | 23 |
| II.5 | TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS PARA AVALIAÇÃO DA MARCAÇÃO | |
| | ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM IODO | 24 |
| I | II.5.1 Potenciometria | 24 |

| II | 5.2 Índice de iodo | 28 |
|-------|---|----|
| II.6 | TÉCNICAS NUCLEARES PARA AVALIAÇÃO DA MARCAÇÃO | |
| | ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM ¹²³ I | 30 |
| II | 6.1 Espectrometria Gama | 30 |
| III | CAPÍTULO – MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS | 33 |
| III.1 | SÍNTESE PARA MARCAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE | 33 |
| II | 1.1.1 Características do óleo lubrificante usado nos experimentos de marcação | 33 |
| II | .1.2 Traçador Radioativo | 33 |
| II | 1.3 Processo de Marcação eletrolítico | 34 |
| | III.1.3.1 Equipamentos empregados | 34 |
| | III.1.3.1.1 Modelo de Célula Eletrolítica | 36 |
| | III.1.3.2 Reagentes empregados no processo de marcação | 38 |
| III.2 | MÉTODOS DE ANÁLISES QUANTITATIVA E QUALITATIVA | 38 |
| Π | 2.1 Determinação da concentração do íon iodeto | 38 |
| | III.2.1.1 Equipamentos e Reagentes | 39 |
| II | 2.2 Determinação do índice de iodo | 40 |
| | III.2.2.1 Equipamentos e Reagentes para medida do Índice de iodo | 41 |
| II | 2.2.3 Análise por espectrometria gama Análise de amostras contendo ¹²³ I | 42 |
| III.3 | PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS | 43 |
| II | .3.1 Definição do tempo de reação | 44 |
| II | .3.2 Síntese à Frio | 45 |
| II | 1.3.3 Síntese para marcação do óleo lubrificante com ¹²³ I | 46 |
| IV | CAPÍTULO - RESULTADOS | 47 |

| IV.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE IODO PRESENTE NAS | |
|--|----|
| AMOSTRAS EMPREGANDO-SE MÉTODOS QUÍMICOS QUANTITATIVOS E | |
| AMOSTRAS COM IODO ESTAVEL (ANALISE À FRIO) | 47 |
| IV.1.1 Padronização das soluções titulantes Nitrato de Prata (AgNO ₃) [0,1 mol.L ⁻¹] | 47 |
| IV.1.2 Padronização das soluçoes titulantes de Tiosulfato de Sódio [0,1 mol.L ⁻¹] | 49 |
| IV.1.3 Otimização das variáveis ambientais para o processo de marcação | 51 |
| IV.1.3.1 Interferência da temperatura da sala na reação de síntese à frio | 51 |
| IV.1.3.2 Interferência de gradiente no pH da solução na célula de marcação | 52 |
| IV.1.4 Otimização do Tempo de Reação | 53 |
| IV.1.5 Marcação do óleo lubrificante com iodo (Síntese à Frio) | 56 |
| | |
| IV.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE IODO PRESENTE NAS | |
| AMOSTRAS UTILIZANDO MÉTODOS QUÍMICOS QUANTITATIVOS E | |
| AMOSTRAS COM IODO ¹²³ I | 61 |
| IV.2.1 Marcação do óleo lubrificante com iodo radioativo (Síntese com ¹²³ I) | 61 |
| | |
| IV.3 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DE VAZÃO UTILIZANDO | |
| ÓLEO LUBRIFICANTE MARCADO COM IODO ¹²³ I | 67 |
| | |
| V CAPITULO - CONCLUSÕES | 69 |
| | |
| REFERÊNCIAS | 71 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura II.1: Potenciais de Redução (Ered) e Oxidação (Eoxi) |
|--|
| Figura II.2: Reações Eletroquímicas12 |
| Figura II.3: Célula eletrolítica com placa porosa13 |
| Figura II.4: Célula eletrolítica com ponte salina13 |
| Figura II.5: Representação do aspecto visual sistema óleo, óleo/água e emulsão14 |
| Figura II.6: Ordem de Descarga no Eletrodo15 |
| Figura II.7: Espectro característico ¹²³ I |
| Figura II.8: Curva da Função de Excitação do ¹²⁴ Xe enriquecido a 99,9% para irradiação |
| com prótons |
| Figura II.9: Tipos de ligações entre carbonos |
| Figura II.10: Eletrodo referência, indicador e combinado25 |
| Figura II.11:Representação gráfica do ponto de equivalência em titulações |
| potenciométrica |
| Figura II.12: Relação dos parâmetros de eficiência e resolução para (a) detector cintilador |
| Iodeto de sódio (NaI) e (b) detector semi-condutor Germânio (HpGe)[53] |
| Figura II.13: Representação de um detector Cintilador (NaI) [53]Erro! Indicador não |
| definido. |
| Figura III.1: (a)-Aparato experimental do Sistema Eletrolítico para marcação à frio; (b)- |
| Aparato experimental para marcação do óleo com ¹²³ I |
| Figura III.2: Eletrodo Espiral Platina/Irídio, 90/10 |
| |

Figura III.3: (a)- Modelo da Célula Eletrolítica A; (b)- Modelo da Célula Eletrolítica B.37

| Figura III.4: Equipamentos utilizados para a titulação potenciométrica na determinação da |
|--|
| concentração dos íons iodeto |
| Figura III.5: Representação dos <i>Spots</i> das amostras |
| Figura III.6: Fluxograma arranjo experimental para definição do tempo de reação45 |
| Figura III.7: Fluxograma arranjo experimental para síntese à frio |
| Figura III.8: Fluxograma arranjo experimental para síntese com ¹²³ I |
| Figura IV.1: Determinação potenciométrica do ponto de equivalência para a solução |
| titulante: (a)Variação do potencial em função da adição do titulante AgNO ₃ [0,1 mol.L ⁻¹], |
| (b) Potencial máximo para o titulante AgNO ₃ [0,1 mol.L ⁻¹] - cálculo da primeira derivada; |
| (c) Variação do pontencial em torno do ponto de equivalência para titulante AgNO ₃ [0,1 |
| mol.L ⁻¹] com o cálculo da segunda derivada48 |
| Figura IV.2: Curva de calibração para determinação de Iodeto empregando-se a técnica de |
| titulação potenciométrica com titulante Nitrato de Prata [0,1 mol.L ⁻¹]49 |
| Figura IV.3: Padronização da solução titulante de Tiossulfato de Sódio [0,1 mol.L ⁻¹]: (a) |
| variação do potencial em função da adição do titulante Tiossulfato de Sódio; (b) ponto |
| máximo para o titulante Tiossulfato de Sódio cálculo da primeira derivada; (c) variação do |
| pontencial em torno do ponto de equivalência para o titulante Tiossulfato de Sódio e |
| cálculo da segunda derivada |
| Figura IV.4: Variação de temperatura da solução na célula de marcação devido a variação |
| da temperatura do laboratório experimental (célula de marcação em 25°C)51 |
| Figura IV.5: Variação de temperatura da solução na célula de marcação devido a variação |
| da temperatura do laboratório experimental (célula de marcação em 40°C)52 |
| Figura IV.6: Variação no pH da solução na célula de marcação (temperatura de 25°C)53 |

| Figura IV.7: Variação no pH da solução na célula de marcação (temperatura de 40°C)53 |
|---|
| Figura IV.8: Taxa de variação da corrente para experimentos a 25°C |
| Figura IV.9: Taxa de consumo de íons iodeto para experimentos a 25°C55 |
| Figura IV.10: Taxa de variação da corrente para experimentos a 40°C |
| Figura IV.11: Taxa de consumo de íons iodeto para experimentos a 40°C56 |
| Figura IV.12: (a) Variação de temperatura da célula à 25°C devido a taxa de variação de |
| temperatura do laboratório experimental e (b) Taxa de variação do pH para o experimento |
| de marcação de óleo com iodo natural57 |
| Figura IV.13: (a) Variação de temperatura da célula à 40°C devido a taxa de variação de |
| temperatura Do laboratório experimental e (b) Taxa de variação do pH para o experimento |
| de marcação de óleo com iodo natural58 |
| Figura IV.14: Taxa de variação da corrente para o experimento à frio e à 25°C 59 |
| Figura IV.15: Taxa de consumo de íons iodeto para o experimento à frio e à 25°C 59 |
| Figura IV.16: Taxa de variação da corrente para o experimento à frio e à 40°C60 |
| Figura IV.17: Taxa de consumo de íons iodeto para o experimento à frio e à 40°C60 |
| Figura IV.18: (a) Variação de temperatura da célula à 25°C devido a taxa de variação de |
| temperatura do laboratório experimental e (b) Taxa de variação do pH para o experimento |
| de marcação de óleo com ¹²³ I62 |
| Figura IV.19: (a) Variação de temperatura da célula à 40°C devido a taxa de variação de |
| temperatura do laboratório experimental e (b) Taxa de variação do pH para o experimento |
| de marcação de óleo com ¹²³ I63 |
| Figura IV.20: Taxa de variação da corrente para o experimento com ¹²³ I à 25°C (a) e à |
| 40°C (b)64 |

LISTA DE TABELAS

| Tabela III.1: Características do óleo utilizado no experimento. | 33 |
|---|----|
| Tabela III.2: Reagentes utilizados no preparo do eletrólito | 38 |
| Tabela III.3: Reagentes utilizados na determinação de íons iodeto | 40 |
| Tabela III.4: Reagentes utilizados na determinação do índice de iodo | 41 |
| Tabela IV.1: Dados referentes à determinação do índice de iodo à 25°C | 61 |
| Tabela IV.2: Dados referentes à determinação do índice de iodo à 40°C | 61 |
| Tabela IV.3: Resultados referentes à análise por espectrometria gama das amostras do experimento realizado à 25°C | 65 |
| Tabela IV.4: Resultados referentes à análise por espectrometria gama das amostras do experimento realizado à 40°C | 66 |
| Tabela IV.5: Dados referentes à determinação do índice de iodo à 25°C com ¹²³ I | 66 |
| Tabela IV.6: Dados referentes à determinação do índice de iodo à 40°C com ¹²³ I | 66 |

I CAPÍTULO INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 INTRODUÇÃO

A produção de petróleo e seus derivados no Brasil é hoje um assunto de grande interesse estratégico para o desenvolvimento econômico do país. No ano de 2014 o volume de petróleo produzido no mundo aumentou cerca de 2,4% em relação ao ano de 2013, alcançando a marca de 88,7 milhões de barris/dia. Neste mesmo ano, o Brasil ocupou o posto de 15° lugar no *ranking* mundial de reservas provadas de petróleo, com volume estimado em 16,2 bilhões de barris, com destaque para o estado do Rio de Janeiro, detentor de 81,9% das reservas provadas *offshore* no país.

A distribuição de *royalties* sobre a produção de petróleo e de gás natural, que atualmente é regida pela Lei nº. 9.478/1997 [2] sofreu em 2014 um aumento de 8,6% em relação ao ano anterior, o equivalente a 16,8 bilhões de reais. Desse total, 32,6%, ou seja, 5,5 bilhões pertencem ao estado do Rio de Janeiro [1].

Neste contexto econômico, dispositivos e metodologias que venham a colaborar com o cálculo mais exato da quantidade de petróleo produzido em cada ponto de extração é de grande interesse tanto para as empresas produtoras, que pagam os *royalties*, como para os estados produtores que recebem os dividendos proporcionais ao volume produzido em sua região.

Hoje, a produção de Petróleo no Brasil é realizada em nove bacias petrolíferas, das quais quatro merecem destaque: as bacias de Campos, de Santos, do Espírito Santo e do Recôncavo Baiano. A grande maioria (90%) do petróleo produzido no Brasil vem de campos *off-shore*, ou seja, plataformas exploratórias no litoral brasileiro, sendo a bacia de Campos localizada na região que se estende por todo o litoral do Espírito Santo até o norte do Rio de Janeiro a maior e a principal bacia petrolífera brasileira (responsável por cerca de 80% da produção nacional); e a bacia de Santos que se estende desde o litoral sul do estado do Rio de Janeiro até o norte do estado de Santa Catarina é a bacia petrolífera com maior

potencial de crescimento do Brasil. É nela que se encontra a camada pré-sal recentemente descoberta e explorada a partir de 2012 [1].

Dentre as diversas teorias existentes para explicar a origem do petróleo, a mais difundida é a de sua origem orgânica onde a decomposição de material orgânico depositado em bacias sedimentares, em condições específicas de temperatura e pressão, após milhares de anos dão origem ao petróleo e o gás natural [3]. Para existência do petróleo é necessária ainda a presença da rocha formadora, da rocha acumuladora e da trapa. Após o processo inicial ocorrido na rocha formadora, o petróleo é expulso e fica depositado na rocha acumuladora. A função da trapa é impedir o escoamento dos hidrocarbonetos gerados [4].

Normalmente, o petróleo e o gás natural coexistem, porém, dependendo das condições de pressão e temperatura, haverá maior quantidade de um ou de outro [3]. O material formado fica armazenado no interior de rochas porosas, logo é necessária a perfuração das rochas para a extração do petróleo e do gás natural. O processo de extração envolve a injeção de água para controle da pressão interna do poço explorado. Por esse motivo, o material extraído constitui um fluido multifásico composto por sedimentos minerais, petróleo, gás natural e água.

A produção de um poço *off-shore* basicamente é um processo de escoamento de fluidos desde as profundezas do poço até a superfície, onde estes fluidos são separados nas suas diferentes frações: líquida (hidrocarbonetos, compostos orgânicos e principalmente água) e gasosa (gás natural). Em todos os poços *off-shore* sempre há produção de água, inicialmente em quantidades pequenas, pois para se manter a pressão do reservatório a água é injetada. A medida de vazão de óleo cru produzido nos poços apresenta uma série de dificuldades tecnológicas devido à grande variação físico-química do fluido bombeado.

No que diz respeito ao transporte, o uso de oleodutos para a movimentação de petróleo, gás natural e outros derivados é de suma importância financeira, uma vez que permite a transferência de grandes quantidades destes produtos a um baixo custo em relação ao uso de outros modais [5]. No Brasil, foram contabilizados no ano de 2014, 601 dutovias destinadas à movimentação do petróleo e gás natural, dos quais 150 dutos (14,3 mil km) eram destinados ao transporte e 451 dutos (5,4 mil km) para transferência [1].

Porém, o escoamento em oleodutos possui uma característica complexa no que diz respeito ao acompanhamento da medida de vazão do fluido, uma vez que este apresenta um comportamento multifásico [6,7]. A medida de vazão pode ainda ser afetada, por exemplo, por vazamentos e pela obstrução parcial ou total do duto, que pode estar relacionada ao surgimento de incrustações nas paredes do duto [8].

Do ponto de vista econômico-ambiental, vários países têm investido na aplicação de técnicas para o monitoramento da medida de vazão em oleodutos visando à prevenção de possíveis danos ambientais provocados por vazamentos e os danos financeiros referentes à perda de matéria-prima e/ou a obstrução dos dutos. Porém, em muitos casos, a técnica utilizada interrompe a operação da instalação o que acentua ainda mais as perdas econômicas [9]. Além disto, os medidores de vazão convencionais geralmente são introduzidos no sistema ficando em contato com o fluido, o que pode causar danos aos sensores, logo esse tipo de detector deve ser calibrado frequentemente ou até mesmo substituído por um equipamento novo, nas duas situações deve-se considerar os custos envolvidos.

Neste sentido, torna-se fundamental a utilização de um sistema de medida de precisão que permita a avaliação *in situ* dos problemas pertinentes ao escoamento de fluidos em oleodutos. O uso de traçadores marcados com isótopos radioativos tem sido difundido nos últimos anos, devido às vantagens provenientes de sua utilização. Existe atualmente um grande número de marcadores desenvolvidos para as mais diversas áreas de aplicação [10], sobretudo deve-se definir o marcador que melhor se adapta as características do material a ser marcado [6,7, 28].

O Iodo-123 ultrapuro é um dos isótopos radioativos do iodo. Devido ao seu grau de pureza [11], apresenta grande potencial para sua utilização como marcador, uma vez que a interferência no processo de marcação decorrente de impurezas é reduzida significativamente.

Neste trabalho, a técnica de marcação eletroquímica será apresentada como alternativa ao método convencional baseado na extração por solvente [12], uma vez que esta técnica expõe diretamente ao operador à radiação no momento da síntese de marcação do composto orgânico. Para avaliação do método proposto foram utilizadas as técnicas de titulação potenciométrica e espectrometria gama.

O somatório destas considerações levou a escolha do tema deste trabalho, tendo como o objetivo principal o desenvolvimento de uma metodologia para marcação eletroquímica de derivados de petróleo com o isótopo radiativo ¹²³I.

Destacam-se como objetivos secundários:

- Desenvolver o protótipo de uma célula eletrolítica para marcação de óleo lubrificante baseado na aplicação da técnica eletroquímica.
- Desenvolver uma metodologia baseada nas técnicas de titulação potenciométrica e espectrometria gama para análise qualitativa e quantitativa do composto orgânico marcado.

I.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O levantamento bibliográfico apresentado a seguir relaciona os principais trabalhos já publicados relacionados ao desenvolvimento e aplicação das técnicas eletroquímica e eletroanalítica como base para o desenvolvimento da metodologia de marcação de compostos orgânicos proposta neste trabalho. Além disso, são apresentadas algumas publicações relacionadas ao uso industrial de radiotraçadores, com destaque para seu uso na indústria petroquímica.

I.2.1 Método Eletroquímico

No final do século XVIII, estudiosos da época já pesquisavam os efeitos da aplicação da eletricidade para o favorecimento de reações químicas. Em 1791, Luigi Galvani observou a relação entre a contração muscular de um réptil a partir do estímulo elétrico. Em 1801, o físico italiano, Alessandro Giuseppe Volta, desenvolveu a primeira "pilha" ao interligar com arcos de cobre e zinco recipientes preenchidos por uma solução ácida. Mais tarde, esse modelo rudimentar foi aprimorado quando Volta criou um dispositivo composto por discos dos mesmos metais (cobre e zinco). Os discos eram

separados por um tecido umedecido em solução ácida para favorecer a movimentação das cargas de forma a gerar uma corrente elétrica contínua. O dispositivo ficou conhecido como pilha, pois os discos de zinco e cobre eram empilhados uns sobre os outros de forma intercalada. A partir deste invento, Volta mostrou que em uma pilha a produção de corrente elétrica é obtida a partir de uma reação química espontânea, a ionização da solução ácida [13].

No ano de 1832, Michael Faraday recebeu o Diploma Honorário da Universidade de Oxford após desenvolver as leis da eletrólise que relacionam as massas das substâncias produzidas nos eletrodos e as quantidades de energia transferida na eletrólise. Faraday foi responsável pela criação dos termos eletrólito, ânodo, cátodo, eletrodo e íon [14].

Em 1982, M. Argentini [15] publicou uma revisão bibliográfica a respeito de diversos métodos gerais de marcação de moléculas com isótopos do iodo. Dentre os métodos citados a técnica eletroquímica é apresentada como método viável para marcação de moléculas orgânicas.

Em 2000, J. L. Anderson *et al.* [16] em um trabalho de revisão bibliográfica abordam os conceitos e condições necessárias para aplicação da técnica eletroquímica. Nesta pesquisa foram elencados os requisitos desejáveis para cada componente do sistema eletrolítico, como, células, eletrodos, reagentes utilizados e equipamentos pertinentes.

L. A. Avaca *et al.* [17] relatam no ano de 2002 a difusão das técnicas eletroquímicas e eletroanalíticas ocorridas no Brasil a partir da década de 70. O texto ainda apresenta as perspectivas para o futuro destacando o caráter multidisciplinar da técnica com base nos avanços de sua aplicação em outras áreas do conhecimento.

No ano de 2008, K. Kataoka *et al.* [18] desenvolveram uma metodologia que permite a marcação de compostos aromáticos baseada na oxidação eletroquímica do iodo utilizando como suporte eletrolítico um ácido prótico. Esta metodologia consiste na utilização de uma célula eletrolítica em forma de "H" dividida por uma membrana porosa de vidro. No interior da célula foram introduzidos dois eletrodos de platina (25 mm X 30mm). Para ocorrência da reação foi fornecida uma corrente de 20mA ao sistema. Os autores destacam que a eficiência da reação é aumentada proporcionalmente ao aumento da concentração do ácido utilizado como suporte eletrolítico. Os resultados a partir da

utilização de uma solução de concentração 2,0 molar do ácido sulfúrico, a eficiência para marcação com iodo da molécula de tolueno foi de 90%.

I.2.2 Método Potenciométrico

Em 1956, V.J. Shiner *et al.* [19] apresentaram um método baseado na técnica argentimétrica para determinação de halogênios. Na metodologia apresentada pelos autores, o titulante nitrato de prata 0,1 mol.L⁻¹ é utilizando para execução da técnica de titulação potenciométrica. A comparação dos resultados experimentais com os dados teóricos obtidos pela aplicação da equação de Nernst mostra que o método potenciométrico atingiu precisão de 99% para determinação da concentração dos halogênios em solução.

Na literatura são encontradas normas nacionais [20] e internacionais [21,22,23,24,25] pertinentes à aplicação da técnica de titulação potenciométrica utilizando a solução de Wijs (ICl) para a determinação do índice de iodo em óleos e gorduras.

I.2.3 Traçadores Radioativos

Em 1906, R. B. Dole [26] descreveu o uso da Fluoresteína para o estudo da taxa de fluxo de escoamento de água baseado na propriedade de fluorescência deste corante mesmo em grandes diluições.

Em 1921, A. W. Ambrose [27] discutiu o uso de corantes orgânicos, inorgânicos, cloretos, nitratos e sais de lítio para rastrear o fluxo subterrâneo bifásico (água/óleo) a partir da marcação da água e sua posterior injeção em poços de produção de petróleo.

Em 1923, G. Hevesy, [28]. propôs a utilização de radionuclídeos com traçadores para pesquisas nas áreas de química, física e biologia

Em 1945, F. B. Plummer [29], ainda tratando do estudo do escoamento da água, realizou uma pesquisa onde avaliou a utilização dos tipos de traçadores utilizados anteriormente por Dole e Ambrose e incluiu a aplicação de um traçador radioativo.

Em 1950, S. E. Coomber *et al.* [30] apresentaram um estudo experimental sobre a injeção de materiais radioativos em sistemas de fluxo a partir da marcação da fase orgânica com iodo radioativo.

Em 1954, J. Wade Watkins *et al.* [31] destacam o iodo radioativo como traçador ideal no processo de marcação da fase aquosa no estudo da dinâmica de fluidos em sistemas água/óleo.

Em 1996, em seu estudo sobre a modelagem de transporte de traçadores radioativos em meios porosos, J. G. Ferroni [32] apresentou algumas características desejáveis que devem ser consideradas para a escolha do traçador ideal. Segundo o autor, o traçador deve se deslocar com velocidade semelhante à velocidade do fluido ao qual se deseja monitorar. Além disso, o traçador mesmo em quantidade mínima deve ser altamente detectável, considerando os casos de aplicação real onde estão sujeitos a uma grande diluição.

Em 2007, R. L. Oliveira e L. E. B. Brandão [12] apresentaram uma importante aplicação de traçadores radioativos na marcação de compostos orgânicos para avaliação do comportamento de fluidos com diferentes densidades. Os autores utilizaram a metodologia desenvolvida para a medida simultânea do perfil de deslocamento da fase aquosa e da fase orgânica de uma unidade de separação de óleo/água que é utilizada, por exemplo, em unidades de produção de petróleo e derivados. A metodologia consiste na marcação com Iodo (¹²³I) de um óleo com Monocloreto de iodo (ICI) a partir da redução em meio ácido do iodato de potássio (KIO₃) a iodo (I₂). O processo é baseado na transferência do isótopo radioativo ¹²³I para as duplas ligações do óleo utilizando a técnica de separação por solvente. No estudo foram utilizados dois detectores Foi obtido como resultado uma eficiência de marcação em torno de 80%.

Em 2009, E. G. Santos [33] ao estudar o desenvolvimento de nanomarcadores para serem utilizados na marcação de hemoglobinas para diagnóstico da anemia falciforme destacou como vantagem na utilização de radiotraçadores a possibilidade de se utilizar pequenas quantidades de material radioativo, uma vez que os traçadores apresentam alta sensibilidade de detecção.

Em 2010, R. E. M. Candeiro e W. P. Pereira [9] publicaram um relatório técnico sobre a produção dos traçadores radioativos Iodo elementar (I₂) e Iodeto de metila (CH₃I) marcados com ¹²³I, na forma de Iodeto de Sódio (Na¹²³I) propondo uma metodologia para síntese e teste de identificação dos traçadores. Os resultados apontam para uma eficiência de 83,3% na síntese de produção do iodo elementar e 97% na síntese do Iodeto de metila.

Em 2013, E. R. Gonçalves [8] realizou um estudo sobre a aplicação de traçadores radioativos na determinação da medida de vazão em oleodutos pela técnica de Contagem Total feita a partir da injeção de um óleo lubrificante foi utilizado como traçador ¹⁹⁸Au. Detectores cintiladores NaI(Tl) "2x2" foram utilizados nas medidas para detecção da nuvem da radiação proveniente da utilização do traçador. A técnica utilizada apresentou resultados satisfatórios em relação à reprodutibilidade do método.

II CAPÍTULO FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 REAÇÕES QUÍMICAS

Uma reação química é caracterizada pela transformação da matéria que resulta em mudanças qualitativas na composição química de uma ou mais substâncias reagentes para a formação de um ou mais produtos [34]. Essas transformações podem provocar, por exemplo, a alteração das ligações entre átomos ou íons e mudanças na geometria da molécula.

Com base neste conceito de modificação da matéria, verifica-se que na ocorrência de uma reação pelo menos uma ligação química será criada ou desfeita dependendo do tipo de transformação que as substâncias reagentes serão submetidas. Essas transformações estão relacionadas a fatores cinéticos e termodinâmicos [35]. As reações químicas podem ser caracterizadas relacionando, por exemplo, o número de substâncias que atuam como reagente com o número de substâncias obtidas como produto. Usando este critério, as reações químicas são classificadas como; síntese, análise, simples troca e dupla troca [14].

As reações de síntese ou adição são aquelas em que um ou mais reagentes dão origem a um único produto (a). As reações de análise ou decomposição ocorrem quando um único reagente dá origem a dois ou mais produtos (b). As reações de simples troca ou deslocamento caracterizam-se pela presença de pelo menos um reagente simples e ou composto que ao reagirem dão origem a novas substâncias, sendo pelo menos uma simples e a outra composta (c). As reações de dupla troca são aquelas nas quais duas substâncias compostas reagem entre si para formar duas novas substâncias compostas (d).

$$R_A + R_B \to P_C \tag{a}$$

$$R_A \to P_B + P_C \tag{b}$$

$$R_A + R_{XY} \to P_{AX} + P_Y \tag{c}$$

$$R_{AB} + R_{XY} \to P_{AY} + P_{XB} \tag{d}$$

As reações podem ainda ser classificadas como reações de oxi-redução e reações sem oxi-redução, com base na variação do número de valência (oxidação) dos reagentes e dos produtos desta reação [35].

II.1.1 Reações de Oxi-Redução

Historicamente o termo oxidação era aplicado para denominar uma reação onde oxigênio era aceito por uma substância, em contra partida, quando o oxigênio era removido de um composto utilizava-se o termo redução [14]. Com o passar do tempo foi observado que outros elementos além do oxigênio também poderiam sofrer o mesmo fenômeno, então este conceito foi aprimorado. Sendo assim, as reações de oxi-redução podem ser definidas como aquelas em que a formação de produtos está diretamente ligada à transferência de elétrons entre os átomos ou íons das substâncias reagentes [34]. Em síntese, essas reações caracterizam-se pela variação da carga elétrica que um átomo adquire quando estabelece ligações com outros átomos.

As ligações entre átomos ocorrem por meio de ligações do tipo iônica ou covalente, que são identificadas pela transferência e compartilhamento de elétrons, respectivamente. Nas reações de oxi-redução o átomo ou íon que transfere elétrons é denominado agente oxidante e, portanto sofre o fenômeno da redução, retornando ao seu estado fundamental. O átomo ou íon que compartilha elétrons é chamado de agente redutor e sofre o fenômeno da oxidação. É importante ressaltar que estes fenômenos ocorrem simultaneamente.

O número de ligações entre os átomos é limitado pelo número de valência do elemento químico em questão. Sendo assim, a valência corresponde à quantidade de átomos de uma determinada espécie que pode se combinar com outros átomos de outras espécies para formar os compostos químicos [14]. Em compostos iônicos, o número de oxidação é a carga elétrica do íon e indica o número de elétrons que o átomo ganhou ou perdeu. Em compostos moleculares, este número representa a carga teórica que o átomo adquiriria caso a ligação covalente fosse quebrada, neste contexto, os elétrons ficariam com o átomo mais eletronegativo [36]. A eletronegatividade é a capacidade que um átomo tem de atrair elétrons para si [35]. A Figura II. 1 representa os potenciais de Redução (Ered) e Oxidação

 (E_{oxi}) das espécies químicas conforme sua eletronegatividade, expressos em volts para uma solução aquosa 1 mol.L⁻¹ a 25 °C e 1 atm.

| | Potencial de redução (E ⁰ _{red}) | Estado reduz | zido | Estado oxidado | Potencial de oxidação (E ⁰ _{oxid}) | |
|--------|--|------------------|------|--|--|--------|
| | - 3,04 | Li | | Li ⁺ + e ⁻ | + 3,04 | 1 |
| | - 2,92 | K | = | K* + e- | + 2,92 | |
| 0 | - 2,90 | Ba | = | Ba ²⁺ + 2 e ⁻ | + 2,90 | |
| H | - 2,89 | Sr | = | Sr ²⁺ + 2 e ⁻ | + 2,89 | 0 |
| θ | - 2,87 | Ca | 4 | Ca ²⁺ + 2e ⁻ | + 2,87 | R |
| = | - 2,71 | Na | 4 | Na ⁺ + e ⁻ | + 2,71 | E |
| \leq | - 2,37 | Mg | ₹ | Mg ^{2*} + 2e ⁻ | + 2,37 | \leq |
| 0 | - 1,66 | Al | = | Al ³⁺ + 3e ⁻ | + 1,66 | 0 |
| R | - 1,18 | Mn | ₽ | Mn ²⁺ + 2 e ⁻ | + 1,18 | R |
| S | - 0,83 | H, + 2(OH)- | ₽ | 2 H,O + 2 e- | + 0,83 | ES |
| 2 | - 0,76 | Zn | 7 | Zn ^{2‡} + 2 e ⁻ | + 0,76 | C |
| Z | - 0,74 | Cr | = | Cr ³⁺ + 3 e ⁻ | + 0,74 | E |
| E | - 0,48 | S2- | ₹ | S+2e ⁻ | + 0,48 | A |
| E | - 0,44 | Fe | 4 | Fe ²⁺ +2e ⁻ | + 0,44 | T |
| H | - 0,28 | Co | ₹ | Co ²⁺ + 2e ⁻ | + 0,28 | D |
| A | - 0,23 | Ni | 7 | Ni ²⁺ + 2 e ⁻ | + 0,23 | E |
| S | - 0,13 | Pb | = | Pb ²⁺ + 2 e ⁻ | + 0,13 | 5 |
| Ã | 0,00 | H, | .≓ | 2H ⁺ + 2 e ⁻ | 0,00 | A |
| 0 | + 0,15 | Cu [‡] | = | Cu ²⁺ + e ⁻ | - 0,15 | 0 |
| 0 | + 0,34 | Cu | 4 | Cu ²⁺ + 2 e ⁻ | -0,34 | R |
| XI. | + 0,40 | 2 (OH)- | # | H ₂ O + 1/2 O ₂ + 2 e ⁻ | - 0,40 | E |
| D | + 0,52 | Cu | 4 | Cu* + e- | - 0,52 | 2 |
| A | + 0,54 | 21- | = | I ₂ +2e ⁻ | - 0,54 | T |
| E | + 0,77 | Fe ²⁺ | 7 | Fe ³⁺ + e ⁻ | - 0,77 | 0 |
| m | + 0,80 | Ag | = | Ag ⁺ +e ⁻ | - 0,80 | R |
| | + 0,85 | Hg | = | Hg ²⁺ + 2 e ⁻ | - 0,85 | - |
| | + 1,09 | 2 Br- | ₹ | Br ₂ + 2 e ⁻ | - 1,09 | |
| | + 1,23 | H,O | ₹ | $2H^+ + 1/2O_2 + 2e^-$ | - 1,23 | |
| V | +1,36 | 2 ĈI- | ₽ | Cl ₂ +2e ⁻ | - 1,36 | |
| | + 2.87 | 2 F- | - | F ₂ +2e ⁻ | - 2.87 | |

Figura II.1: Potenciais de Redução (Ered) e Oxidação (Eoxi) [37]

II.2 ELETROQUÍMICA

A Eletroquímica é o ramo da Química que estuda o aproveitamento do fenômeno de transferência de elétrons entre diferentes substâncias com o objetivo de converter energia química em energia elétrica ou vice-versa [34], Figura II.2. De forma mais específica, a Eletroquímica é o estudo das reações de oxi-redução que produzem ou são produzidas pela corrente elétrica [38]. As células electroquímicas podem ser utilizadas

para produzir energia elétrica (células galvânicas), ou consumir eletricidade a partir de uma fonte de tensão externa (células eletrolíticas).



Figura II.2: Reações Eletroquímicas [39]

II.2.1 Pilha

A pilha é um dispositivo que produz uma corrente elétrica a partir de uma reação de oxi-redução espontânea [34]. O funcionamento da pilha depende da utilização de dois condutores constituídos geralmente por metais diferentes. Os condutores são denominados eletrodos e ficam imersos em uma solução aquosa de concentração conhecida do sal formado pelos mesmos cátions do metal utilizado na composição do eletrodo, a esta solução dá-se o nome de eletrólito. O eletrodo que apresenta uma tendência espontânea para perder elétrons é o polo negativo da pilha chamado de ânodo. Na superfície deste condutor ocorrem as reações de oxidação. O eletrodo com tendência espontânea para receber elétrons é o polo positivo chamado de cátodo, e nele se processam as reações de redução. Usualmente o termo oxidante ou agente oxidante é aplicado à substância que sofre redução e provoca a oxidação de outro elemento. Logo, o redutor ou agente redutor será a substância que sofre oxidação e provoca redução.

Os elétrons decorrentes das reações migram do ânodo para o cátodo através de um fio ligado aos eletrodos que serve como meio físico para a passagem da corrente elétrica. A migração só acontece porque os eletrodos e suas respectivas soluções ficam separados por uma membrana porosa (Figura II.3) ou em diferentes recipientes ligados por uma ponte salina (Figura II.4). Os compartimentos formados a partir da divisão da célula eletroquímica são chamados meias-células. Essa configuração não permite a mistura das soluções, caso contrário os elétrons seriam transferidos diretamente do agente redutor para o oxidante e não seria possível a obtenção de uma corrente elétrica contínua. Porém é

importante ressaltar que a barreira física adotada deve permitir a passagem dos íons de uma meia-célula para a outra [38].



Figura II.3: Célula eletrolítica com placa porosa [40]



Figura II.4: Célula eletrolítica com ponte salina [41]

Em determinados tipos de reação onde exista diferença de densidade entre os eletrólitos utilizados, o uso da barreira física pode ser dispensada uma vez que a tensão interfacial entre as fases das soluções se torna suficiente para a separação das mesmas (Figura II.5). Esta condição é satisfeita pelo uso de líquidos imiscíveis. Neste tipo de interação nota-se que a tensão na superfície e na interface entre os líquidos é maior do que aquela observada entre os átomos no interior dos líquidos [42], o que assegura a realização da reação eletroquímica sem que ocorra a mistura entre os eletrólitos.



Figura II.5: Representação do aspecto visual sistema óleo (a), óleo/água (b) e emulsão (c) [43]

II.2.2 Eletrólise

A eletrólise é o processo oposto ao que ocorre nas pilhas, portanto, o polo negativo é denominado cátodo e o positivo ânodo, sendo que as reações de oxidação e redução continuam ocorrendo respectivamente no ânodo e no cátodo. Como a reversibilidade de uma reação química não é natural [14], a eletrólise se caracteriza pela aplicação de uma diferença de potencial para que uma reação de oxi-redução não-expontânea possa ocorrer [34].

A diferença de potencial aplicada deve ser suficiente para se obter íons livres a partir da ionização ou dissociação da substância química usada como eletrólito. Os íons são partículas carregadas obtidas pela dissociação das moléculas dos eletrólitos [14]. Logo, a condutância de soluções eletrolíticas é devida à presença dos íons em solução.

A quantidade de corrente que flui através de um determinado eletrólito depende do potencial elétrico aplicado e da resistência da solução. Por definição, a condutividade ou condutância da solução é o inverso de sua resistência. A resistência específica da solução é definida como a resistência oferecida por cm³ de solução, logo a condutividade específica será o inverso deste valor. Deve-se ainda considerar a superfície de reação no eletrodo e a distância entre eletrodos. As equações 1 e 2 representam o cálculo teórico dos valores de resistência e condutividade, respectivamente [43].

$$R = \rho \frac{l}{a} \tag{1}$$

$$C = k \frac{a}{l} \tag{2}$$

Onde:

- R Resistência [ohm]
- ρ Resistência específica [ohm.cm]

a – área dos eletrodos [cm²]

C – Condutividade ou condutância da solução [Siemens]

k – Condutividade específica [Siemens/cm]

l – Distância [cm]

Na eletrólise ígnea o eletrólito utilizado será uma substância iônica fundida, neste caso, apenas as substâncias fundidas serão ionizadas ou dissociadas. Na eletrólise aquosa as moléculas de água presentes na solução podem sofrer ionização e assim irão competir com a substância que compõe o eletrólito no momento de descarga no eletrodo (Figura II.6).



Figura II.6: Ordem de Descarga no Eletrodo [39]

Com a aplicação da diferença de potencial os íons se deslocam para os polos segundo a natureza de suas cargas elétricas, dessa maneira, os cátions se orientam para o cátodo e os ânions para o ânodo. Em seguida ocorre a descarga no eletrodo, os ânions cedem os elétrons ao ânodo e simultaneamente o cátions recebem elétrons do cátodo. Seguindo a prioridade na ordem de descarga do eletrodo, conforme a Figura II.6.

II.2.2.1 Leis da Eletrólise

As leis que regem a eletrólise foram estabelecidas por Michael Faraday em 1832. As leis de Faraday servem como base de cálculo teórico com caráter quantitativo, uma vez que relacionam as massas das substâncias produzidas nos eletrodos com a quantidade de energia necessária para ocorrência da reação [14].

Segundo a primeira lei de Faraday, a massa da substância eletrolisada é diretamente proporcional à quantidade de corrente elétrica que atravessa a solução durante um intervalo de tempo.

$$m = \int I dt \tag{3}$$

Onde:

m – Massa da substância eletrolisada [g]

I – Corrente elétrica [A]

t - Tempo [segundo]

De acordo com a segunda lei de Faraday, a mesma quantidade de eletricidade irá eletrolisar diferentes quantidades de massa de diferentes sustâncias que serão proporcionais aos respectivos equivalentes-grama (E) de oxi-redução. Por exemplo, usando duas células, a primeira contendo uma substância A e a segunda uma substância B, se as células estiverem ligadas em série a quantidade de eletricidade que passa pelas duas células será igual, porém as quantidades das massas depositadas serão diferentes e proporcionais ao equivalente-grama de cada substância.

$$\frac{m_A}{E_A} = \frac{m_B}{E_B} \tag{4}$$

Onde:

m_A – Massa da substância A [g]

m_B – Massa da substância B [g]

EA – equivalente-grama da substância A

E_B – equivalente-grama da substância B

Em síntese, a segunda lei de Faraday permite determinar a quantidade de matéria (mol) de elétrons que participa da eletrólise com a massa da substância que foi formada ou transformada durante esse processo.

Sendo a carga do elétron igual a $1,602177 \times 10^{-19}$ C (Coulomb) e o número de partículas constituintes por mol de elétrons, igual a 6.022137×10^{23} , a carga de um mol de elétrons, denominada Faraday (F), pode ser calculada conforme a equação 5.

$$\frac{1,602177 \times 10^{-19} C}{6,022137 \times 10^{23}} \cong 96500 C$$
(5)

Logo, a segunda lei de Faraday, apresenta a relação entre a diferença de potencial "Q" que deve ser aplicada para a conversão de "M" moles de um material em produto, em uma reação que envolve "n" elétrons. Conforme a equação 6:

$$Q = MnF \tag{6}$$

II.3 TIPOS DE TRAÇADORES

A função de um traçador é permitir a obtenção de informações sobre um sistema ou material marcado. A partir de sua aplicação se torna possível o estudo de fenômenos físicos, químicos e biológicos. Para garantia do sucesso da utilização de um traçador é necessário que este apresente características semelhantes ou iguais as do material marcado,

no entanto, uma de suas propriedades deverá diferenciá-lo para que seja possível a sua detecção. Além disso, é fundamental que o traçador não cause perturbações no sistema durante as etapas de injeção, detecção e amostragem [28].

De uma maneira geral, os traçadores são classificados como químicos ou físicos. Os traçadores químicos são utilizados para marcar um elemento ou composto quimicamente idêntico ao traçador, por esta razão permitem o acompanhamento das reações químicas, biológicas e bioquímicas ocorridas no material marcado. Os marcadores físicos, também denominados marcadores de fase, são utilizados para investigação do comportamento físico do material marcado em processos de transporte de massa. Os traçadores químicos e físicos se subdividem em: Estáveis, Ativáveis e Radioativos.

Os traçadores estáveis não sofrem transformações que resultem na alteração de suas propriedades durante o estudo processo ao qual foi empregado. Neste grupo estão os corantes, sais e os isótopos estáveis. Estes traçadores apresentam algumas desvantagens. Por exemplo, os métodos usados na detecção desse tipo de traçador envolvem a medição do índice de refração, cor e condutividade. Essa medida fica comprometida quando a quantidade do traçador está abaixo do limite de detecção do equipamento, sendo necessário o aumento da concentração do traçador utilizado. Em alguns casos essa medida se torna inviável, pois o aumento da concentração do traçador pode causar perturbação do sistema em questão.

Traçadores ativáveis são elementos estáveis que podem ser transformados em radioativos quando bombardeados com prótons, dêutrons, partículas alfa e nêutrons [45]. Esse tipo de traçador apresenta como desvantagem a presença de radionuclídeos indesejáveis provenientes do processo de ativação do material, porém esta condição pode ser minimizada a partir da análise espectrométrica da radiação resultante para determinação da pureza radionuclídica do material [46] ou pela utilização de um elemento estável com alto teor de pureza [11].

Os traçadores radioativos podem ser químicos ou físicos e apresentam como vantagem a precisão com que se pode medi-los mesmo em pequenas quantidades. Por essa razão, os traçadores radioativos encontram grande aplicação em processos analíticos.

Para a seleção do traçador radioativo ideal é importante considerar os seguintes fatores [6,7,28]:

- Tempo de meia-vida: deve-se garantir que o radionuclídeo seja detectado durante o período determinado para o estudo para isso recomenda-se que a meia-vida do radionuclídeo seja superior a este período.
- Atividade específica: O radionuclídeo deve possuir o valor mínimo de atividade, superior a radiação de fundo, que seja adequado para sua detecção.
- Tipo de radiação: deve-se considerar o tipo de radiação de forma a se assegurar sua detecção através do tipo de detector utilizado, neste sentido torna-se necessário o uso de detectores adequados para cada tipo de radiação [46].
- Energia da radiação: É uma característica do radionuclídeo que permite sua identificação quando se utiliza, por exemplo, dois ou mais radionuclídeos como radiotraçadores ao mesmo tempo. O sistema empregado para detecção da radiação deve ser sensível à faixa de energia do(s) radionuclídeo(s) utilizado(s).
- Tipo de traçador: depende do meio de aplicação e pode ser químico ou físico.

II.3.1 Propriedades Físico-Químicas do Iodo

O iodo é um não metal, do grupo dos halogênios da classificação periódica dos elementos, representado pelo símbolo I. Apresenta número atómico 53, com 53 prótons e 53 elétrons, e massa atómica igual a 126,9 u. Em temperatura ambiente, o iodo encontra-se no estado sólido e sublima formando um gás de coloração violeta. Ao contrário dos demais elementos pertencentes ao grupo dos halogênios, o iodo é o único que ocorre na natureza em estado de oxidação positiva, apresentando ainda os estados de oxidação: -1, +3, +5 e +7. Sua eletronegatividade é acentuada devio o fato de possuir sete elétrons em sua camada mais externa. Devido seu raio atômico, o iodo tem certa facilidade em oxidar-se. Sendo a oxidação potencializada quando em presença de soluções com pH ácido [14].

Em solução aquosa, o iodo apresenta-se na forma iônica de iodeto (Γ) e iodato (IO₃). O iodo é pouco solúvel em água, porém a solubilidade pode ser aumentada quando está na forma de iodeto (Γ) devido à formação do triiodeto (I_3^-) [11]. Por outro lado, o iodo apresenta grande solubilidade em substâncias orgânicas, como Álcool Etílico (C₂H₆O), Clorofórmio (CHCl₃), Tetracloreto de carbono (CCl₄) ou Dissulfeto de carbono (CS₂) produzindo soluções de coloração violeta. Em presença de amido se observa uma coloração azul [14].

O elemento iodo possui um único isótopo estável, ¹²⁷I e 32 isótopos radioativos, dos quais se destaca o isótopo ¹²³I, foco de interesse no presente trabalho. A meia-vida do ¹²³I é de 13,2 horas, ou seja, a cada período de 13,2 horas a atividade do material é reduzida à metade. O ¹²³I emite raios gama característicos com energia correspondente à 159 KeV (Figura II.7).



Figura II.7: Espectro característico ¹²³I

O ¹²³I é um isótopo produzido em cíclotrons, sendo geralmente obtido pela irradiação de alvos de óxido de telúrio (TeO₂), iodo natural (¹²⁷I) ou gás Xenônio (¹²⁴Xe).

Na literatura são encontradas pelo menos 25 tipos de reações nucleares, diretas ou indiretas, para obtenção de ¹²³I. As reações diretas são aquelas que utilizam reações nucleares com prótons, dêuterons, hélio-3 e partículas alfa, induzindo a formação do ¹²³I. As reações indiretas são aquelas onde ocorre a formação de um radionuclídeo intermediário, cujo decaimento resulta na formação do ¹²³I.

Apesar da grande variedade de reações existentes para obtenção do ¹²³I, alguns fatores devem ser avaliados no que diz respeito à formação de impurezas decorrentes da ativação do material alvo durante a irradiação. Sendo assim, o material alvo escolhido deve ser puro e mono-isotópico ou isotopicamente enriquecido. O tipo de partícula e sua energia também devem ser escolhidos de forma a minimizar a formação de impurezas [47].

A Figura II.8 relaciona a seção de choque do material em função da energia do próton incidente. A partir da análise gráfica é possível definir qual a melhor faixa de energia do próton para obtenção do ¹²³I.



Figura II.8: Curva da Função de Excitação do ¹²⁴Xe enriquecido a 99,9% para irradiação com prótons [11]

O ¹²³I ultra puro é obtido em cíclotrons pelas reações indiretas (e) e (f) utilizando como material alvo o gás Xenônio (¹²⁴Xe) enriquecido a 99,9%.

$${}^{124}Xe(p,2n){}^{123}Cs \longrightarrow {}^{123}Xe \longrightarrow {}^{123}I$$
 (e)

$${}^{124}Xe(p,pn){}^{123}Xe \longrightarrow {}^{123}I \tag{f}$$

Comparando com os demais processos, as reações (e) e (f) apresentam como vantagem a obtenção de ¹²³I com pureza superior a 99,9% [11]. O elevado grau de pureza reduz os interferentes no processo de marcação eletroquímica com a utilização do ¹²³I como marcador radioativo. Outra vantagem é a simplificação da medida da radiação no campo de aplicação deste traçador, uma vez que são emitidos apenas raios gamas característicos deste radioisótopo.

II.4 MARCAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM IODO

II.4.1 Reação de Adição

Em química orgânica, as reações de adição são típicas em compostos que apresentam ligações duplas e triplas, ou seja, compostos instaurados. Neste tipo de reação um reagente é adicionado a uma ligação dupla ou tripla da substância orgânica [35].

As ligações simples (a) são formadas apenas por uma ligação δ (sigma). As ligações duplas (b) são formadas por uma ligação δ e uma ligação π (pi). As ligações triplas (c) são formadas por uma ligação δ e duas ligações π (Figura II.9).



Figura II.9: Tipos de ligações entre carbonos.

Para que ocorra a adição de átomos ou radicais as ligações π , que são mais fracas em relação as ligações δ , são quebradas. As reações orgânicas do tipo adição podem ser
classificadas em reações de hidrogenação, hidratação, hidro-halogenação e halogenação, sendo esta última o foco de interesse no presente trabalho.

Nas reações de halogenação é adicionado um halogênio, flúor (F₂); cloro (Cl₂); bromo (Br₂) ou iodo (I₂), à cadeia carbônica a partir da quebra das ligações π . Nessas reações são produzidas moléculas que possuem dois halogênios em átomos de carbono vizinhos, essas moléculas são denominadas di-halogenetos vicinais [35]. A reação de adição de I₂ é exemplificada a seguir.

$$H_2C = CH_2 + I_2 \longrightarrow H_2C - CH_2$$
(g)
$$I \qquad I$$

II.4.2 Oxidação Eletroquímica do Iodo

A marcação de compostos orgânicos pela adição de iodo pressupõe a produção de iodo na forma de I₂. Dentre os métodos existentes para preparação de I₂ a partir do Iodeto de Sódio (NaI) [15], será dado destaque ao método de oxidação eletroquímica. Esta técnica envolve a geração do cátion I⁺ a partir da reação de oxidação eletroquímica (h).

$$2I^{-}-2e^{-} \longrightarrow 2I^{+} \longrightarrow I_{2}$$
 (h)

A técnica de oxidação eletroquímica apresenta como vantagem o uso de soluções com baixa concentração de iodo [15] que, do ponto de vista da radioproteção é fundamental, pois em procedimentos que demandam a aplicação do iodo radioativo (¹²³I) a exposição à radiação será minimizada.

Para a aplicação prática da técnica eletroquímica para marcação com iodo é necessária a utilização de uma célula eletrolítica e de eletrodos que não sejam reativos com o meio no qual a reação se processa. Neste caso, recomenda-se o uso de células fabricadas em vidro e de eletrodos constituídos por materiais inertes, como por exemplo, a platina.

Devido o caráter não-expontâneo das reações de eletrólise, a migração das espécies químicas está relacionada ao fornecimento de uma diferença de potencial ao sistema e ao tipo de eletrólito utilizado [14]. O ajuste destes parâmetros envolve a aplicação

de técnicas analíticas de medida quantitativa e qualitativa de forma a se obter o valor ótimo para o melhor rendimento da síntese de marcação do composto orgânico.

II.5 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS PARA AVALIAÇÃO DA MARCAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM IODO

A eletroanalítica compreede um conjunto de metodologias analíticas aplicáveis em medidas qualitativas e quantitativas a partir das propriedades elétricas de uma determinada solução. As aplicações destas técnicas fornecem um amplo conjunto de informações capazes de descrever e caracterizar um sistema eletroquímico, como por exemplo, o valor de corrente, resistência e diferença de potencial em função do tempo de reação [48].

As técnicas eletroanalíticas apresentam como vantagem em relação a outros métodos analíticos o uso de uma instrumentação de custo relativamente menor, baixo limite de detecção e a especiação química do analito em questão. A condutimetria, voltametria, amperometria e potenciometria são exemplos de técnicas eletroanalíticas. Sendo a potenciometria o foco de interesse no presente trabalho.

II.5.1 Potenciometria

A potenciometria consiste em uma técnica eletroanalítica baseada na medida do potencial elétrico, na ausência de corrente significativa (i), tendo como objetivo a determinação da concentração de uma espécie iônica [49].

É importante ressaltar que não existe um processo capaz de medir o valor absoluto do potencial de um único elétrodo. Os dispositivos existentes medem apenas as diferenças de potencial entre eletrodos. No entanto, esta incapacidade de medir o potencial absoluto de um eletrodo não se torna uma limitação prática uma vez que o potencial do elétrodo indicador, cujo potencial é uma função da concentração do íon em solução, pode ser medido em relação a um elétrodo de referência, cujo potencial é constante e conhecido.

Comercialmente, os eletrodos de referência e os indicadores podem ser encontrados em dispositivos independentes (a) ou combinados em um único aparelho (b), conforme apresentado na figura II.10.



Figura II.10: Eletrodo referência, indicador e combinado.

A equação de Nernst (7) serve de base teórica para a relação entre potencial e concentração da espécie química.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln X \tag{7}$$

Onde:

- E Potencial do eletrodo indicador [mV]
- E⁰ Potencial do eletrodo referência [mV]
- R Constante universal dos gases [J K⁻¹ mol⁻¹]
- T Temperatura em escala absoluta [K]
- n Número de mols de elétrons transferidos
- F Constante de Faraday [C mol⁻¹]
- *X* Concentração do Íon [g/L]

Substituindo os valores de $R = 8,315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; T = 298,2 K (25 °C); $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ na equação 7, tem-se a equação 8:

$$E = E^{0} - \frac{0.0257}{n} \ln X$$
(8)

Escrevendo a equação 8 em termos de logaritmo de base decimal, tem-se:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log X$$
 (9)

Logo, conhecendo-se o potencial do eletrodo referência (E^0) é possível determinar o valor de (E) e assim calcular a concentração do íon (*X*) em solução. Neste contexto, observa-se que os eletrodos desempenham um papel fundamental para aplicação da Potenciometria.

A atividade iônica, ou seja, o potencial elétrico medido em uma solução diluída será equivalente à concentração iônica desta solução. Para soluções concentradas tem-se que, a partir do valor da atividade iônica é possível converter este valor para a concentração correspondente. Neste caso, uma única medida do potencial de eletrodo foi utilizada para determinar a concentração da espécie iônica em solução, a este processo chamamos de potenciometria direta, que geralmente é empregada para a determinação direta de cátions, ânions e halogenetos (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻).

A potenciometria direta envolve a medida da força eletro motriz (f.e.m) entre dois eletrodos, um indicador, e um referência, logo a medida da f.e.m deve ser realizada de forma precisa para que não ocorram erros de leitura. Neste tipo de análise utilizam-se eletrodos do tipo íon seletivo, que são construídos a partir de um sensor que converte a atividade de um íon específico dissolvido numa solução em um potencial elétrico que pode ser medido.

Na titulação potenciométrica, a determinação da concentração iônica é realizada de forma indireta a partir da mudança do pH e consequente variação do potencial. A titulação potenciométrica apresenta algumas vantagens em relação ao uso da técnica de titulação volumétrica convencional, na qual a identificação do ponto de equivalência é realizada visualmente com o emprego de um indicador na solução, que ao atingir o ponto final da titulação sofre uma mudança de coloração. Esta metodologia apresenta erro

significativo para identificação do ponto de equivalência quando comparada à técnica de titulação potenciométrica [50].

Na titulação potenciométrica, as medidas do potencial são realizadas ao mesmo tempo em que a titulação progride, sendo o ponto de equivalência determinado no gráfico potencial *versus* volume do titulante (Figura II.11,a) por uma súbita mudança do valor do potencial. O máximo do ponto final é calculado a partir do valor da primeira derivada (Figura II.11,b). Como a variação do potencial em função da adição de solução titulante ocorre mais rapidamente nas vizinhanças do ponto final, aplica-se a segunda derivada (Figura II.11,c) para identificação do ponto de equivalência [49].



Figura II.11:Representação gráfica do ponto de equivalência em titulações potenciométricas [49].

Potenciometria oferece resultados satisfatórios no que se refere à identificação e quantificação dos íons em solução, ao mesmo tempo em que não requer, o uso de equipamentos e insumos de alto custo, o que torna o uso do método potenciométrico bem acessível.

Seja para potenciometria direta ou titulação potenciométrica, a realização das medidas do potencial é feita empregando-se um voltímetro ou um medidor de pH ajustado para a leitura em milivolts (mV). No caso da titulação potenciométrica não automatizada, o registro do valor do potencial deve ser feito após a adição de cada alíquota da solução titulante até se atingir o ponto de equivalência [49].

O presente trabalho terá como foco a aplicação da técnica de titulação potenciométrica para determinação da taxa de consumo de íons iodeto (Γ) ao longo do processo de eletro marcação do óleo lubrificante. Esta análise servirá como parâmetro de avaliação da eficiência da marcação do derivado de petróleo.

II.5.2 Índice de iodo

O índice de iodo é utilizado para a determinação do grau de insaturação de óleos e gorduras e está relacionado às reações de halogenação, nas quais cada dupla ligação da cadeia carbônica de um composto orgânico pode reagir com dois átomos de um halogênio (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) [51]. Para a determinação do índice de iodo se torna necessária à aplicação da Iodometria.

A iodometria consiste em um método de titulação onde uma reação que envolve espécies oxidantes gera como produto o iodo que é titulado e assim quantificado. Por exemplo, ao se adicionar um excesso de iodeto (I⁻) na amostra, ocorre a oxidação e assim o I⁻ passa para a forma de I₂, em seguida o I₂ produzido é então titulado. A iodometria é um método indireto de titulação para a quantificação do iodo.

Outra técnica para quantificação de iodo é a iodimetria, onde o iodo é o próprio titulante a age como oxidante, neste caso tem-se um método de titulação direta. Como a iodimetria não se aplica aos métodos de determinação de índice de iodo, no presente trabalho será dado destaque apenas ao uso da iodometria.

A seguir são listadas algumas das normas nacionais e internacionais que descrevem os procedimentos experimentais a serem adotados para a determinação do índice de iodo [50].

- ABNT MB 77 Determinação do índice de iodo em óleos e gorduras vegetais [20].
- AOCS Tg 1a-64 Iodine Value of Fatty Acids, Wijs Method [21].
- ASTM D 5554-95 (06) Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Fat and Oils [22].
- DIN 53241-1 Determination of iodine value by methods using Wijs solution [23]
- EN 14111 Fatty acid methyl esters (FAME): determination of iodine value [24].
- ISO 3961 Animal and vegetable fats and oils Determination of iodine value [25].

As normas citadas foram elaboradas por diferentes organismos de normalização, como: ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), AOCS (American Oil Chemists' Society), ASTM (American Society for Testing and Materials), DIN (Deutsches *Institut für Normung*), EN / ISO (*European Normalization*) e ISO (*International Standard Organization*). Todas as normas citadas fazem referência à titulação volumétrica utilizando o reagente de Wijs, cujo composto reativo é o cloreto de iodo (ICl) e utilizam o amido solúvel como indicador para determinação do ponto final. Algumas normas citam à técnica potenciométrica como alternativa para determinação do ponto final da titulação, neste caso o uso de amido como indicador pode ser dispensado uma vez que a mudança do potencial indicará o ponto final da titulação, como já mencionado.

O índice de iodo calculado a partir de uma reação onde o iodo foi utilizado como reagente halogenado representará o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de lipídios. Na prática, o quanto maior o índice de iodo calculado, maior será o número de duplas ligações, ou seja, maior será o grau de insaturação do composto orgânico [51].

A equação 10 se aplica ao cálculo do índice de iodo:

$$I_{I_2} = \frac{\frac{M_{I_2}}{k} \times (Vb - Vt) \times Ct}{ma}$$
(10)

Onde:

 I_{I_2} - Índice de iodo

 M_{I_2} - Massa Molar do iodo [g.mol⁻¹]

k - número de elétrons transferidos na reação

Vb- Volume de titulante adicionado na titulação do branco [mL]

- Vt Volume de titulante adicionado na titulação da amostra [mL]
- *Ct* Concentração do titulante [mol.L⁻¹]
- *ma* Massa da amostra [g]

Sendo o valor da massa molar do iodo $M_{I_2} = 253,81$ g.mol⁻¹ e o número de elétrons transferidos k = 2, tem-se:

$$I_{I_2} = \frac{12,69 \times (Vb - Vt) \times Ct}{ma} \tag{11}$$

O índice de iodo é um número adimensional, geralmente descrito como uma faixa de valores, uma vez que o grau de insaturação pode sofrer uma variação sazonal devido ao processo de fabricação do óleo ou gordura.

No presente trabalho, a determinação do índice de iodo no óleo marcado servirá como base para a avaliação da eficiência de marcação.

II.6 TÉCNICAS NUCLEARES PARA AVALIAÇÃO DA MARCAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM ¹²³I

II.6.1 Espectrometria Gama

A espectrometria gama consiste em uma técnica quantitativa e qualitativa usada para análise de radionuclídeos emissores gama, cujos principais detectores utilizados são os cintiladores e semicondutores [46].

A eficiência de um detector é proporcional à largura à meia altura do pico, do inglês, *FWHM* (*width at half maximum*) e representa numericamente a diferença entre dois valores extremos de uma variável independente no qual ela, a função, atinge metade de seu valor máximo. Quanto maior o valor *FWHM*, menor será a resolução do fotopico.

A Figura II.12 relaciona os parâmetros de eficiência e resolução através de uma comparação dos espectros obtidos em análises empregando o detector cintilador Iodeto de sódio (NaI) (a) e o detector semi-condutor Germânio (HpGe) (b).



Figura II.12: Relação dos parâmetros de eficiência e resolução para (a) detector cintilador Iodeto de sódio (NaI) e (b) detector semi-condutor Germânio (HpGe)[53].

Considerando como exemplo a análise de uma fonte de Césio-137, tem-se que para as medidas executadas em detectores do tipo semi-condutores o resultado esperado para *FWHM* será 0,8 KeV, enquanto para detectores cintiladores o valor passa a ser 29 *KeV* [52].

Observa-se então que os detectores semi-condutores são indicados para medidas de natureza qualitativa por possuírem maior resolução o que contribui para a melhor discriminação do sinal para identificação de um determinado radionuclídeo emissor gama.

Devido sua eficiência, os detectores cintiladores são amplamente empregados para medidas de ordem quantitativa [52]. Logo, este tipo de detector será o foco de interesse no presente trabalho.



Figura II.13: Representação de um detector Cintilador (NaI) [53

Nos detectores cintiladores, o sistema de detecção envolve uma série de processos sucessivos até a obtenção final de um pulso de carga que é proporcional à energia depositada no detector. Esse processo representado pela Figura II.13, consiste na interação da radiação com o cristal cintilador que, por sua vez, reage produzindo excitações em sua rede cristalina. Ao deixar o estado excitado são produzidas radiações na faixa de frequência da luz visível. Esta radiação é absorvida por efeito fotoelétrico no fotocatodo de uma fotomultiplicadora onde os elétrons livres produzidos são multiplicados até possuírem intensidade suficiente para produzir um pulso de dezenas a centenas de milivolts (mV) de altura [46,52].

III CAPÍTULO MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

III.1 SÍNTESE PARA MARCAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE

III.1.1 Características do óleo lubrificante usado nos experimentos de marcação

A tabela III.1 apresenta as características do óleo lubrificante Lubrax Essecial SJ 20W50 que será marcado com o radionuclídeo ¹²³I.

| Densidade a 20/4°C | 0,8846 g.cm ⁻³ |
|-----------------------|---------------------------|
| Ponto de fulgor (VA) | 240°C |
| Ponto de fluidez | -24°C |
| Viscosidade à 40°C | $183,7 \text{ cSt}^*$ |
| Viscosidade à 100°c | 20,8 cSt* |
| Índice de viscosidade | 134 |
| Cinzas sulfactadas | 0,50% peso |

Tabela III.1: Características do óleo utilizado no experimento [54].

*Viscosidade Cinemática (cSt)= viscosidade absoluta (cP) / densidade (g.cm⁻³).1 cSt= 1 mm²s⁻¹

III.1.2 Traçador Radioativo

Durante a fase de ajuste dos parâmetros de marcação, visando minimizar a exposição à radiação gama, foi empregada a solução de Iodeto de Sódio (NaI) à frio. Posteriormente, após o estabelecimento de todos os parâmetros físico/químicos da reação de marcação, foi utilizada a solução que continha ¹²³I, nesta etapa se fez uso de uma blindagem de chumbo na bancada experimental e de dosímetros para registro das doses.

O radionuclídeo ¹²³I (E_{γ} = 159 KeV e T¹/₂= 13,2 horas) utilizado nesta pesquisa na forma da solução de Iodeto de Sódio (NaI) foi fornecido pela Divisão de Radiofármacos DIRA/IEN/CNEN. O radionuclídeo é produzido no cíclotron CV-28 via reação nuclear do tipo (p, 2n) a partir da irradiação do gás Xenônio (¹²⁴Xe), com pureza equivalente a 99,9%, com feixe de prótons na faixa de energia de 24 MeV.

O Iodeto de Sódio (NaI-¹²³I) fornecido comercialmente pela Divisão de Radiofármacos DIRA-IEN/CNEN para uso na medicina nuclear, contém em sua composição uma solução de Tiossulfato de Sódio (Na₂S₂O₃) como agente conservante que impede a oxidação da solução de NaI marcada com ¹²³I. Porém a presença do Na₂S₂O₃ em solução não favoreceria a oxidação eletroquímica para obtenção de iodo na forma de I₂. Logo, as amostras fornecidas para este estudo não continham o agente redutor mencionado.

III.1.3 Processo de Marcação eletrolítico

III.1.3.1 Equipamentos empregados

Todo conjunto de equipamentos utilizados para monitorar o processo de marcação eletrolítica é mostrado na Figura III.1. Nas reações eletroquímicas para marcação à frio, foi utilizada uma fonte de tensão (a), marca: ICEL, modelo: PS-4000. Para um melhor acompanhamento da reação, o multímetro (b), marca: UNIGOR, modelo: 4S foi ligado em paralelo ao sistema para medir a tensão aplicada ao sistema. A medida da corrente elétrica foi feita utilizando o Amperímetro (c), marca: UNI-T, modelo: DT830B. As medidas de pH e temperatura do eletrólito foram realizadas com o Phmetro (d), marca: MARTE, modelo: MB-10 em conjunto com sensor de temperatura e um eletrodo (e), marca: ANALYSER, modelo: 2A14/PA. Para o aquecimento e a agitação do sistema utilizou-se uma chapa aquecedora (f) com agitador acoplado, marca: IKA, modelo: C-MAG HS7, conforme a figura III.1 (a).

Para realização dos experimentos com ¹²³I manteve-se a mesma configuração do sistema utilizado para marcação à frio, incluindo-se neste arranjo uma blindagem (g) de chumbo para minimizar os efeitos provenientes dos raios gama decorrentes do decaimento radioativo do ¹²³I, como mostrado na Figura III.1 (b).









Figura III.1: (a)-Aparato experimental do Sistema Eletrolítico para marcação à frio; (b)-Aparato experimental para marcação do óleo com ¹²³I

Em todos os experimentos foram utilizados dois eletrodos inertes em formato espiral, marca: Heraeus, constituídos por liga de Platina e Irídio, na proporção 9:1. Os eletrodos são mostrados na figura III.2.



Figura III.2: Eletrodo Espiral Platina/Irídio, 90/10

III.1.3.1.1 Modelo de Célula Eletrolítica

Neste estudo será feita uma comparação entre dois modelos de célula eletrolítica que foram confeccionadas na oficina de vidrarias, da Divisão de Serviço de Mecânica e Eletrônica SECMEL/IRD/CNEN.

O modelo A, mostrado na figura III. 3 (a), é constituído por um bécker de vidro de diâmetro interno 8 cm, com capacidade útil para 200mL, neste foi inserido um outro bécker de diâmetro interno 4 cm, com capacidade útil para 100 mL e com uma membrana de vidro sinterizado fixada no fundo e utilizada como barreira física.

A célula eletrolítica modelo B, mostrada na figura III. 3 (b) e, é constituída por um bécker de vidro de diâmetro interno 8 cm, com capacidade útil para 200 mL, onde foram inseridos três tubos de vidro com diâmetro interno 2 cm, cada. Neste modelo não se utilizou barreira física de vidro sintetizado.







Figura III.3: (a)- Modelo da Célula Eletrolítica A; (b)- Modelo da Célula Eletrolítica B

Para realização da síntese com a célula modelo A, o eletrólito foi introduzido no bécker de diâmetro 8 cm, enquanto o óleo foi posto no bécker de diâmetro de 4 cm. Nesta configuração a membrana de vidro sinterizado atua como barreira física para promover a separação dos meios. Um eletrodo de platina foi inserido em cada bécker.

Na configuração utilizando a célula modelo B, os eletrodos de platina são inseridos um em cada tubo de vidro, restando um tubo livre que é destinado à amostragem do meio aquoso, eletrólito. Posteriormente se insere o eletrólito e o óleo. Como a fase aquosa e a fase orgânica são imiscíveis, a tensão interfacial entre os líquidos funciona como uma barreira para que não ocorra a mistura dos meios.

III.1.3.2 Reagentes empregados no processo de marcação

Além dos reagentes citados na tabela III.2, utilizou-se água deionizada no preparo das soluções. Todos os reagentes foram pesados em uma balança analítica, marca: GEHAKA, modelo: BK 200. Todas as vidrarias e pipetas utilizadas no preparo das soluções foram calibradas.

| Reagente | Procedência | Grau de | Fórmula | Massa Molar |
|-----------------|-------------|------------|--------------------|------------------------|
| | | Pureza (*) | Molecular | [g.mol ⁻¹] |
| Ácido Sulfúrico | Quimex | 98% | H_2SO_4 | 98,08 |
| Acetonitrila | JNeon | 99,99% | CH ₃ CN | 41,05 |

Tabela III.2: Reagentes utilizados no preparo do eletrólito

(*) Informações do fabricante, obtidas no rótulo do produto.

O eletrólito é composto por ácido sulfúrico, acetonitrila e água deionizada [18], no presente trabalho utilizou-se os reagentes nas proporções 2:2:1. Esta mesma composição do eletrólito será utilizada em todos os experimentos que se seguem.

III.2 MÉTODOS DE ANÁLISES QUANTITATIVA E QUALITATIVA

III.2.1 Determinação da concentração do íon iodeto

O acompanhamento da reação na fase aquosa, ou seja, no eletrólito, pode ser feita a partir da quantificação dos íons iodeto (Γ) através da titulação potenciométrica das amostras, em duplicata, empregando como titulante uma solução padronizada de Nitrato de Prata (AgNO₃) 0,1 mol.L⁻¹ [14]. Com este resultado é possível determinar a relação existente entre a produção de I₂ a partir da taxa de consumo de íons I⁻ ao longo do tempo.

A solução titulante foi padronizada empregando soluções de Cloreto de Sódio (NaCl) e Cromato de Potássio (K₂CrO₄) [55]. A padronização da solução titulante é necessária, pois é importante que se conheça com exatidão a sua concentração. Caso

contrário, a determinação da concentração de uma espécie química em solução não representará um resultado confiável [14].

III.2.1.1 Equipamentos e Reagentes

Para realização desta análise, utilizou-se uma bureta (a) com capacidade para 50 mL, fixada em um suporte universal (b). Como a titulação exige agitação constante para homogeneização do meio [14], um agitador (c) da marca: QUIMIS, modelo: 011042 foi utilizado. Para medida do potencial elétrico foi utilizado o Phmetro (d) da marca: MARTE, modelo: MB-10, ajustado para escala de leitura em milivolts (mV) acoplado a um eletrodo combinado (Ag/AgCl) (e) da marca: METROHM, modelo: 6.0256.100, conforme a figura III.4.



Figura III.4: Equipamentos utilizados para a titulação potenciométrica na determinação da concentração dos íons iodeto.

Para determinar as concentrações de íons iodeto na amostra, uma curva de calibração foi construída a partir da medida da concentração de íon de iodeto para soluções

de iodeto de sódio para as faixas de concentração: 2,0 mol.L⁻¹; 1,0 mol.L⁻¹; 0,5 mol.L⁻¹; 0,1 mol.L⁻¹ e 0,05 mol.L⁻¹. As soluções da curva de calibração apresentavam as mesmas características da amostra recolhida na etapa experimental.

Os reagentes relacionados na tabela III.3 foram utilizados no preparo e padronização da solução titulante e para o preparo das soluções utilizadas na curva de calibração. Além destes reagentes, utilizou-se água deionizada e a solução eletrolítica preparada conforme o descrito no item III.1.3.2.

| Reagente | Procedência | Grau de | Fórmula | la Massa Molar | |
|------------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| | | Pureza ^(*) | Molecular | [g.mol ⁻¹] | |
| Nitrato de Prata | Vetec | 99% | AgNO ₃ | 169,87 | |
| Cloreto de Sódio | Vetec | 99,5% | NaCl | 58,44 | |
| Cromato de Potássio | JTBaker | 99,99% | K ₂ CrO ₄ | 94,21 | |
| Iodeto de Sódio | Merck | 99,99% | NaI | 149,89 | |

Tabela III.3: Reagentes utilizados na determinação de íons iodeto

^(*) Informações do fabricante, obtidas no rótulo do produto.

III.2.2 Determinação do índice de iodo

Na fase orgânica o acompanhamento da reação pode ser feito por meio da determinação do grau de instauração do óleo a partir do cálculo do índice de iodo. O esperado é que no decorrer da reação as duplas ligações se quebrem para que o iodo gerado na eletrólise se fixe à cadeia carbônica pelo processo de halogenação [14]. Com isso, o número de duplas ligações no óleo tende a diminuir, assim como o número do índice de iodo.

Para determinação do índice de iodo algumas normas recomendam a utilização da solução de *Wijs* [20,21,22,23,24,25]. O volume de reagente *Wijs* adicionado deve ser suficiente para que ocorra a completa reação de adição nas duplas ligações que não foram ocupadas pelo ¹²³I no processo de halogenação. O iodo formado será titulado com uma solução padronizada de Tiossulfato de Sódio (Na₂S₂O₃) na concentração de 0,1 mol.L⁻¹. A

solução titulante foi padronizada empregando Ácido Clorídrico (HCl) e soluções de Iodeto de Potássio (KI) e Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) [55].

III.2.2.1 Equipamentos e Reagentes para medida do Índice de iodo

Os equipamentos utilizados são os mesmos descritos no item III.2.1.1. Dentre as normas existentes na literatura, foi selecionada a norma EN 14111 [24,50]. Esta norma menciona a titulação potenciométrica como metodologia de análise na determinação do incide de iodo. Para execução das análises baseadas na EN 14111, são necessários os reagentes descritos na tabela III.4.

| Dagganta | Procedência | Grau de | Fórmula | Massa Molar |
|---------------------------------|-------------|-----------------------|-------------------|------------------------|
| Keagente | | Pureza ^(*) | Molecular | [g.mol ⁻¹] |
| Ácido Clorídrico | Vetec | 37% | HCl | 36,46 |
| Cloreto de Iodo | Sinthy | 99% | ICl | 222,4 |
| (solução Wijs em Ácido acético) | Sintity | | | |
| Clorofórmio | Vetec | 99,8% | CHCl ₃ | 119,38 |
| Dicromato de Potássio | Vetec | 99% | $K_2Cr_2O_7$ | 294,18 |
| Iodeto de Potássio | Merck | 99,5% | KI | 166,0 |
| Tiossulfato de Sódio | Vetec | 99,5% | $Na_2S_2O_3$ | 158,11 |

Tabela III.4: Reagentes utilizados na determinação do índice de iodo

(*) Informações do fabricante, obtidas no rótulo do produto.

Conforme a EN 14111, pesa-se entre 0,14 a 0,16 g da amostra de óleo em um bécker limpo e seco. Em seguida, a amostra deve ser dissolvida em 20 mL de clorofórmio e 25 mL da solução de *Wijs*. A solução é, então, colocada em repouso por uma hora, junto com uma prova em branco que não contém o óleo. Após o tempo de reação, adiciona-se 20 mL da solução de Iodeto de Potássio (KI) na concentração 10% (m/v) e 150mL de água deionizada. O sistema deve ser agitado por 30 segundos. Em seguida, é realizada a titulação potenciométrica com a solução padronizada de Tiossulfato de Sódio (Na₂S₂O₃) na

concentração de 0,1 mol.L⁻¹ até atingir o ponto de equivalência, verificado pela mudança do potencial.

Na prova em branco, com a ausência de óleo seguindo a mesma sequência de adição dos reagentes até a titulação, não haverá dupla ligação a ser quebrada, logo a titulação será feita apenas para a retirada do excesso de iodo. Esse dado é importante, pois servirá como base de cálculo para determinação do índice de iodo, conforme a equação 11.

III.2.3 Análise por espectrometria gama Análise de amostras contendo ¹²³I

As amostras da fase orgânica e aquosa dos experimentos realizados com ¹²³I serão avaliadas utilizando a técnica de espectrometria gama para avaliação do processo de marcação. Nesta etapa, será realizada a quantificação percentual através da comparação da área líquida do fotopico correspondente a energia de 159 KeV referentes às amostras do eletrólito e do óleo. Espera-se que o ¹²³I migre da fase aquosa para a orgânica, dessa forma, a área líquida do pico 159 KeV das amostras da fase aquosa deve diminuir a medida que a área líquida do fotopico correspondente a energia de 159KeV das amostras da fase orgânica aumenta.

Para realização destas medidas será utilizada uma alíquota de 30 μ L do eletrólito e do óleo, retiradas a cada intervalo de amostragem de 7,5 minutos durante o período de reação determinado. As amostras serão dispensadas em um papel de filtro, formando assim um *spot*, em seguida a amostra será analisada no detector iodeto de sódio dopado com tálio (NaI-Tl) onde as contagens serão realizadas [8]. A Figura III.5 mostra o suporte de papel filtro com a amostra do eletrólito contendo ¹²³I e do óleo marcado com ¹²³I, exemplificando o processo de preparo das amostras.



Figura III.5: Representação dos Spots das amostras

III.3 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

Para realização deste estudo optou-se por avaliar uma variável a dois níveis, através da técnica de planejamento fatorial para assim verificar sua influência no resultado final de medição da variável de resposta.

A variável e seus respectivos níveis selecionados foram escolhidos com base nas referências bibliográficas que apontam os fatores listados abaixo como os mais relevantes para o uso da técnica eletroquímica na marcação de compostos orgânicos e consideram ainda as condições que devem ser atendidas para aplicação da técnica de análise por titulação potenciométrica [60].

- Temperatura A temperatura do meio reacional será o único parâmetro a ser variado em dois níveis, 25°C e 40°C com variação aceitável de ± 2°C [50].
- Potencial hidrogeniônico (pH) O pH deverá permanecer na faixa de 0 a 2 para garantir o uso das técnicas utilizadas nos processos de síntese e análise do processo [56,57].

- Tensão A diferença de potencial aplicada será de 0,7 volts, de acordo com o perfil do eletrólito escolhido [15,18].
- Agitação O meio reacional deverá ser agitado de forma a promover a homogeneização do eletrólito sem que ocorra emulsificação na interface eletrólito/óleo [14,42].
- Corrente O valor da corrente indica o andamento do processo de síntese. No presente trabalho, a estabilização do valor de corrente indicará o fim do processo [14].

III.3.1 Definição do tempo de reação

Nesta etapa, tem-se como objetivo a definição do tempo de reação segundo os parâmetros descritos no item anterior. Para isto, será realizada a amostragem com a retirada de 1 mL, em duplicata, do meio aquoso durante o período de uma hora em intervalos de 7,5 minutos, retirando-se uma amostra inicial em (t₀) para comparação. Serão utilizadas as células modelo A e B descritas no item III.1.3.1.1. As amostras serão tituladas com a solução padronizada de Nitrato de Prata (AgNO₃) 0,1 mol.L⁻¹ para a determinação da concentração de iodeto, conforme o descrito no item II.2.1.

O tempo de reação será definido como o intervalo até o início da estabilização do valor de corrente e da concentração de íons iodeto em solução. Nesta etapa não será realizada amostragem e análise da fase orgânica, pois o objetivo é definir o tempo de reação a partir da concentração dos íons iodeto.

Vale ressaltar que, em se tratando de uma etapa de ajuste experimental utilizou-se apenas a solução iodeto de sódio (NaI) na forma natural, sem a presença do isótopo ¹²³I como forma de se reduzir a exposição à radiação por parte do analista. O fluxograma representado na Figura III.6 descreve esta etapa do arranjo experimental.



Figura III.6: Fluxograma referente ao arranjo experimental para definição do tempo de reação.

III.3.2 Síntese à Frio

Definindo-se o tempo de reação a etapa seguinte terá por objetivo a avaliação do método de marcação à frio. Os experimentos nesta etapa serão realizados apenas no período definido na etapa anterior. As amostras seguirão o mesmo princípio de amostragem do arranjo anterior. Serão realizadas as análises para quantificação de íons iodeto e do índice de iodo das amostras. O fluxograma representado na Figura III.7 descreve esta etapa do arranjo experimental.



Figura III.7: Fluxograma referente ao arranjo experimental para síntese à frio

III.3.3 Síntese para marcação do óleo lubrificante com ¹²³I

Esta etapa tem por finalidade a avaliação do método de marcação com ¹²³I. As amostras seguirão o mesmo princípio de amostragem do arranjo anterior. Serão realizadas as análises para quantificação de iodeto e iodo das amostras pela técnica de espectrometria gama.

Além do uso da técnica de espectrometria gama, nas amostras da fase orgânica foi realizada a determinação do índice de iodo por titulação potenciométrica. Os resultados serão comparados com amostras da prova em branco, sem óleo, e com amostras de óleo não marcado. O fluxograma representado na Figura III.8 descreve esta etapa do arranjo experimental.



Figura III.8: Fluxograma do arranjo experimental para síntese com ¹²³I.

IV CAPÍTULO RESULTADOS

Foram testados dois modelos de células eletroquímicas denominadas A e B. A célula modelo A, composta por uma membrana de vidro sinterizado como barreira física, não apresentou resultados satisfatórios em nenhuma das temperaturas testadas, 25°C e 40°C. Foi observado experimentalmente que ocorre um isolamento elétrico na célula que impede o transporte de elétrons e, portanto, inviabiliza a reação. O que não aconteceu nos testes envolvendo o uso da célula modelo B.

Dessa forma, adotou-se a célula modelo B como a célula de reação para as etapas experimentais seguintes.

IV.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE IODO PRESENTE NAS AMOSTRAS EMPREGANDO-SE MÉTODOS QUÍMICOS QUANTITATIVOS E AMOSTRAS COM IODO ESTAVEL (ANALISE À FRIO)

IV.1.1 Padronização das soluções titulantes Nitrato de Prata (AgNO₃) [0,1 mol.L⁻¹]

Após a padronização da solução titulante, realizada em triplicata foi calculada a media dos resultados. Para o cálculo do ponto de equivalência determinou-se a primeira e a segunda derivada numérica da curva, com o ponto de equivalência localizado nos pontos onde a primeira derivada é máxima e o valor da segunda derivada igual à zero. A Figura IV.1 apresenta os resultados para a padronização da solução titulante AgNO₃ [0,1 mol.L⁻¹] pela variação do potencial em função da adição do titulante (a); para a primeira derivada (b), evidenciando o ponto de máximo; e para a a variação do potencial em torno do ponto de equivalência através do cálculo da segunda derivada (c). O fator da solução padronizada é equivale à 1,023



Figura IV.1: Determinação potenciométrica do ponto de equivalência para a solução titulante: (a)Variação do potencial em função da adição do titulante AgNO₃ [0,1 mol.L⁻¹], (b) Potencial máximo para o titulante AgNO₃ [0,1 mol.L⁻¹]- cálculo da primeira derivada; (c) Variação do pontencial em torno do ponto de equivalência para titulante AgNO₃ [0,1 mol.L⁻¹] com o cálculo da segunda derivada.

Na Figura IV.2 é representada a curva de calibração experimental obtida pela análise por titulação potenciométrica das soluções de Iodeto de Sódio (NaI) nas concentrações: 2,0 mol.L⁻¹; 1,0 mol.L⁻¹; 0,5 mol.L⁻¹; 0,1 mol.L⁻¹ e 0,05 mol.L⁻¹. As soluções foram tituladas com a solução padronizada de Nitrato de Prata (AgNO₃) [0,1 mol.L⁻¹].



Figura IV.2: Curva de calibração para determinação de Iodeto empregando-se a técnica de titulação potenciométrica com titulante Nitrato de Prata [0,1 mol.L⁻¹].

A equação (12) representa a reta ajustada por métodos de mínimos quadrados para os pontos da curva de calibração, com coeficiente de determinação, $R^2 = 0.99$.

$$y = 0,8817 x + 0,4769 \tag{12}$$

IV.1.2 Padronização das soluções titulantes de Tiosulfato de Sódio [0,1 mol.L⁻¹]

O mesmo método foi empregado para a padronização da solução titulante de Tiossulfato de Sódio [0,1 mol.L⁻1]. A figura IV.3 apresenta os resultados para a padronização da solução titulante de Tiossulfato de Sódio [0,1 mol.L⁻1] (a) com a variação do potencial em função da adição do titulante; (b) para a primeira derivada evidenciando o ponto de mínimo; e (c) para a a variação do pontencial em torno do ponto de equivalência através do cálculo da segunda derivada. O fator da solução padronizada equivale a 0,954.



Figura IV.3: Padronização da solução titulante de Tiossulfato de Sódio [0,1 mol.L⁻¹]: (a) variação do potencial em função da adição do titulante Tiossulfato de Sódio; (b) ponto máximo para o titulante Tiossulfato de Sódio cálculo da primeira derivada; (c) variação do

pontencial em torno do ponto de equivalência para o titulante Tiossulfato de Sódio e cálculo da segunda derivada.

IV.1.3 Otimização das variáveis ambientais para o processo de marcação

IV.1.3.1 Interferência da temperatura da sala na reação de síntese à frio

A reação eletroquímica sofre interferência da temperatura da solução, e para assegurar que, durante o tempo máximo de análise de 60 minutos, a contribuição desse efeito não alterasse o processo de marcação eletroquímica, mediu-se a variação da temperatura da solução na célula de marcação em função da temperatura do laboratório de preparação de amostras. A Figura IV.4 mostra o valor da temperatura medido dentro da solução na célula de marcação durante um tempo total de 60 minutos. Nota-se que a temperatura da solução varia entre 23.2 °C à 25.0 °C, essa viração de temperatura é provocada pelo controle térmico do laboratório experimental. O valor de ±2,0 °C não tem efeito sobre a reação de síntese de marcação.



Figura IV.4: Variação de temperatura da solução na célula de marcação devido a variação da temperatura do laboratório experimental (célula de marcação em 25°C)

O mesmo teste foi realizado com a célula mergulhada em um banho térmico com a temperatura estabilizada em 40°C. A curva de variação de temperatura da solução na célula de marcação é mostrada na Figura IV.5.



Figura IV.5: Variação de temperatura da solução na célula de marcação devido a variação da temperatura do laboratório experimental (célula de marcação em 40°C)

Assim como no experimento realizado à 25°C a variação de temperatura permaneceu dentro da margem de ±2,0 °C determinada apresentando valores entre 39,2°C e 41,5°C considerados satisfatórios.

IV.1.3.2 Interferência de gradiente no pH da solução na célula de marcação

Outro fator que pode interferir na reação eletroquímica é a possibilidade da agitação dentro da célula de marcação provocar a mistura de fases (aquosa e orgânica) e provocar alteração no pH do meio, modificando as condições estabelecidas para o estudo da reação durante o tempo de 60 minutos. Por isso, todo o sistema da célula de marcação foi mantido constante: tensão na célula igual a 0,7 volts, agitação constante e igual a 3 rps e temperatura de 25°C. A Figura IV.6 mostra a variação no pH da solução durante este teste.



Figura IV.6: Variação no pH da solução na célula de marcação (temperatura de 25°C)

O pH sofreu uma variação entre 0,74 e 0,85, estes valores estão dentro da faixa de tolerância estabelecida na metodologia que garante as condições de marcação do óleo. Novamente o mesmo teste foi repetido para a célula mantida em temperatura controlada e igual a 40°C. Nota-se uma variação do valor de pH entre 1,09 e 1,29 conforme o mostrado na Figura IV.7, logo os resultados obedecem o estabelecido pela metodologia proposta.



Figura IV.7: Variação no pH da solução na célula de marcação (temperatura de 40°C)

IV.1.4 Otimização do Tempo de Reação

Fixada todas as condições operacionais (agitação; temperatura; pH; corrente; volume de solução) estudou-se o tempo necessário para que o processo de marcação fosse

realizado. Para isso mediu-se a taxa de consumo de íons iodeto em solução conforme descrito no item III.2.1. No início do experimento foi retirada a primeira amostra (1mL). Amostras sucessivas foram retiradas em t= 7,5; 15; 22,5; 30; 37,5; 45; 52,5; 60 minutos de reação.

Durante o experimento foi mantida a tensão da célula igual a 0,7 volts. A intensidade de agitação adotada foi igual a 3 rps. A Figura IV.8 relaciona a quantidade de corrente elétrica que passa pelo sistema durante o intervalo de 60 minutos para os experimentos realizados na célula B à 25°C.



Figura IV.8: Taxa de variação da corrente para experimentos a 25°C

A Figura IV. 9 apresenta a taxa de consumo dos íons iodeto durante o intervalo de 60 minutos para os experimentos realizados a 25°C com a célula B. Os cálculos das concentrações de iodeto em cada amostra foram realizados com base na equação (12) e considerando o fator de correção para o titulante Nitrato de Prata [0,1 mol.L⁻¹].



Figura IV.9: Taxa de consumo de íons iodeto para experimentos a 25°C

Os mesmos testes foram realizados para a célula B mantida em temperatura constante de 40°C e os resultados são mostrados respectivamente na Figura IV.10 para a variação da corrente e na Figura IV.11 para a taxa de consumo de íons iodeto.



Figura IV.10: Taxa de variação da corrente para experimentos a 40°C



Figura IV.11: Taxa de consumo de íons iodeto para experimentos a 40°C

Ambos os resultados fica claro que em t= 30 minutos o processo se estabiliza. Foi adotado o tempo total de 30 minutos para marcação do óleo lubrificante em todos os experimentos seguintes.

IV.1.5 Marcação do óleo lubrificante com iodo (Síntese à Frio)

Fixada todas as variáveis (tempo, corrente, pH, Temperatura, agitação) foi realizado uma marcação do óleo lubrificante Lubrax Essencial SL 20W50 empregando iodo natural.

Esta etapa é necessária para verificação do processo de marcação. Os experimentos foram realizados à frio com o objetivo de evitar a exposição do experimentador a doses de radiação. Manteve-se a amostragem em duplicata, sendo retirada a cada período de reação de 7,5 min, 2 mL de solução (duas verificações de 1 mL cada). O tempo de duração do experimento foi fixado em 30 minutos.

Foi levantada novamente a possibilidade de ocorrer interferência no processo de marcação devido a possivel variação devido a variação de temperatura e pH. A Figura IV.12 (a) mostra que não ocorre variação significativa de temperatura na célula, ficando os valores da temperatura na faixa de 25° C $\pm 2^{\circ}$ C, dentro dos parâmetros estabelecidos anteirormente. O mesmo é observado para a variação o pH, conforme mostrado na Figura IV.12 (b).



Figura IV.12: (a) Variação de temperatura da célula à 25°C devido a taxa de variação de temperatura do laboratório experimental e (b) Taxa de variação do pH para o experimento de marcação de óleo com iodo natural.

O mesmo experimento foi realizado para faixa de temperatura à $40^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$. Os dados apresentados na Figura IV.13, mostram que não houve variação significativa de temperatura (a) e pH (b) uma vez que estes valores estavam compreendidos na faixa determinada para o método de marcação proposto.



Figura IV.13: (a) Variação de temperatura da célula à 40°C devido a taxa de variação de temperatura Do laboratório experimental e (b) Taxa de variação do pH para o experimento de marcação de óleo com iodo natural.

A Figura IV.14 relaciona a quantidade de corrente elétrica que passa pelo sistema durante o intervalo de 30 minutos para os experimentos realizados na a célula B à 25°C. A cada 7,5 minutos foi feita uma amostragem (duplicata) da solução aquosa que continha todo o iodo inicial e foi calculado a concentração de íons usando-se a equação (12), fazendo-se a correção do fator do titulante, conforme mostrado na Figura IV.15. Nota-se que a partir de t=20 já ocorre uma estabilização da reação.


Figura IV.14: Taxa de variação da corrente para o experimento à frio e à 25°C



Figura IV.15: Taxa de consumo de íons iodeto para o experimento à frio e à 25°C

O mesmo experimento foi realizado para temperatura à 40°C, os dados referentes a quantidade de corrente elétrica que passa pelo sistema e a concentração de íons iodeto em solução são apresentados nas Figuras IV.16 e IV.17, respectivamente.



Figura IV.16: Taxa de variação da corrente para o experimento à frio e à 40°C



Figura IV.17: Taxa de consumo de íons iodeto para o experimento à frio e à 40°C

As Tabelas IV.1 e IV.2 apresentam os valores referentes à análise para determinação do índice de iodo à 25°C e 40°C, respectivamente. A equação 11 foi utilizada como base de cálculo.

O valor (Vb) corresponde ao volume (mL) de titulante Tiossulfato de Sódio $[0,1\text{mol}.L^{-1}]$ gasto na titulação da prova em branco, sem óleo e (Vt) indica o volume (mL) de titulante Tiossulfato de Sódio $[0,1\text{mol}.L^{-1}]$ gasto na titulação da amostra. A amostra denominada "Branco óleo" corresponde ao composto orgânico que não sofreu o processo de eletromarcação. A amostra denominada "Óleo Exp." Corresponde a uma alíquota do composto orgânico utilizado no processo de eletromarcação.

| Amostra | Vol(mL) Na ₂ S ₂ O ₃ | Vol(mL) Na ₂ S ₂ O ₃ | Massa da | Índice |
|-------------|---|---|-------------|---------|
| | (Vb) | (Vt) | amostra [g] | de iodo |
| Branco óleo | 73,0 | 65,0 | 0,155 | 65,497 |
| Óleo Exp. | 73,0 | 72,0 | 0,153 | 8,294 |

Tabela IV.1: Dados referentes à determinação do índice de iodo à 25°C

Tabela IV.2: Dados referentes à determinação do índice de iodo à 40°C

| Amostra | Vol(mL) Na ₂ S ₂ O ₃ | Vol(mL) Na ₂ S ₂ O ₃ | Massa da | Índice |
|-------------|---|---|-------------|---------|
| | (Vb) | (Vt) | amostra [g] | de iodo |
| Branco óleo | 73,0 | 65,0 | 0,155 | 65,497 |
| Óleo Exp. | 73,0 | 72,0 | 0,156 | 8,134 |

A redução do valor do índice de iodo das amostras à 25°C e 40°C em relação à análise da amostra "Branco óleo" indica a redução do número de duplas ligações na cadeia carbônica devido o processo de halogenação.

IV.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE IODO PRESENTE NAS AMOSTRAS UTILIZANDO MÉTODOS QUÍMICOS QUANTITATIVOS E AMOSTRAS COM IODO ¹²³I

IV.2.1 Marcação do óleo lubrificante com iodo radioativo (Síntese com ¹²³I)

Nos experimentos realizados para a eletromarcação do óleo com ¹²³I, foram mantidas as mesmas variáveis (tempo, corrente, pH, Temperatura, agitação) adotadas para os experimentos de síntese à frio.

As Figuras IV.18 e IV.19 mostram que não houve ocorrência de variação de temperatura (a) e pH (b) na célula modelo B para os experimentos de síntese com ¹²³I realizados à 25°C e 40°C, respectivamente.



Figura IV.18: (a) Variação de temperatura da célula à 25°C devido a taxa de variação de temperatura do laboratório experimental e (b) Taxa de variação do pH para o experimento de marcação de óleo com 123 I.



Figura IV.19: (a) Variação de temperatura da célula à 40°C devido a taxa de variação de temperatura do laboratório experimental e (b) Taxa de variação do pH para o experimento de marcação de óleo com ¹²³I.

A Figura IV. 20 relaciona a quantidade de corrente elétrica que passa pelo sistema durante o intervalo de realização dos experimentos na a célula B à 25° C (a) e à 40° C (b). Nota-se que a partir do instante t= 20 minutos os valores de corrente em ambos os experimentos apresenta uma tendência de estabilização. Comparando os resultados verifica-se ainda que, no experimento correspondente à temperatura 40° C a estabilização do valor de corrente (μ A) a partir do instante t=20 minutos ocorre de forma mais representativa, indicando o favorecimento da reação nesta faixa de temperatura.



Figura IV.20: Taxa de variação da corrente para o experimento com 123 I à 25°C (a) e à 40°C (b).

Para avaliação da eficiência do método de marcação foi feita a amostragem da fase aquosa contendo ¹²³I a partir da retirada de 30μ L da solução eletrolítica a cada intervalo de 7,5 minutos durante o período de reação previamente fixado em 30 minutos. Uma amostra inicial foi retirada no instante t₀ como valor de referência para análise das amostras subsequentes.

A amostragem da fase orgânica seguiu o mesmo procedimento descrito para as amostras da fase aquosa, sendo que para análise da fase orgânica não foi retirada uma amostra t₀, pois considerou-se que neste instante inicial a amostra não continha ¹²³I.

A alíquota de cada amostra foi dispensada em um papel de filtro formando um *spot* que posteriormente foi analisado pela técnica de espectrometria gama em um detector Iodeto de Sódio (NaI).

A Tabela IV.3 apresenta os resultados referentes à análise das amostras do experimento realizado à 25°C. Os dados foram obtidos correspondem à área do fotopico característico do radioisótopo ¹²³I com energia de 159 KeV.

| Amostra | Área Líquida | Amostra Essa Orgânica | Área Líquida |
|-------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| Fase Aquosa | | Fase Organica | |
| 0 | $2,64 \times 10^4 \pm 193,45$ | - | - |
| 1 | $2,59 \times 10^4 \pm 190,82$ | 1 | $1,03 \times 10^3 \pm 64,30$ |
| 2 | $2,57 \times 10^{4} \pm 173,87$ | 2 | $1,23 \times 10^3 \pm 65,20$ |
| 3 | $2,47 \times 10^{4} \pm 173,87$ | 3 | $2,04 \times 10^3 \pm 80,07$ |
| 4 | $2,35 \times 10^4 \pm 180,94$ | 4 | $2,20 \times 10^3 \pm 75,33$ |
| 5 | $2,34 \times 10^4 \pm 179,37$ | 5 | $2,82 \times 10^3 \pm 83,17$ |
| | | | |

Tabela IV.3: Resultados referentes à análise por espectrometria gama das amostras do experimento realizado à 25°C

A análise dos valores referente à área líquida do fotopico, mostrados na tabela IV.3, evidenciam a migração do ¹²³I da fase aquosa para a fase orgânica indicando que o processo de eletromarcação desenvolvido permitiu a incorporação do traçador radioativo na molécula do óleo lubrificante.

Devido a problemas operacionais da Divisão de Radiofármacos DIRA/IEN/CNEN, fornecedora das amostras do radionuclídeo ¹²³I, no experimento realizado à 40°C a atividade específica das amostras correspondentes à fase orgânica não foi suficiente para fins de analise por espectrometria gama e não houve a possibilidade de fornecimento de uma nova amostra.

Neste sentido, a Tabela IV.4 apresenta os resultados para o experimento realizado à 40°C nas mesmas condições e utilizando a mesma amostra de ¹²³I apenas para amostras da fase aquosa. Com relação aos dados da fase orgânica devido a meia-vida do ¹²³I não foi possível realizar as medidas no contador de atividade total do laboratório.

| Amostra | Área Líquida | |
|-------------|-------------------------------|--|
| Fase Aquosa | | |
| 0 | $7,43 \times 10^3 \pm 117,07$ | |
| 1 | $5,78 \times 10^3 \pm 101,72$ | |
| 2 | $5,10 \times 10^3 \pm 100,07$ | |
| 3 | $5,75 \times 10^4 \pm 107,10$ | |
| 4 | $5,67 \times 10^4 \pm 92,65$ | |
| 5 | $5,58 \times 10^4 \pm 101,60$ | |

Tabela IV.4: Resultados referentes à análise por espectrometria gama das amostras do experimento realizado à 40°C

Da mesma forma que no caso da síntese a 25°C, para a condição de 40°C também fica evidente a redução da área líquida devido à presença do ¹²³I indicando que também ocorreu a marcação do óleo lubrificante nesta faixa de temperatura.

Ainda na avaliação da síntese de marcação com ¹²³I utilizou-se a técnica de titulação potenciomérica para determinação do índice de iodo. Os resultados dos experimentos realizados à 25°C e 40°C foram relacionados nas tabelas IV.5 e IV.6, respectivamente.

| A ma o stro | Vol(mL) Na ₂ S ₂ O ₃ | Vol(mL) Na ₂ S ₂ O ₃ | Massa da | Índice |
|-------------|---|---|-------------|---------|
| Amostra | (Vb) | (Vt) | amostra [g] | de iodo |
| Branco óleo | 73,0 | 65,0 | 0,155 | 65,497 |
| Óleo Exp. | 73,0 | 72,0 | 0,147 | 8,633 |

Tabela IV.5: Dados referentes à determinação do índice de iodo à 25°C com ¹²³I

Tabela IV.6: Dados referentes à determinação do índice de iodo à 40°C com ¹²³I

| Amostra | Vol(mL) Na ₂ S ₂ O ₃ | Vol(mL) Na ₂ S ₂ O ₃ | Massa da | Índice |
|-------------|---|---|-------------|---------|
| | (Vb) | (Vt) | amostra [g] | de iodo |
| Branco óleo | 73,0 | 65,0 | 0,155 | 65,497 |
| Óleo Exp. | 73,0 | 72,0 | 0,151 | 8,404 |

Comparando os resultados do índice de iodo nas amostras "Branco óleo" e "Óleo Exp." nota-se a redução do valor do índice de iodo indicando, portanto, a ocorrência da reação de halogenação pela aplicação da técnica de eletromarcação. Os resultados apontam para uma eficiência do processo de marcação em torno de 85%.

IV.3 VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL PARA MEDIÇÃO DE VAZÃO UTILIZANDO ÓLEO LUBRIFICANTE MARCADO COM IODO ¹²³I

Com a finalidade de se avaliar a marcação do óleo lubrificante com a técnica desenvolvida neste trabalho foi realizada uma medição de vazão na linha de transporte de derivados de petróleo existente no laboratório de radiotraçadores do IEN. Foi utilizada a linha de transporte com diâmetro de 2" e a técnica para a medição de vazão adotada foi a de medida do transiente de tempo [8].

Dois detectores cintiladores foram posicionados sobre a linha, sendo o primeiro, definido como posição 1 a 2 metros do ponto de injeção do óleo marcado e o segundo, definido como posição 2, distanciado de 3 metros do primeiro detector.

Os testes foram realizados com o óleo sendo bombeado e se deslocando com a vazão de $(4,0 \pm 0,1)$ litros/minuto. Foram injetados 10 mL do óleo marcado com ¹²³I obtido no experimento realizado à 40°C onde se obteve os melhores resultados em relação ao rendimento da síntese.

Os dados experimentais foram adquiridos com o intervalo de tempo entre contagens de 0,05 segundos. A figura IV.1 mostra o registro do sinal da nuvem de traçador nos detectores cintiladores D_1 (posição 1) e D_2 (posição 2).

Há um ruído eletrônico no sinal registrado devido ao sistema de exaustão do Laboratório de Radiotraçadores. Os exaustores tiveram que ser ligados para refrigerar o salão de testes experimentais devido à temperatura externa estar muito elevada no dia em que foram realizados os testes. Mesmo com essa interferência foi possível medir o tempo médio de residência em cada posição e calcular o valor da vazão. A Tabela IV.7 apresenta os dados experimentais do transiente do tempo, as incertezas associadas e a vazão calculada



Figura IV.1: Registro da passagem da nuvem radioativa de óleo marcado com 123 I nos detectores cintiladores D₁ e D₂ posicionados na linha de transporte de 2".

Comparando o valor experimental $(4,13 \pm 0,21)$ l/min com o valor teórico $(4,00 \pm 0,1)$ l/min dado pelo medidor de vazão instalado na linha temos uma erro percentual em torno de 3 %. Em experimentos anteriores, onde se utilizou o isótopo ¹⁹²Au diretamente injetado no meio, sem que houvesse a marcação da molécula do óleo lubrificante, o erro experimental obtido foi de 10%, com isso observa-se que o valor de 3% já representa uma melhora pela aplicação da técnica de marcação proposta nesta trabalho. Este erro pode ser melhorado numa nova medição diminuindo-se o ruído eletrônico e aumentando a quantidade de traçador marcado injetado.

| D ₁ | D ₂ | Transiente de tempo | Vazão experimental |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------|
| $(\tau_1 \pm \Delta \tau_1)$ s | $(\tau_2 \pm \Delta \tau_2) s$ | [S] | [l/m] |
| 49,91 ± 0,19 | $128,50 \pm 0,34$ | 86,66 ± 0,39 | 4,13 ± 0,21 |

Tabela IV.7: Dados de vazão calculados pela técnica do transiente de tempo

V CAPITULO CONCLUSÕES

Os resultados obtidos experimentalmente permitiram que os objetivos iniciais da pesquisa fossem alcançados. Como conclusões, podemos destacar:

• A metodologia para marcação de óleo lubrificante com ¹²³I empregando técnica eletrolítica foi desenvolvida e os parâmetros físico/químicos ajustados de maneira a permitir um rendimento médio de marcação em torno de 85%;

• Todos os materiais necessários para a construção da célula, dos eletrodos e das soluções envolvidas são produtos facilmente encontrados no mercado nacional, isso reduz o custo de produção de derivados de petróleo marcado com ¹²³I e usados como traçadores radioativos na indústria de petróleo e petroquímica;

• O procedimento de marcação é efetuado no tempo de 30 minutos e o conjunto de marcação (células + eletrodos + fonte de tensão) é de tamanho compatível a permitir que a síntese possa ser inclusive realizada em um ambiente industrial, bastando para isso o operador da célula ter acesso a uma bancada. Este fato é importante, pois no caso de um experimento real em uma planta, a síntese do óleo marcado com o radioisótopo ¹²³I pode ser realizada segundo as necessidades dos testes da equipe;

• O processo foi otimizado de maneira a garantir ao operador da célula um mínimo de exposição à radiação gama;

• Os resultados obtidos mostram que a 40°C obteve-se melhores resultados que a 25°C, mas a temperatura na faixa de 40°C favorece a formação indesejada de emulsão. Neste sentido, deve-se considerar a relação temperatura-emulsão de forma a se otimizar o experimento. • Dentro da faixa de 25°C - 40°C a técnica é considerada estável para sua utilização em campo, onde a temperatura ambiente pode sofrer variação entorno da faixa estudada.

• A técnica desenvolvida permite marcar uma quantidade de óleo lubrificante com uma redução da formação da camada de óleo emulsificado que é comum no processo tradicional de extração por solventes, pois no caso da marcação realizada a temperatura de 40°C, onde ocorreu a formação da fase emulsificada, esta foi em quantidade muito inferior a que se forma no processo original;

Como sugestão de trabalhos futuros destacam-se:

• A construção de uma célula eletrolítica para síntese com ¹²³I a temperatura de 40°C onde o rendimento foi superior à temperatura 25°C equipada com um sistema de fluxo constante, sem agitação para se evitar a formação de fase emulsificada indesejada;

• O desenvolvimento de metodologia para eletromarcação de moléculas pela técnica de eletrólise usando-se como traçador ⁸²Br gerado por ativação neutrônica de sal de bromo como KBr ou NH4Br;

• O desenvolvimento de uma metodologia para inserção do radionuclídeo na fase eletrolítica, considerando a possibilidade de ajuste dos demais parâmetros (corrente, tensão, pH, temperatura) de modo que os rendimentos sejam otimizados;

• O desenvolvimento de uma metodologia para calibração do sistema utilizado nas análises de espectrometria gama em relação à atividade do radionuclídeo. Essa metodologia permitirá análises quantitativa dos resultados, sendo possível quantificar o percentual de marcação do óleo com ¹²³I pela medida da atividade do radionuclídeo presente na fase marcada.

REFERÊNCIAS

- [1] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Anuário estatístico brasileiro de petróleo, gás natural e biocombustíveis 2015. Disponível.em: <www.anp.gov.br/?dw=78135> acesso em 15mar. 2016, 16:12.
- [2] LEI nº 9.478/1997. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19478. htm> acesso em 24 nov. 2014, 09h53min.
- [3] INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA USP. **Petróleo.** São Paulo: 2002. Disponível em: http://www.igc.usp.br/index.php?id=309> acesso: 24/11/14 as 08h22min.
- [4] REIS, L.B. Matrizes Energéticas- Conceitos e usos em Gestão e Planejamento. São Paulo, Editora Malone, 2011.
- [5] PEREIRA, D. M; RATTON, E; BLASI, G. F; PEREIRA, M. A; FILHO, W.K.
 Apostila de Sistemas de Transporte. Universidade Federal do Paraná UFPR, 2013.
- [6] BRANDÃO, L. E. B. Análise de unidades Industriais pela Técnica de traçadores Radioativos: Funções Distribuição do Tempo de Residência. Relatório Técnico-IEN, Instituto de Engenharia Nuclear. Rio de Janeiro, 2001.
- [7] BRANDÃO, L. E. B. Método dos Momentos Estatísticos Associado a técnica de Traçadores Radioativos para Ajuste de Parâmetros da Função Resposta de Unidades Industriais. Relatório Técnico-IEN, Instituto de Engenharia Nuclear. Rio de Janeiro, 2002.

- [8] GONÇALVES, R. E. Desenvolvimento de Metodologia para Medidas de Atividade Total de Amostras de óleo marcado com ¹⁹⁸Au. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 2013.
- [9] CANDEIRO, R. E. M; PEREIRA, W. P. Produção dos Traçadores Radioativos I₂ e CH₃I Marcados com ¹²³I. Relatório Técnico-IEN, n. 06. Instituto de Engenharia Nuclear. Rio de Janeiro, 2010.
- [10] SILVA, L. L; DONNICI, C. L; AYALA, J. D. Traçadores: O Uso de Agentes Químicos para Estudos Hidrológicos, Ambientais, Petroquímicos e Biológicos. Química Nova, vol. 32, nº. 6, 2009.
- [11] SUMIYA, L. C. A. Estudo de parâmetros relevantes na irradiação de ¹²⁴Xe, visando a otimização na obtenção de ¹²³I ultrapuro no cíclotron Cyclone-30 do IPEN-CNEN/SP. São Paulo, 2006.
- [12] OLIVEIRA, R. L; BRANDÃO, L. E. B. Marcação de compostos orgânicos e avaliação de Unidades de separação água/óleo em efluentes Industriais pelo método de traçadores Radioativos. XIII Seminário Anual PIBIC e IV Seminário Anual PROBIC, 2007.
- [13] BOCKRIS J. O.M; AMULYA K.N.R. Modern Electrochemistry. Vol. 1, 1970.
- [14] VOGEL, A. Química Analítica Quantitativa. São Paulo: Editora Mestre Jou, ed. 5, 1981.
- [15] ARGENTINI, M. Labelling with Iodine: A review of the literature. 1982.
- [16] ANDERSON, J. L; COURY, L. A; LEDDY, J. Dynamic Eletrochemistry: Methodology and Application. American Chemical Society. Vol. 72, 2000.

- [17] AVACA, L. A; TOKORO, R. A História, Evolução e Crescimento da Eletroquímica/Eletroanalítica nestes últimos 25 anos. Química Nova, Vol. 25, Supl. 1, p. 25-30, 2002.
- [18] KATAOKA, K; HAGIWARA, Y; MIDORIKAWA, K; SUGA, S; YOSHIDA, J. Pratical Eletrochemical Iodination of Aromatic Compounds. Organic Process Research & Development. Vol. 12, No. 6, 2008.
- [19] SHINER, V.J; SMITH, M. L. Rapid Argentimetric Determination of Halides by Direct Potentiometric Titration. Anal. Chemistry, Vol. 28, p. 1043–1045, 1956.
- [20] ABNT MB 77: Determinação do índice de iodo em óleos e gorduras vegetais
- [21] AOCS Tg 1a-64: Iodine Value of Fatty Acids, Wijs Method
- [22] ASTM D 5554-95 (06): Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Fat and Oils
- [23] DIN 53241-1: Determination of iodine value by methods using Wijs solution
- [24] EN 14111: Fatty acid methyl esters (FAME): determination of iodine value.
- [25] ISO 3961: Animal and vegetable fats and oils Determination of iodine value
- [26] DOLE, R. B. Use of Fluorescein in the Study of Underground Waters. Water Supply Paper 160, U. S. Geological Survey, 1906.
- [27] AMBROSE, A. W. Underground Conditions in Oil Fields. Bureau of Mines, 1921.

- [28] MARTINS, P. F. F. Desenvolvimento De Traçadores Ativáveis Para Aplicação Em Recuperação Secundária De Reservatórios De Petróleo. Belo Horizonte, 2005.
- [29] PLUMMER, F. B. Tracing Flow of Fluids and Gases Beneath Ground. Oil and Gas Jour, 1945.
- [30] COOMBER, S. E; TIRATSOO, E. N. The Application of Radioactive Tracer Techniques to the Study of the Movement of Oil in Sands. J. Tnst. Pet., 1950.
- [31] WATKINS, J. W; MARDOCK, E. S. Use of Radioactive Iodine as a Tracer in Water-Flooding Operations. *Journal of Petroleum Technology*. Vol. 6, 1954.
- [32] FERRONI, J. G. Aplicação do Método da Integral de Contorno na Modelagem do Transporte de Traçadores Radioativos em Meios Porosos. São Paulo: Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- [33] SANTOS, E. G. Desenvolvimento de Nanomarcadores parar serem utilizados na Marcação de Hemoglobinas (Anemia Falciforme). São Paulo, 2009.
- [34] REIS, M. Química Integral. São Paulo: FTD, 2004.
- [35] FELTRE, R. Fundamentos da Química. São Paulo: Editora Moderna, ed. 1, 1990.
- [36] SARDELLA, A. Química. São Paulo: Editora Ática, ed. Compacta, 2003.
- [37] Potenciais de Redução (Ered) e Oxidação (Eoxi) conforme a eletronegatividade. Disponível em: http://www.profpc.com.br/eletroqu%C3%ADmica.htm>. acesso em 12 fev. 2016, 18h44min.

- [38] FELTRE, R. Química: Físico-Química. São Paulo: Editora Moderna, vol. 2, ed. 2, 1982.
- [39] Pilha e Eletrólise. Ordem de descarga do eletrodo. Disponível em: <http://mundo educacao.bol.uol.com.br/quimica/eletrolise.htm>. acesso em 12 fev. 2016, 18h52min.
- [40] Célula eletrolítica com placa porosa. Disponível em: http://www.ebah.com.br/content/ABAAABby8AH/celulas-galvanicas>. acesso em 12 fev. 2016, 20h35min.
- [41] Célula eletrolítica com ponte salina. Disponível em: https://eletroquimicas.word press.com/pilha-de-daniell/. acesso em 12 fev. 2016, 20h42min.
- [42] IIDA, P. H; SCHEER, A.P; WEINSCHUTZ, R; SANTOS, B.M. Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás -PDPETRO, Campinas- SP, 2007.
- [43] Representação do Aspecto visual sistema óleo, óleo/água e emulsão. Disponível
 em: < http://www.notox.com.br/ambiental.php>, acesso em 15 fev. 2016 as 09h18min.
- [44] PONTE, H. A. Fundamentos da Eletrodeposição. Universidade Federal do Paraná UFPR, 2002. Disponível em: http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Fundamentos%20da%20Eletrodeposicao.pdf> acesso em 24 nov. 2014 as 23h50min.
- [45] EWING, G. W. Métodos Instrumentais de Análise Química. Vol. 1. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo, 1972.

- [46] MAFRA, A. Técnicas e Medidas Nucleares. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda. 1973.
- [47] BRAGHIROLLI. A. M. S. Produção de I-124 com uso de nanomateriais e sua biodistribuição em animais. Escola Nacional de Saúde Pública – ENSP, Fiocruz. Rio de Janeiro, 2014.
- [48] Introdução à Eletroanalítica. Disponível em: < http://www.ufjf.br/nupis/files/2012/ 03/Potenciometria.pdf> , acesso em 24 nov. 2014 as 20h39min.
- [49] VOGEL, A; BASSETT, J; DENNEY, R. C; JEFFERY, G. H; MENDHEM, J. Análise Inorgânica Quantitativa. Editora Guanabara, 4.ed, 1981.
- [50] LEAL, R. V. P. Avaliação metrológica de métodos para determinação do índice de iodo em biodiesel b100. Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2008.
- [51] ZAMBELLI, R. A. Relatório referente a prática de Determinação do Índice de Iodo (Método de Wijs). Universidade Federal do Ceará. Departamento de Tecnologia de Alimentos. Fortaleza, 2009.

[52] KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement. 2ed. ISBN 0-471-81504-7, 1989.

- [53] Basic Radiation Detection. Disponível em: < http://nsspi.tamu.edu/nssep/courses/ basic-radiation-detection>, acesso em 17 fev, 2016. 09h00min.
- [54] PETROBRAS. Informações Técnicas: Lubrax Essecial SJ. Disponível em: acesso em 24 nov, 2014.10h55min.">http://www.br.com.br/wps/wcm/connect/eb6f6f80462576638375c706af901729/ft-lub-auto-essencial-sj.pdf?MOD=AJPERES>acesso em 24 nov, 2014.10h55min.

- [55] MORITA, T; ASSUMPÇÃO, R.M.V. Manual de soluções, reagentes e solventes. Segunda 2. ed. São Paulo, 1976.
- [56] Volumetria de Oxirredução. Disponível em: < http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/ 05/Aula_pratica_11.pdf>. acesso em 13 fev. 2016. 15h01min.
- [57] SPUDEIT, D. A. Determinação de parâmetros de qualidade do biodiesel utilizando espectrofotometria UV/Vis. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Química. Florianópolis, 2006.