

UNIDADE COMPACTA PARA PRODUÇÃO DE RADIODTRAÇADOR GASOSO
CH₃⁸²Br E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA INSPEÇÃO EM
INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS

Ricardo Elias de Miranda Candeiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Aprovada por:

Profa. Verginia Reis Crispim, D.Sc.

Dr. Luís Eduardo Barreira Brandão, D.Sc.

Prof. Delson Braz, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

Dr. Paulo Fernando Lavalle Heilbron Filho, D.Sc.

Prof. Alfredo Victor Bellido Bernedo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2008

CANDEIRO, RICARDO ELIAS DE MIRANDA

Unidade Compacta para Produção de Radiotraçador
Gasoso $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ e Desenvolvimento de Metodologia
para Inspeção de Instalações Industriais
[Rio de Janeiro] 2008

IX, 98 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D. Sc.,
Engenharia Nuclear, 2008)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Unidade Compacta
2. Radiotraçador Gasoso
3. Medida de vazão em Gasoduto
4. Brometo de Metila

I.COPPE/UFRJ II. Título (série)

Com profunda estima e respeito por suas vidas, amizade e constante encorajamento em Cristo, dedico este trabalho a minha esposa, Katiúscia, e filhos amados, Matheus Elias e Anna Nicolle.

“E o Espírito de Deus o encheu de sabedoria, entendimento e ciência em todo o artifício, e para inventar invenções... conforme a tudo o que Senhor tinha ordenado”. Êxodo 35: 31-32a, 36:1b.

AGRADECIMENTOS

Ao Deus trino, Senhor do universo, a Ele toda a glória! A Deus que esteve conosco nos momentos mais difíceis, e que pelo Seu braço forte não nos deixou cair. A Ele a honra, a glória e todo o nosso louvor. Assim posso dizer: “Até aqui nos ajudou o Senhor”.

Aos meus pais que compartilharam dos meus ideais e os alimentaram me incentivando a prosseguir na jornada, mostrando-me que os meus caminhos deveriam ser seguidos sem medos, fossem quais fossem os obstáculos. Minha eterna gratidão vai além dos meus sentimentos, pois a vocês foi cumprido o dom divino.

A minha esposa Katiúscia, a quem Deus tem usado para dar forma a nossa família através de carinho, incentivo, apoio e conselhos e que me fizeram compreender que o amor é um sentimento forte composto de sinceridade, compreensão, paciência e além de tudo renúncia. Agradeço a Deus, por Ele ser o início e o fim desta nossa família: eu, você e nossos extraordinários filhos.

Ao meu filho primogênito, Matheus Elias, benção mais que infinita, a quem tanto amo e que sem dúvida faz nossa vida ser mais feliz. A minha segunda razão de viver, Anna Nicolle, que é outra benção mais que infinita, e que Deus nos deu como uma nova vida.

A prof^a. Verginia, que sempre colaborou no desenvolvimento do trabalho, além de incentivar e apoiar na publicação de trabalhos. Também pela amizade e compreensão nos momentos de dificuldades pessoais, cuja dedicação foi notável.

Ao pesquisador Brandão pelo companheirismo, amizade, incentivo e confiança nos trabalhos desenvolvidos no laboratório de traçadores radioativos do IEN/CNEN, e além de tudo, pelo grande privilégio de aprender diariamente com esse grande pesquisador.

Ao Instituto de Engenharia Nuclear (IEN/CNEN), que através de sua estrutura (laboratório de radiotraçadores) e serviços (Reator Argonauta), fosse possível trabalhar com êxito e qualidade.

Ao CNPQ, órgão de fomento provedor da minha bolsa de doutorado, que confiou e forneceu todo o subsídio para o cumprimento da tese.

Aos funcionários do PEN que creditaram seus serviços para realização da tese.

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

UNIDADE COMPACTA PARA PRODUÇÃO DE RADIOTRAÇADOR GASOSO
 $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA INSPEÇÃO EM
INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS

Ricardo Elias de Miranda Candeiro

Fevereiro/2008

Orientadores: Verginia Reis Crispim

Luís Eduardo Barreira Brandão

Programa: Engenharia Nuclear

O crescente desenvolvimento da indústria de gás natural tem motivado a aplicação de novas tecnologias para a avaliação de unidades industriais que fazem o transporte de materiais gasosos. Atualmente, a disponibilidade de uma diversidade de processos de produção de traçadores radioativos proporcionou um avanço no emprego de técnicas nucleares para o monitoramento e a avaliação dessas unidades.

O objetivo do trabalho foi o desenvolvimento de uma unidade compacta para a produção do radiotraçador gasoso brometo de metila, CH_3Br , marcado com ^{82}Br , a partir do sal irradiado de KBr . A unidade permitiu que o gás fosse produzido e empregado próximo do sistema inspecionado, minimizando a possibilidade de contaminação radiológica e garantindo um transporte seguro para o material irradiado. O gás foi produzido através de dois métodos de síntese: metanol/ácido sulfúrico e sulfato de dimetila com rendimento médio de extração de 70 % e 88 %, respectivamente.

Como aplicação para o radiotraçador $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ calibrou-se dois rotâmetros instalados em dois diferentes sistemas de transporte gasoso, onde foi observado que a precisão dos resultados depende tanto do processo de injeção (instantâneo) como do uso de colimadores adequados.

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

COMPACT UNIT TO PRODUCTION OF GASEOUS RADIOTRACER $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$
AND DEVELOPMENT OF METHODOLOGY TO INSPECTION IN INDUSTRIAL
INSTALLATIONS

Ricardo Elias de Miranda Candeiro

February/2008

Advisors: Verginia Reis Crispim

Luís Eduardo Barreira Brandão

Department: Nuclear Engineering

The growing in use of natural gas in society has motivated the use of new technologies for the evaluation of industrial units used in natural gas transport. At the present time, the availability and great diversity in radioactive tracers production methodologies increased the use of nuclear techniques for the monitoring of these industrial units.

The objective of this work was the development of a compact unit for production of the gaseous radiotracer methyl bromide, $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, marked with ^{82}Br , from KBr irradiated salt. The unit allowed producing and employ the gas next the inspection system, minimizing the possibility of radiological contamination and assure a safe transport for the irradiated material. The gas was produced by two synthesis: one using methanol/sulfuric acid and the second using dimethyl sulphate, with extraction around 70 % and 88 %, respectively.

One application for the radiotracer $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ was to calibrate two rotameter installed in two different gaseous transport systems, and was observed the precision of the results depends both by the injection (instantaneous) as by the use of appropriate collimators.

ÍNDICE GERAL

	Página
Capítulo I: Introdução	1
I.1. Generalidades	1
I.2. Gasodutos no Brasil	2
I.3. Objetivos do Trabalho	8
I.3. Revisão Bibliográfica	9
Capítulo II: Fundamentos Teóricos	13
II.1. Considerações sobre o estudo de traçadores	13
II.2. Traçadores radioativos	15
II.3. Características de alguns traçadores empregados na indústria de transporte de gás natural	17
II.3.1. Características físico-química e radiológicas do radiotraçador gasoso $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$	19
II.4. Calibração dos detectores cintiladores	20
II.5. Síntese do gás CH_3Br	21
II.6. Teste de identificação do gás CH_3Br	23
II.6.1. Teste analítico via reação $\text{S}_{\text{N}}1$	24
II.6.2. Teste analítico via reação $\text{S}_{\text{N}}2$	24
II.7. Técnica de medida de vazão empregando-se traçadores radioativos	26
Capítulo III: Materiais e Métodos	28
III.1. Sistema de aquisição e análise de dados	28
III.2. Calibração dos detectores cintiladores de NaI	29
III.3. Preparação do traçador radioativo	30
III.4. Otimização da atividade inserida	31
III.5. Teste de determinação analítica de íon brometo via reação $\text{S}_{\text{N}}2$	33
III.5.1. Análise titrimétrica de precipitação	33

	Página
III.5.1.1. Preparação do nitrato de prata 0,1 M	34
III.6. Unidade de produção do CH ₃ Br em vidro	35
III.6.1. Conjunto de síntese do gás CH ₃ Br	36
III.6.2. Conjunto de purificação do gás CH ₃ Br	37
III.6.3. Conjunto de identificação do gás CH ₃ Br	38
III.7. Síntese do gás CH ₃ Br	38
III.7.1. Síntese via metanol/ácido sulfúrico	39
III.7.2. Síntese via sulfato de dimetila	40
III.7.3. Determinação do rendimento de extração de íons brometo	40
III.8. Projeto e construção da unidade compacta para produção de CH ₃ ⁸² Br	40
Capítulo IV: Discussão de Resultados	45
IV.1. Vias de produção do gás brometo de metila	45
IV.2. Determinação do rendimento de extração do gás CH ₃ Br produzido através do sal inerte de KBr	46
IV.3. Determinação do rendimento de extração do gás CH ₃ ⁸² Br produzido através do sal irradiado de K ⁸² Br	48
IV.3.1. Testes para produção do gás CH ₃ ⁸² Br via 1	49
IV.3.1.1. Efeito do gradiente de temperatura	50
IV.3.1.2. Efeito da quantidade de reagente na produção do CH ₃ ⁸² Br	53
IV.3.1.2.1. Ensaio sem condensador	53
IV.3.1.2.2. Ensaio com condensador	56
IV.3.2. Testes para produção do gás CH ₃ ⁸² Br via 2	58
IV.3.3. Ensaio realizados com a unidade compacta	60
IV.3.3.1. Teste empregando-se a via 2	61
IV.3.3.2. Teste empregando-se a via 1	63
IV.4. Medidas de vazão em sistemas gasosos empregando-se a técnica de transiente de tempo	65
IV.4.1. Medidas de vazão	66
Capítulo V: Conclusões	70

	Página
Referências Bibliográficas	72
Anexo I	78
A.I.1. Reações orgânicas	78
A I.1.1. Rupturas de ligações	78
A I.1.1.1. Quebra homolítica	78
A I.1.1.2. Quebra heterolítica	79
A.I.2. Classificação dos reagentes	80
A.I.3. Tipos de reações orgânicas	81
A.I.4. Substituição nucleofílica alifática	81
A.I.4.1. Mecanismos	82
A I.4.1.1. Substituição nucleofílica de segunda ordem (S _N 2)	83
A I.4.1.2. Substituição nucleofílica de primeira ordem (S _N 1)	85
A I.4.1.3. Características dos nucleófilos	88
Anexos II	90
A.II.1. Ensaio para caracterização de ânions	90
A.II.2. Titrimetria de precipitação	92
Anexos III	94
A.III.1. Ficha de informações e segurança do radiotraçador brometo de metila	94
A.III.2. Informações médicas de urgência nas intoxicações pelo brometo de metila	95
A.III.3. Medidas de controle de vazamento	97
A.III.4. Controle de exposição e proteção individual	97
A.III.5. Estabilidade e reatividade	98

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

I.1. GENERALIDADES

Tubulações são consideradas o melhor meio de transportar fluídos a longas distâncias, uma vez que apresentam menor custo de transporte quando comparado com o rodoviário, ferroviário e marítimo; são mais seguras que qualquer outro meio de transporte, apresentando a menor taxa de acidentes e de danos causados ao meio ambiente, e são eficientes em termo de energia. A cada ano são transportados por tubulações terrestres, aéreas e submersas, diversos produtos como: gás natural, GLP, gás de rua, gás de refinaria, amônia, onde o valor estimado está na faixa de milhões de dólares.

Sistemas de transmissão de gás podem cobrir grandes áreas geográficas com centenas e até milhares de quilômetros de extensão ou mais, sendo que o gás natural possui a maior malha de tubulações. Na Europa existem mais de 1.300.000 km, onde podemos destacar uma longa tubulação de 4.500 km, que transporta gás da Rússia para a Europa ocidental e os gasodutos na Sibéria ocidental com milhares de quilômetros de extensão. Nos Estados Unidos são 2.100.000 km de tubulações. Atualmente, no Brasil, existem mais de 10.000 km de tubulações de transporte [1, 2].

Recentes mudanças na legislação de transporte de materiais gasosos e líquidos fizeram com que houvesse um crescente desenvolvimento tecnológico de monitoramento e manutenção desses dutos, a fim de melhorar o processo de transferência, transporte e distribuição [2].

A principal meta de um sistema de tubulações é obter a maior vazão ao menor custo, sem exceder os limites de pressão do sistema. Porém, proteger a tubulação e equipamentos através do monitoramento e ajustes de variáveis da operação, acionar alarmes quando os limites de operação forem ultrapassados, agendar entregas e detectar vazamentos faz do sistema de controle um elemento indispensável para a segurança e operação de tubulações [1, 2].

Atualmente inúmeros estudos estão sendo desenvolvidos no setor de petróleo e gás natural. Mundialmente o consumo de gás natural vem apresentando altas taxas de crescimento associadas à disponibilidade de reservas gasosas, a responsabilidade social

e a preservação ambiental. Esse crescimento de consumo concentra-se nos setores de geração de energia elétrica, industrial, veicular, residencial e comercial.

A atual participação do gás natural na matriz energética brasileira pode ser considerada inexpressiva quando comparada a outros países, respondendo por aproximadamente 2% da energia gerada no país. A abundante disponibilidade deste combustível seja por produção no país ou por importação de países vizinhos, fez com que o governo, atuando por meio da Petrobrás, se preocupasse na implementação de políticas para que em 2010 esta participação seja de aproximadamente 12% da matriz energética.

Tal esperado aumento na participação do gás na matriz energética brasileira leva, então, a expectativa da ampliação da malha de gasodutos atualmente existentes e, também, à expectativa da expansão das malhas de distribuição para a comercialização deste combustível [1, 2].

Interfaceando a oferta do gás natural, justapõe-se o consumo do gás natural e a otimização de suas condições, ou seja, o transporte, a distribuição, os investimentos científicos e os produtos tecnológicos, como por exemplo, o GNL – Gás Natural Liquefeito. Os benefícios, no âmbito brasileiro, abrangem desdobramentos econômicos (aumento do PIB), sociais (maior oferta de empregos) e ambientais (redução da emissão de poluentes) [1, 2].

Com a crescente participação do gás natural na matriz energética brasileira e o aumento no número de agentes envolvidos nas operações de produção, transporte e distribuição de gás natural ao longo de diferentes malhas de gasodutos, tornou-se crucial o investimento em medição de vazão e na identificação de problemas, como: vazamentos e obstruções, que ocorrem ao longo da malha de dutos. Através da detecção desses problemas, a probabilidade de um vazamento ou de um duto obstruído é minimizada, consequentemente inibindo o risco de uma explosão e incêndio nos arredores do gasoduto.

I.2. GASODUTOS NO BRASIL

Os gasodutos em operação no Brasil têm 2673 km de extensão total, dos quais se destina à movimentação de gás natural em dutos com diâmetros que variam de 8 a 22 polegadas [1]. Tais gasodutos estão, em sua maioria, localizados nas regiões Sudeste e

Sul, interligando terminais e refinarias aos grandes centros consumidores. A figura I.1 apresenta a malha de dutovias implantadas no Brasil e dentre elas destacamos:

- Malha Espírito Santo que foi concluído em 1984, o gasoduto Lagoa Parda-Aracruz é o responsável pelo transporte de gás natural desde Lagoa Parda até os municípios capixabas de Aracruz, Serra e Vitória. O trecho completo, com 100 km, está apto a conduzir até 1 milhão de m³/dia.
- Malha RJ-MG-SP composta pelos gasodutos:
 - Cabiúnas-REDUC (Refinaria de Duque de Caxias) que iniciou suas atividades em 1982 com o objetivo de transportar o gás natural da Bacia de Campos para abastecer o Estado do Rio de Janeiro. O trecho completo, com 183 km de extensão, começa em Cabiúnas, no município de Macaé, e segue até Duque de Caxias. Operando na capacidade máxima, pode movimentar até 4 milhões de m³/dia.
 - REDUC-ESVOL (Estação de Volta Redonda), conhecido também como GASVOL, foi implementado para conduzir o gás natural de Duque de Caxias, no Rio de Janeiro, ao gasoduto GASPAL (interliga Volta Redonda a São Paulo) e aos municípios de Japerí, Pirai e Volta Redonda. Operando desde 1986, a extensão completa do duto é de 95 km, sendo capaz de transportar até 4 milhões de m³/dia.
 - REDUC-REGAP, também conhecido como GASBEL, o gasoduto entrou em operação em 1996, para transportar o gás natural proveniente da Bacia de Campos e processado na Refinaria de Duque de Caxias até o Estado de Minas Gerais. Passando pelos municípios mineiros de Juiz de Fora e Betim, o trecho completo possui ao todo 357 km e está apto a transportar até 2 milhões de m³/dia.
 - ESVOL - São Paulo, que entrou em atividade em 1988 para levar o gás natural da Bacia de Campos a diversas localidades situadas no trajeto entre Volta Redonda, no Rio de Janeiro, e Capuava, em São Paulo. O trecho completo possui 326 km de extensão, possuindo pontos de entrega nos municípios de Barra Mansa, Resende, Lorena, Pindamonhangaba, Taubaté, São José dos Campos, Guararema, Suzano, Cruzeiro, e

Capuava. Operando com capacidade máxima, o duto pode transportar até 4 milhões de m³/dia.



Figura I.1. Gasodutos em operação no Brasil [1].

- O gasoduto Urucu - Coari foi concluído em 1998 e aproximadamente 142 milhões de dólares foram investidos, possui uma extensão de 280 km e transporta 4 milhões de m³/dia [1].
- Malha SE-BA (Nordeste Meridional) composta por [3]:
 - Gasoduto Atalaia-Catu, conhecido também como GASEB, foi implementado, em 1974, com a finalidade de transportar o gás natural de Aracaju, no Sergipe, até os municípios baianos de Estância, Esplanada, Araçás e Pojuca. O trecho completo tem 230 km de extensão e pode conduzir até 1,1 milhões de m³/dia.
 - Gasoduto Santiago-Camaçari 14” e 18”, implementado em 1975, transporta o gás natural de Santiago a Camaçari, beneficiando também o município de Mata de São João. O trecho possui 33 km de extensão.

- Gasoduto Candeias-Camaçari foi implementado em 1981 com o objetivo de conduzir o gás natural de Candeias e Lamarão até os municípios de São Sebastião do Passé e Camaçari. O trecho completo possui 37 km com dutos de 12” .
 - Gasoduto Aratu-Camaçari em operação desde 1970 é o mais antigo do Brasil. É utilizado para transportar o gás natural do município de Simões Filho até Camaçari. O trecho possui 20 km de extensão.
- Malha CE-RN-PB-PE-AL (Nordeste Setentrional) composta por [1]:
 - Gasoduto Guamaré-Pecém possui 384 km de extensão é o responsável pelo transporte de gás natural desde Guamaré, no Rio Grande do Norte, até os municípios cearenses de Icapuí, Horizonte, Maracanaú, e futuramente a São Gonçalo do Amarante. O trecho pode conduzir até 800 milhões de m³/dia.
 - Gasoduto Guamaré-Cabo conhecido também como Nordestão, começou suas atividades em 1986 com a finalidade de transportar o gás natural processado em Guamaré aos estados do Rio Grande do Norte, Paraíba e Pernambuco, com pontos de entrega em 11 municípios. Possui 424 km de extensão, o maior gasoduto da região Nordeste pode conduzir até 850 milhões de m³/dia.
 - Gasoduto Alagoas-Pernambuco também denominado GASALP e com 204 km de extensão, tem o objetivo de transportar o gás natural do município de Pilar até Cabo. O trecho possui 204 km de extensão pode conduzir até 2 milhões de m³/dia.

Atualmente, encontram-se mais dois gasodutos de grande importância no Brasil [1]:

- O gasoduto Bolívia-Brasil, figura I.2, foi um importante passo para o campo industrial brasileiro, gerando um aumento considerável de oferta de gás natural no país. Operada pela Transportadora Brasileira Gasoduto Bolívia-Brasil S/A - TBG, este gasoduto tem 2593 km de extensão em território nacional e 557 km na Bolívia, e custo total aproximado de 2 bilhões de dólares. A rede de dutos

atravessa os estados de Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul e beneficia indiretamente Rio de Janeiro e Minas Gerais. Em 1998, a participação do gás natural na economia brasileira era de apenas 3 %. Mas o objetivo final é aumentar o uso do combustível para 10 %, em 2005, e 12 %, em 2010. A meta é que o gasoduto Bolívia-Brasil esteja operando em 2007, gerando diariamente 30 milhões de m³, metade da necessidade nacional. O resultado possibilitará a implantação de novas usinas termelétricas em diversas localidades. Somente o Estado de São Paulo deverá absorver metade da capacidade total do gasoduto.



Figura I.2. Gasoduto Brasil-Bolívia [1].

- O Gasoduto Uruguaiana-Porto Alegre foi criado pela TSB para fornecer gás natural ao Estado do Rio Grande do Sul, que importa 70 % do seu consumo de eletricidade, e interligar as principais bacias de gás do Brasil, da Argentina e da Bolívia. O empreendimento exigirá investimentos na ordem de 350 milhões de dólares e, com capacidade máxima, poderá transportar 15 milhões de m³/dia. Com 615 km de extensão, o empreendimento beneficia 23 municípios dentro da sua área de influência e irá garantir o fornecimento de um combustível econômico e com baixa emissão de poluentes nas regiões Sul e Sudeste do país.

Existem projetos de construção de novos gasodutos de transportes de gás natural como mostra a figura I.3. São eles: REDUC a Campinas; cidade de Campos no Rio de Janeiro a Vitória; Uruguiana-Porto Alegre; Urucu-Porto Velho; Urucu-Juruá; Coari-Manaus; Nordeste II [1].



Figura I.3. Gasodutos em construção no Brasil [1].

Grandes quantidades de gás naturais são transportadas, no Brasil, entre terminais situados em diferentes estados, através de dutos, que são de fundamental importância para o crescimento do país. Por diversas razões, que incluem, desde importância estratégica do gás natural, até o risco que essa atividade representa, não só para a população, mas também para o meio ambiente, o transporte foi regulamentado e fiscalizado em todo o mundo.

Vários países, já preocupados com o impacto ambiental e a possível perda de matéria-prima, investem em equipamentos e mão-de-obra especializados, na detecção de vazamentos e na manutenção de suas dutovias. Essa preocupação é crescente em todos os setores de petróleo e gás natural. Com o propósito de desenvolver um procedimento que permita a avaliação *in situ* de possíveis problemas operacionais, desenvolveu-se metodologia que emprega traçadores radioativos na avaliação de dutovias.

A disponibilidade de uma grande diversidade de métodos de produção de traçadores radioativos proporcionou um avanço no emprego de técnicas nucleares para o monitoramento e avaliação de unidades industriais. Em todo o mundo, diversos trabalhos ilustram o sucesso da implementação das aplicações de traçadores radioativos em diferentes campos da indústria, particularmente nos casos em que devido às impossibilidades tecnológicas (acesso difícil, amostragens complexas, sistemas complexos) os procedimentos convencionais não podem ser aplicados.

Destaca-se ainda como uma grande vantagem desta metodologia à possibilidade de serem efetuadas intervenções, sem influenciar na operação normal da instalação, o que não ocorria nos estudos iniciais de detecção de vazamento, onde tratavam das operações com uma preventiva parada dos dutos, o que trazia diversos prejuízos financeiros e inconvenientes para a operadora, não apresentando naquele momento caráter ou preocupação preventiva com relação a danos ambientais e eventuais acidentes pessoais.

I.3. OBJETIVOS DO TRABALHO

Considerando a importância dos sistemas de transporte de material gasoso e a aferição e calibração de medidores de vazão em gasodutos, o objetivo principal do trabalho de tese de doutorado é desenvolver uma unidade compacta, para a produção do radiotraçador gasoso brometo de metila, $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, no próprio local de trabalho, com a síntese efetuada a partir de um composto sólido KBr previamente irradiado. A principal característica da unidade compacta é permitir que o gás produzido em seu interior seja diretamente injetado no sistema de transporte de material gasoso.

Para desenvolver o objetivo principal da tese foram estabelecidas as seguintes metas a serem alcançadas:

- Escolha da síntese para a produção do radiotraçador gasoso $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$;
- Estudo para a otimização da produção radiotraçador gasoso $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$;
- Projeto e construção da unidade compacta de produção do $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$;
- Testes de produção do $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ e aplicação de metodologia para aferir e calibrar medidores de vazão empregando-se a técnica do transiente de tempo.

I.4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O gás brometo de metila é um gás liquefeito, inflamável, altamente tóxico, incolor à temperatura e pressão ambiente, que foi descoberto em 1905 por Frommel [4]. Em altas concentrações, apresenta odor etéreo, como clorofórmio. O brometo de metila é um inseticida fumigante, para grãos armazenados, utilizado em plantações de tomate e morango e é muito mais nocivo que o CFC, apesar de existir em menor quantidade [5].

Várias políticas ambientais foram implementadas em todo o mundo para reverter esse fato. O governo brasileiro, por exemplo, reduziu em 31% o consumo de CFC, entre os anos de 1988 e 1995, e parece que os resultados dessas políticas já são notados. A Organização Mundial de Meteorologia das Nações Unidas registrou uma diminuição dos gases nocivos na atmosfera, exceto o brometo de metila. O buraco da camada de ozônio, no entanto, continua aumentando e só deve estar recuperada na metade do século XXI [2], se forem respeitadas todas as metas do Protocolo de Montreal, assinado em 1987 no Canadá, onde 24 países se comprometeram, entre outras coisas, a restringir à metade a produção de CFC até o ano de 2007 [2].

Steinkopf e Frommel [4] foram os pioneiros na preparação da síntese do gás brometo de metila (CH_3Br), sendo primeiramente empregados Br_2 e P (amarelo), para a formação do gás PBr_3 . A partir do material formado, adicionou-se metanol (CH_3OH) à quente para a produção do gás CH_3Br , no qual foi coletado num sistema a frio, fornecendo um rendimento de 44,5 %.

O método de produção do gás CH_3Br foi otimizado por Bygdén [6], onde, empregou-se CH_3OH , brometo de potássio (KBr) e ácido sulfúrico (H_2SO_4), em um sistema de destilação, produzindo rendimento de 95 %.

Schwen [7] estudou a produção do brometo de etila ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) em escala industrial. Para isso foi adicionada ao etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) uma solução de H_2SO_4 96 %. A nova mistura foi esfriada em banho de gelo e foi acrescentado um sal de KBr. O $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ foi coletado em água gelada e secado com cloreto de cálcio (CaCl_2). O processo de síntese do brometo de etila (EtBr) teve uma duração de 2 a 3 horas e o rendimento ficou acima de 96 %. Segundo Solomons [8], o H_2SO_4 foi diluído, para prevenir a formação de éter em qualquer forma e quantidade, e o etanol em excesso foi utilizado para obter uma maior taxa de produção.

Os procedimentos de preparação para diversas sínteses de haletos de alquila foram revisados por Hudson [9], com referência à formação de isômeros puros, já que diversos subprodutos podem ser formados e, assim, vir a interferir no rendimento de produção. Além de apresentar as reações, foram também mostrados os mecanismos de reações com alguns exemplos e dados físico-químicos, como: reagentes empregados, número de moles, grau de rotação de centro opticamente ativo de reagentes e produtos, temperatura de adição dos reagentes e grau de pureza dos produtos.

Para a produção do EtBr, Westen [10] colocou num balão de 5 L, uma mistura de ácido bromídrico (HBr) 48 % e H₂SO₄ concentrado. O balão foi acoplado a um condensador para a destilação; logo após, foi adicionado C₂H₅OH. Para acelerar a produção do EtBr foi adicionado como catalisador H₂SO₄. Por causa da volatilidade do EtBr (P.E. 38,4 °C), a mistura não pôde ser aquecida sob refluxo, só em baixa temperatura. Na destilação, foram colocados pedaços de porcelana para evitar o superaquecimento. O destilado foi coletado em um frasco contendo gelo e o rendimento entre 90 % e 95 %.

Lubatti [11] estudou um método para a detecção e a determinação de traços de brometo de metila no ar. O teste foi realizado num aparelho portátil constituído de um tubo de vidro acoplado a um fio de platina, no qual foi aplicada uma corrente que ionizou o gás e produziu incandescência. Um papel de teste foi perfurado no meio, umedecido com uma solução de fluoresceína e fixado no final do tubo. Uma corrente de ar passava sobre o fio em espiral e marcava o papel, passando da cor amarela (fluoresceína) para uma cor vermelha, referente à formação da eosina. Diferentes cores foram formadas conforme a concentração de brometo de metila presente no ar.

Kamm e Marvel [12] estudaram a preparação de compostos de brometo de alquila e brometo de alquilenos, a partir do ácido bromídrico. Um determinado álcool primário foi tratado com 25 % de excesso de HBr (48 %) aquoso, juntamente com ácido sulfúrico. A mistura foi colocada num sistema de refluxo para converter o álcool ao correspondente brometo de alquila ou alquilenos. O produto formado foi sucessivamente lavado com água, H₂SO₄ a frio e uma solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃). A variação desse procedimento depende das propriedades físico-químicas do álcool usado ou do brometo formado na reação.

Na preparação do brometo de etila, Holt [13] utilizou KBr, H₂SO₄ concentrado e C₂H₅OH. Os reagentes foram misturados e destilados a frio, por cerca de 8 a 9 horas, alcançando um rendimento de 90 % a 96 % de brometo. No produto não foram

encontrados traços de HBr, mas continha uma pequena quantidade de éter dimetílico, devido ao excesso de ácido sulfúrico.

Sales [14] empregou traçadores radioativos para estudar vazamentos de gases; para isso, foi empregado, como material marcado, o gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, produzido no próprio local de estudo, através da reação de um sal irradiado de brometo de amônio ($\text{NH}_4^{82}\text{Br}$) e sulfato de dimetila ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$) a $70\text{ }^\circ\text{C}$. No fim do sistema foi colocada uma blindagem de chumbo e no seu centro, uma ampola de aço inox, para recolher o gás numa temperatura em torno de $-70\text{ }^\circ\text{C}$.

Baret e Pichat [15] estudaram a síntese do brometo de metila, a partir da irradiação do sal de brometo de potássio sólido na forma de KBr. A preparação do CH_3Br foi realizada em um sistema de vidro, no qual continha um balão volumétrico bitubular, um condensador de refluxo e três frascos de lavagens contendo, respectivamente, água, ácido sulfúrico e hidróxido de potássio. O gás produzido foi transferido através de um gás de arraste e coletado num Dawer mantido numa temperatura de $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Os reagentes empregados foram KBr e $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ e o rendimento obtido foi de 96 %.

Clayton [16] empregou dois métodos para a medição de radiotraçadores líquidos e gasosos em sistemas tubulares. O primeiro método consistiu da medição da vazão de água, pela diluição de um isótopo e o segundo método foi empregado para a medição da vazão de um duto transportando gás natural. Para o segundo método, foram consideradas as dimensões do tubo, como seção transversal e comprimento; além disso, dois detectores cintiladores de iodeto de sódio (NaI) 2" x 2" foram fixados em diferentes distâncias do ponto de injeção. O radiotraçador empregado no primeiro ensaio foi o ^{24}Na ($T_{1/2} = 15\text{ h}$; $E_\gamma = 1,3\text{ MeV}$ e $2,7\text{ MeV}$). A tubulação continha 20 cm de diâmetro e 700 m de comprimento, tendo sido usada uma vazão de $20\text{ m}^3/\text{s}$. O segundo estudo foi realizado empregando como traçador $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ ($T_{1/2} = 36\text{ h}$; $E_\gamma = 0,55\text{ MeV}$ a $1,31\text{ MeV}$), na forma gasosa, com atividade específica de 4 MBq/L .

Rahimi e outros [17] estudaram, através da técnica de radiotraçadores, um método para se detectar vazamentos em oleodutos subterrâneos da companhia nacional de óleo iraniano. O radiotraçador empregado foi o brometo de metila marcado com ^{82}Br , onde este foi produzido num reator químico, a partir da irradiação do sal de KBr. Os testes foram realizados em tubos de dimensões 8, 10, 16 e 18 polegadas e a atividade inserida foi em torno de $0,037\text{ kBq}$ a $0,37\text{ kBq}$, numa vazão de 1 L/h . Para medir a localização dos vazamentos, foram empregados detectores do tipo "pigs". O método

para a determinação do vazamento necessitou das seguintes etapas: análise da técnica e características operacionais da linha; distância e calibração; preparação dos detectores; medida da radiação de fundo; análise da contagem; reação de produção do radiotraçador; tipo de injeção; inserção do detector dentro do tubo; limite de detecção e proteção radiológica na área de trabalho.

Para a determinação do fator geométrico que envolve um detector circular plano e uma fonte radioativa gasosa cilíndrica, localizada na frente do detector, Carvalho e Soares [18] utilizaram duas formas geométricas mais simples: na primeira, um detector circular e uma fonte pontual localizado fora do eixo do detector e, na segunda, uma fonte circular co-linear a um detector circular.

Listwan [19] fez a preparação do gás CH_3Br marcado com ^{82}Br através da reação química de um sal irradiado de $\text{NH}_4^{82}\text{Br}$, H_2SO_4 e $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$. O sal de brometo de amônio irradiado foi transportado numa ampola de quartz, depois dissolvido em água e transferido para um recipiente portátil, que consistia de um cilindro para altas pressões de produção do brometo de metila. Ao recipiente portátil foi conectado um sistema para produção de vácuo, com tubos e válvulas. Após ser dissolvido o sal em água, a mistura de H_2SO_4 e $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ foi adicionada e logo depois agitada até o aquecimento a temperatura de 80°C . O gás CH_3Br foi condensado e coletado num recipiente a temperatura de -80°C .

Makowski [20] sintetizou o gás brometo de metila pela reação do $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ com KBr irradiado na presença de H_2SO_4 . O produto foi destilado a 70°C , lavado com água, ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de potássio (KOH) anidro e condensado em uma ampola de vidro, que continha uma mistura de acetona com gelo seco, abaixando assim a temperatura para -30°C .

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1. CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTUDO DE TRAÇADORES

Desde sua proposição, em 1923, por Georg Hevesy, a técnica de traçadores radioativos tem demonstrado ser um importante instrumento para pesquisas químicas, físicas e biológicas [21]. Os traçadores permitem obter informações específicas sobre sistemas industriais e biológicos em geral e estudar, com detalhes, os fenômenos físicos e/ou químicos que estão ocorrendo.

Dependendo do estudo, o traçador empregado pode estar na forma sólida, líquida ou gasosa e algumas condições devem ser observadas:

- O traçador não pode sofrer reações químicas com o meio, ou com qualquer outro material, e nem ser adsorvido pelas paredes do meio.
- O traçador deve ter comportamento similar ou igual ao do material marcado ao se deslocar pelo meio em estudo.
- O traçador não deve modificar, de forma significativa, as propriedades físico-químicas do meio, a fim de que não se altere a condição do fluxo.
- Deve ser de fácil eliminação do meio, a fim de que não interfira em medidas futuras e não contamine o meio ambiente.
- Deve ser possível a sua detecção em baixas concentrações.
- Deve ser de fácil manipulação e produção.

Os traçadores são classificados em dois grandes grupos: traçadores químicos e físicos (ou de fase). Os traçadores químicos podem marcar um sistema, um elemento ou

composto quimicamente idêntico ao traçador, permitindo seguir o comportamento do material nas reações químicas, biológicas e bioquímicas. Entretanto, podem apenas ter o mesmo comportamento físico nos processos de transporte de massa que se deseja estudar; neste caso, o pesquisador apenas se vale da capacidade que tem o traçador de ser detectado por algum procedimento analítico. Já os traçadores físicos somente se comportam desta última maneira e, portanto, não fornecem informações sobre eventuais transformações químicas [21]. Dentro desses dois grupos têm-se três tipos de traçadores: estáveis, ativáveis e radioativos.

Os estáveis são corantes ou sais químicos que se encontram no sistema (traçador físico) ou isótopos estáveis do elemento em estudo (traçador químico). São denominados estáveis porque não sofrem transformações ou reações químicas que resultem no seu desaparecimento ou alguma forma de alteração durante o processo sob estudo. Apresentam alguns inconvenientes, pois os métodos convencionais de detecção, tais como: medições do índice de refração, cor, condutividade, podem ser afetadas por interferência de outros materiais presentes no sistema. Nos métodos mais simples (por exemplo: emprego de um sal e medição da variação da condutividade) pode ser necessário o emprego de grandes quantidades para se garantir concentrações acima do limite mínimo de detecção do equipamento, o que, inclusive, pode influir sobre o comportamento do processo. Contudo, no caso de alguns traçadores que podem ser detectados por métodos analíticos instrumentais, têm sido modernamente alcançados limites de detecção extremamente baixos e comparáveis aos das medidas de radioatividade. Este é, por exemplo, o caso da cromatografia gasosa, que, ainda assim, requer amostragem, bem como equipamentos e procedimentos dispendiosos [21].

Os traçadores ativáveis são compostos estáveis que podem ser transformados em radioativos por irradiação em um reator nuclear ou um acelerador de partículas, onde eles podem ser químicos ou físicos, tendo, como inconveniente, nem sempre ser possível garantir a pureza do traçador, pois, durante a ativação, podem ocorrer reações que provoquem o aparecimento de radionuclídeos indesejáveis. Nesse caso, mesmo exigindo mais trabalho e custo, a dificuldade ainda pode ser contornada, procedendo-se a uma análise espectrométrica da radiação resultante. Outro problema desse tipo de traçador é a disponibilidade de um irradiador (reator nuclear ou acelerador) para se realizar essa operação.

Outro tipo de traçadores físico é o fluorescente, que se constitui basicamente de pigmentos orgânicos utilizados na indústria têxtil e se caracteriza pela emissão de luz

com comprimento de onda distinto daquele da radiação incidente. Esses corantes, conforme eram chamados, anteriormente ao seu uso como traçadores, apresentam como principal inconveniente uma elevada interação com o meio poroso (adsorção) devido ao seu caráter fortemente iônico. Possuem limites de detecção da ordem de parte por bilhão (ppb), são estáveis e de manuseio fácil e seguro. Exibe alta seletividade em relação à radiação incidente ou energia de ativação, o que poderia torná-los uma opção para testes envolvendo múltiplos poços. Os principais representantes dessa categoria são a fluoresceína sódica (Uranina) e a Rodamina B [22, 23, 24].

O segundo grupo de traçadores mais aplicados na caracterização de reservatório é o dos químicos. O grande inconveniente desse grupo, ao contrário dos radioativos, é o limite de detecção não muito baixo, implicando em volumes de injeção relativamente grandes. Apesar disso, possui baixo custo e manipulação fácil e segura.

Em estudos de produção de petróleo, o desempenho dos traçadores depende da natureza dos dutos em que eles são utilizados. Esses dutos têm propriedades que influenciam o comportamento dos traçadores. Geralmente, possuem superfícies carregadas negativamente e contêm grande quantidade de argilas com alta capacidade de troca catiônica. Óleo, água e gás podem coexistir no reservatório e aí poderá ser encontrada uma significativa população de bactérias [25].

II.2. TRAÇADORES RADIOATIVOS

No caso dos traçadores radioativos, podem também ser físicos ou químicos e, freqüentemente, cumprem praticamente todos os requisitos que um traçador necessita ter. Mesmo em pequenas quantidades são facilmente detectáveis.

Dos traçadores empregados, os radiotraçadores estão sendo bastante utilizados, em relação aos traçadores químicos, corantes, etc, pois possuem uma série de vantagens que auxiliam na identificação dos processos ocorridos. Dentre as vantagens, citam-se [26, 27]:

- O grande número de isótopos radioativos, suas diferentes energias e meias-vidas e por existirem sob diversos estados da matéria;

- Alta sensibilidade de detecção, mesmo em baixas concentrações de radiotraçadores;

Como possibilitam a introdução de quantidades insignificantes, fazem com que praticamente não ocorram perturbações no sistema, durante a injeção. Quando são empregados emissores γ , a detecção pode ser feita “in situ” [22, 23]. Contudo, existem algumas desvantagens inerentes a esse tipo de traçador, das quais se citam:

- A não disponibilidade de quantidades suficientes de atividade para algumas medidas;
- A impossibilidade de se estocar um radioisótopo com meia-vida curta;
- Impossibilidade de uso regular para fontes que contenham alta atividade;
- O perigo real e psicológico do uso de radioisótopos;

Na seleção de um traçador radioativo, os fatores mais importantes que têm de se levar em consideração são:

- Meia-vida.
- Atividade específica.
- Tipo de radiação.
- Energia da radiação
- Tipo de traçador (físico ou químico).

Na técnica de radiotraçadores, uma determinada quantidade de material marcado é inserida no meio em estudo, através de um ponto de entrada, figura II.1 [28]. Dependendo das características do sistema, dois processos diferentes podem ser empregados para injetar o traçador: um pulso rápido ou um pulso contínuo. Este sinal de entrada é denominado de estímulo, que, após ser homogeneizado no fluxo principal, tem o seu perfil de deslocamento registrado por detectores de radiação localizados em pontos específicos, um após o ponto de injeção, e o sinal da passagem da nuvem

radioativa registrada pelo outro detector sendo denominado de curva de resposta do detector [28, 29].

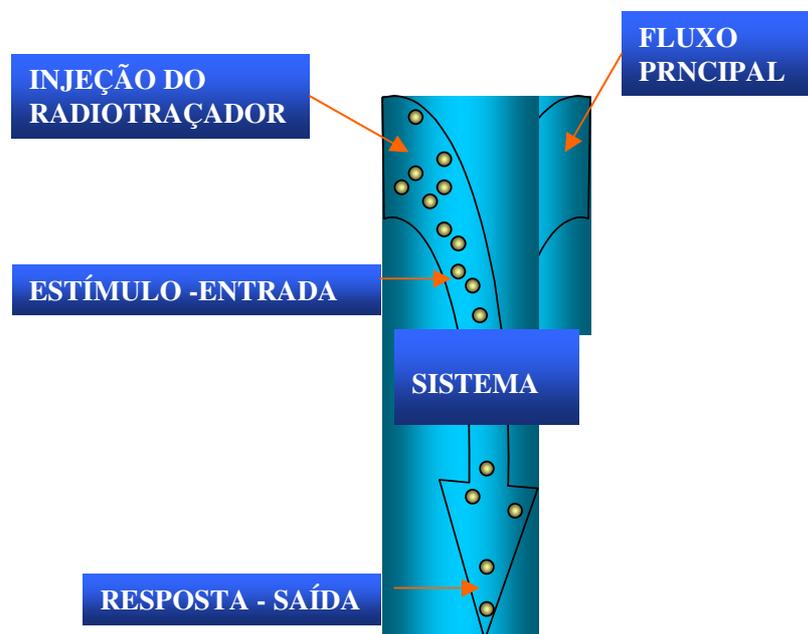


Figura II.1 - Técnica de estímulo-resposta – Princípio geral da técnica de radiotraçadores.

Os traçadores radioativos são os mais usados, atualmente, na indústria petroquímica principalmente pelo seu limite de detecção extremamente baixo, o que resulta pequeno volume de injeção e, por consequência, em facilidade de execução e pouca interferência no processo.

No estudo de transporte de material gasoso em gasodutos, são empregados, na maioria dos casos, traçadores orgânicos líquidos ou gasosos de pequena meia-vida, pois problemas de contaminação e o efeito memória podem acarretar erros nas medidas.

II.3. CARACTERÍSTICAS DE ALGUNS TRAÇADORES EMPREGADOS NA INDÚSTRIA DE TRANSPORTE DE GÁS NATURAL

A técnica de radiotraçadores é amplamente empregada em indústrias de transporte de material gasoso, onde a grande vantagem está na quantidade e na variedade dos radiotraçadores aplicados. Dentre os diversos radiotraçadores gasosos, alguns são substâncias orgânicas (CH_3Br) e outros são gás nobres (Ar, Xe, Kr). No caso de compostos orgânicos alguns foram listados na tabela II.1, por apresentarem as

características físico-químicas necessárias para o desenvolvimento do trabalho [30], onde a escolha do radiotraçador é de grande importância principalmente para sistemas de transporte de materiais gasosos.

Tabela II.1 - Propriedades de alguns compostos orgânicos, apresentando os grupos metila ($\text{CH}_3 -$) e etila ($\text{C}_2\text{H}_5 -$).

Nome do Composto	Fórmula molecular	Massa molecular [g/mol]	Densidade [g/cm ³]	Ponto de ebulição [°C]
Fluoreto de Metila	CH_3F	34	0,84	-78,4
Cloreto de Metila	CH_3Cl	50,5	0,92	-23,8
Brometo de Metila	CH_3Br	95	1,73	3,6
Iodeto de Metila	CH_3I	142	2,28	42,5
Fluoreto de Etila	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	48	0,72	-37,7
Cloreto de Etila	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	64,5	0,91	13,1
Brometo de Etila	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	109	1,46	38,4
Iodeto de Etila	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	156	1,95	72
Dicloroetano	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	99	1,26	83,5
Dibromoetano	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	188	2,18	131,6
Diiodoetano	$\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$	282	2,6	Decompõe-se

A massa molecular está ligada diretamente ao ponto de ebulição e à densidade desses compostos, bem como o número de halogênios presentes. Assim, à medida que aumenta a massa molecular e o número de halogênios na fórmula, a densidade e o ponto de ebulição aumentam.

Os compostos halogenados apresentam características físico-químicas semelhantes ao CH_3Br , contudo, não foram selecionados, devido à necessidade de se ter um material que apresente baixo ponto de ebulição em torno de 4 °C [31].

Analisando cada composto, tem-se que alguns materiais apresentam vantagens e desvantagens para o uso em sistemas de transporte de material gasoso, pois nesse caso o traçador tem que estar no estado gasoso em toda a extensão da tubulação e os compostos $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ e CH_3I , apresentam como desvantagem estarem à temperatura ambiente na fase líquida. Já para o H_2S e o Xe são emissor beta, apesar de possuírem uma meia-vida que pode ser aplicada em estudos onde o tempo de irradiação/transporte/uso possibilita sua aplicação.

No caso do ^{41}Ar o tempo de meia-vida não favorece sua aplicação em lugares distantes do centro onde for produzido o radioisótopo. Para o ^{79}Kr e o $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ não apresentam nenhuma desvantagem no uso em gasodutos, pois ambos tem uma meia-vida que pode ser empregada em lugares distantes; estão na fase gasosa à temperatura ambiente; são emissor gama com uma faixa de energia aplicável para o caso em estudo.

Tabela II.2 – Radiotraçadores gasosos com aplicações ambientais e industriais.

Composto	Isótopo	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Meia-Vida	Radiação (MeV)
CH_3Br	^{82}Br	- 93,6	3,6	36 h	γ : 0,55-1,32
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	^{82}Br	- 119	38	36 h	γ : 0,55-1,32
Ar	^{41}Ar	- 153,7	- 150,2	110 min	γ : 1,37
H_2S	^{35}S	- 86	- 60	87 d	β : 0,167
Kr	^{79}Kr	- 157,4	- 102,9	34 h	γ : 0,261 ; 0,136
Xe	^{133}Xe	- 111,7	- 107,8	5,27 d	β : 0,34 ; 0,03
CH_3I	^{123}I	- 66,1	42,5	13 h	γ : 0,159

II.3.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E RADIOLÓGICAS DO RADIOTRAÇADOR GASOSO $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$

Na tabela II.2 são citados alguns traçadores radioativos gasosos aplicados nos mais diversos sistemas industriais de transporte de material gasoso, onde foram selecionados por suas características físico-químicas e radiológicas [21].

A escolha do traçador a ser empregado num gasoduto é uma das etapas mais importantes para o desenvolvimento do trabalho. Assim, conforme visto na tabela II.1 e tabela II.2, onde constam as propriedades de diversos compostos, o brometo de metila, CH_3Br , foi o escolhido dentre outros compostos como o radiotraçador que será empregado nos ensaios envolvendo a construção da unidade compacta e sua aplicação na medida de vazão em sistemas gasosos.

Para garantir que o radiotraçador $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ tenha o mesmo perfil de deslocamento num sistema de transporte de material gasoso, existem algumas propriedades físico-químicas e radiológicas que são requeridas para um traçador gasoso [32].

Dentre elas o CH_3Br foi escolhido, pois de acordo com o seu ponto de fusão e ponto de ebulição, o mesmo se encontra a temperatura ambiente no estado gasoso

podendo ser transportado por toda a extensão da tubulação, independentemente da temperatura no tubo. Outro fator, estar relacionado com as propriedades físico-químicas do CH_3Br , que necessitam ser semelhante ao gás natural transportado pelos gasodutos, para que se possa ter informações do perfil de deslocamento dentro do tubo.

O ^{82}Br foi escolhido como traçador porque apresenta uma alta sensibilidade de detecção, tendo diversos raios γ na faixa de 0,55 MeV a 1,31 MeV e que além disso pode ser empregado em estudos, onde o tempo de meia-vida de 36 h, favorece a irradiação/transporte e aplicação.

II.4. CALIBRAÇÃO DOS DETECTORES CINTILADORES

Na aplicação de radiotraçadores, geralmente, são utilizados detectores cintiladores (orgânicos e inorgânicos), juntamente com a instrumentação eletrônica associada, com a finalidade de se registrar os sinais provenientes da passagem do traçador radioativo pela unidade em estudo.

Sistemas convencionais de processamento de sinal, tais como: pré-amplificadores, amplificadores, analisadores de pulso e medidores de taxa de contagem, são empregados para se registrar e se analisar o sinal relativo ao material marcado [33, 34].

Em sistemas tubulares, onde são empregadas técnicas nucleares de medição de vazão, faz-se necessário o emprego de um ou mais detectores, isso, para que o resultado de uma avaliação possa ser representativo da real condição do sistema.

Portanto, na calibração de cada um dos conjuntos constituído de detector e módulos eletrônicos associados deve ser efetuado um procedimento de ajuste específico, onde os sinais dos fotopicos, nas energias características, dos fótons emitidos pelo isótopo radioativo são registrados com a máxima eficiência. Este procedimento é realizado com o intuito de garantir, que todos os conjuntos estejam registrando igualmente, a fim de que as respostas possam ser comparadas e analisadas.

Em sistemas complexos com diferentes configurações, como convergências e divergências, é importante, primeiramente, fazer-se um planejamento adequado sobre a localização e a quantidade necessária de detectores, pois um número grande de detectores instalados não necessariamente dará uma melhor resposta sobre o comportamento do material marcado, entretanto um bom posicionamento deles dará as

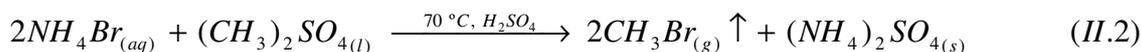
respostas esperadas [35, 36]. O procedimento tradicional de calibração para detectores cintiladores de NaI será apresentado no Capítulo III.

II.5. SÍNTESE DO GÁS CH₃Br

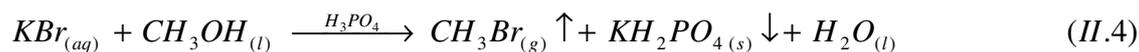
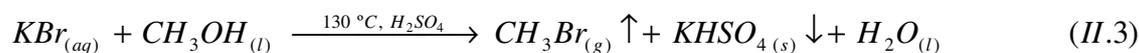
A preparação do brometo de metila (MeBr) pode ser realizada por diversos mecanismos de síntese, dentre os quais estão relacionadas cinco equações químicas, onde para cada caminho de reação, existe um mecanismo específico que é favorecido pelo menor gasto de energia.

A primeira via de reação utilizada na produção do gás radioativo CH₃⁸²Br é representada pela equação química II.1, onde o sal de KBr reage com o sulfato de dimetila ((CH₃)₂SO₄) [15, 17, 20] para formar o composto CH₃Br e que além do reagente brometo de potássio, também pode ser empregado o sal de NH₄Br [14, 19]. A reação empregando o NH₄Br é descrita pela equação II.2.

A desvantagem nessas reações relaciona-se ao alto custo do reagente sulfato de dimetila que não se encontra comercialmente vendido no mercado nacional, precisa ser importado e tem que ter autorização das forças armadas



A segunda e terceira via de síntese são representadas pelas equações químicas II.3 e II.4, citadas abaixo.



As duas vias de reação mostradas acima empregam como reagentes os compostos KBr e CH₃OH na produção do gás radioativo CH₃Br. A diferença entre as duas vias está nos ácidos, na segunda via de síntese, empregou-se o H₂SO₄ e, na terceira via o ácido fosfórico (H₃PO₄). Eles participam da reação como reagentes e, ao mesmo tempo, funcionam como catalisadores.

Na segunda via o excesso de ácido sulfúrico em relação à quantidade utilizada de metanol, faz com que seja produzido como subproduto um líquido avermelhado que se refere ao Br₂ [4, 6, 12, 13]. Para evitar que esse subproduto seja produzido, é empregado no lugar do H₂SO₄ o ácido fosfórico, H₃PO₄ [8].

Além do Br₂, ainda podem ser formados como subproduto: éter dimetílico (C₂H₆O), ácido hipobromoso (HBrO) e ácido bromídrico (HBr), que são produzidos com a utilização do ácido sulfúrico concentrado. Por outro lado, o aumento de rendimento de produção do gás CH₃Br é feito com o excesso de metanol. Nestas duas vias de reação existem outras vantagens como: o baixo custo dos reagentes, a fácil manipulação e a disponibilidade no mercado nacional.

Na área da síntese orgânica, as 2^a e 3^a vias de reações já foram estudadas, contudo, são inéditas no contexto da identificação de medição de vazão e na área de radiotraçadores, tanto nacionalmente, como internacionalmente.

A quarta via de reação é apresentada em duas etapas, como está descrito na equação II.5, onde a primeira mostra a formação do produto tribrometo de fósforo (PBr₃). Já na segunda etapa, o gás PBr₃, reage com 3 mols de metanol (MeOH) para formar, estequiometricamente, 2 moles do MeBr [4]. A desvantagem dessa via recai na manipulação do fósforo vermelho e amarelo que são explosivos e, também, pelo bromo (Br₂) ser um líquido que apresenta alta pressão de vapor e é tóxico.



A quinta síntese é apresentada na equação II.6, pela halogenação do gás metano (CH₄), através da reação fotoquímica e termoquímica (anexo I). A reação química de halogenação dos alcanos se processa na presença de luz e calor, para a qual estão envolvidas três etapas [37]:

- A primeira etapa é caracterizada pela quebra homolítica, térmico-fotoquímica da molécula de bromo;
- A segunda etapa envolve o ataque do radical bromo (Br•) à molécula do metano, formando ácido bromídrico e o grupo metila;
- Na terceira etapa, o grupo metila reage com outra molécula de Br₂, formando o MeBr.



As desvantagens deste processo são: a manipulação do Br₂, que é tóxico, o controle da temperatura e a formação de outros subprodutos dibrometo de carbono, tribrometo de carbono e tetrabrometo de carbono (CH₂Br₂, CHBr₃ e CBr₄, respectivamente), tornando pouco eficiente à síntese [37].

II.6. TESTE DE IDENTIFICAÇÃO DO GÁS CH₃Br

Dois testes complementares e utilizados na classificação de estruturas de haletos de alquila foram estudados para a identificação da produção do gás CH₃Br, um deles empregando como reagente uma solução de AgNO₃, e o segundo empregando uma mistura de iodeto de sódio (NaI) e acetona (C₂H₆O) [38, 39].

Ambos são baseados em sínteses orgânicas, sendo específicos para as reações de substituição nucleofílica de primeira ordem (S_N1) e de segunda ordem (S_N2) (Anexo I).

Os haletos alifáticos são geralmente identificados por análises qualitativas e são caracterizados por processos no quais os halogênios são deslocados por outros grupos.

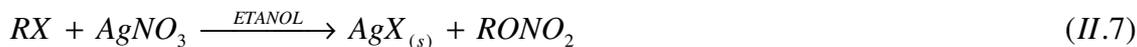
A reação de identificação empregando nitrato de prata (AgNO₃) prossegue via reação S_N1, onde existe a formação de um carbocátion, e o segundo teste utiliza iodeto de sódio (NaI), que sofre deslocamento na reação, conforme a reação S_N2.

II.6.1. TESTE ANALÍTICO VIA REAÇÃO S_N1

Os testes são utilizados para classificar compostos conhecidos que contenham halogênios. Para o teste envolvendo identificação de compostos, foi utilizado como reagente uma solução de AgNO₃, onde as reações abaixo exemplificam as reações e os produtos que são formados [38, 39].

De acordo com a equação II.7, a reação do haleto de alquila com o nitrato de prata forma um precipitado de haleto de prata. Dependendo do grupo ligante, esse

precipitado adquire cores diferentes, como, por exemplo, cloreto de prata (AgCl) (verde claro), brometo de prata (AgBr) (amarelo claro) e iodeto de prata (AgI) (marrom avermelhado).



Na reação química acima, o composto RX é denominado de haleto de alquila, onde R é um grupo alquila (CH₃, C₂H₅, C₃H₇) e X é qualquer haleto (F, Cl, Br, I). Existe a possibilidade de R ser formado por um, dois ou três grupos, onde esses substituintes são do tipo: H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇. Abaixo, segue a seguinte ordem de reação para compostos com 1, 2 e 3 grupos R substituintes.

- Teste com AgNO₃/etanol: R₃CX > R₂CHX > RCH₂X

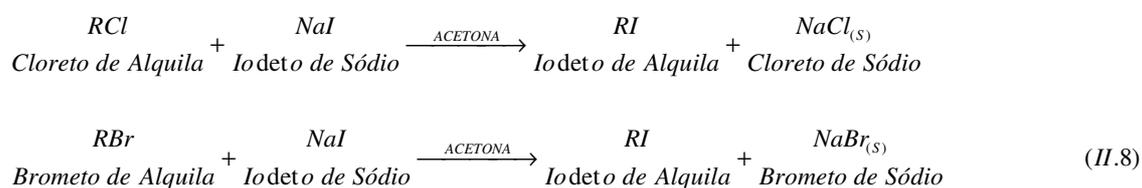
II.6.2. TESTE ANALÍTICO VIA REAÇÃO S_N2

A segunda reação utiliza iodeto de sódio que é deslocado diretamente, conforme a reação S_N2.

Abaixo, segue a seguinte ordem de reação para compostos com 1, 2 e 3 grupos R substituintes (por exemplo, R = H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇)

- Teste com NaI/acetona: R₃CX < R₂CHX < RCH₂X

O teste empregando iodeto de sódio pode ser usado na presença do íon brometo ou cloreto. A reação de identificação empregando iodeto de sódio/acetona prossegue via reação S_N2, onde o halogênio é deslocado do haleto de alquila para formar um precipitado que pode ser um sal insolúvel de brometo de sódio ou cloreto de sódio, como descrito na equação II.8 [7, 38, 39].



Esse teste é usado para classificar cloretos e brometos de alquila primários, secundários ou terciários. Uma observação pode ser feita: o cloreto de sódio e o brometo de sódio são muito rapidamente solúveis em acetona.

A ordem de reatividade para um simples haleto é primário > secundário > terciário. Com o iodeto de sódio, os brometos primários dão um precipitado de brometo de sódio, dentro de 3 minutos, na temperatura de 25 °C; entretanto, os cloretos não dão precipitados a essa temperatura e deve ser aquecido a 50 °C para efetuar uma reação. Brometos secundários e terciários reagem a 50 °C, mas os cloretos terciários não reagem dentro do tempo especificado.

II.7. TÉCNICA DE MEDIDA DE VAZÃO EMPREGANDO-SE TRAÇADORES RADIOATIVOS

Em vista de sua importância comercial, as medidas de vazão são as mais freqüentes aplicações na área de traçadores na indústria. Nas diversas técnicas que podem ser empregadas para avaliação de vazões em sistemas abertos e fechados, devem ser considerados alguns fatores, tais como: tipo de injeção; pontos de medida; e a distância necessária entre eles, para que haja uma completa homogeneização do traçador no meio. As principais áreas de aplicação são: calibração e aferição de medidores de vazão; análise da eficiência de bombas ou sistemas de bombeamento; e medida de vazão e balanço de massa estudada em processos industriais [22, 23, 29, 40, 41].

A técnica de transiente de tempo é utilizada para a medição de vazão em sistemas com volume definido e o princípio da técnica é apresentado na figura II.2.

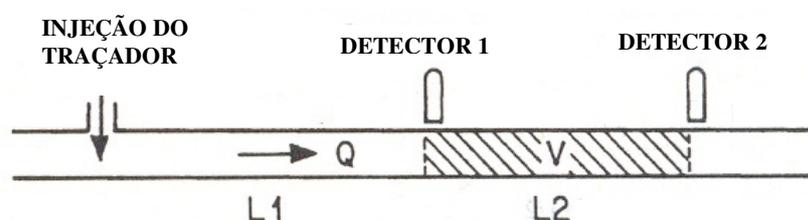


Figura II.2 - Esquema geral da técnica de transiente de tempo.

O traçador ao ser injetado através de um pulso rápido dentro de uma tubulação mistura-se rapidamente ao fluxo principal no interior do duto [22, 23, 40, 42]. O

deslocamento do traçador é monitorado por meio de detectores de radiação (montados e fixados externamente à tubulação) em dois pontos diferentes de medida. O tempo de transporte do material é calculado pela diferença de tempo entre os pulsos de sinais gerados pelos detectores, e este valor, denominado tempo médio de residência, $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$, é calculado pela técnica de momentos estatísticos, e é dado pela diferença entre o primeiro momento estatístico, τ_2 , do pulso do detector 2 e primeiro momento estatístico, τ_1 , do pulso do detector 1, conforme mostrado na figura II.3.

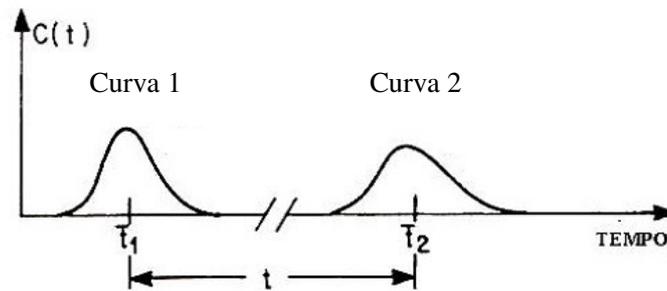


Figura II.3 – Técnica do Transiente de Tempo: curvas de respostas para os detectores 1 e 2, após a injeção do traçador radioativo.

Para a medida da vazão, considera-se que o duto tenha a seção transversal uniforme, S , e que os detectores estejam separados por uma distância, L_2 , sendo a vazão dada pela equação II.9 [23, 40, 42]:

$$Q = \frac{V}{\Delta\tau} = \frac{S \cdot L_2}{\tau_2 - \tau_1} \quad (II.9)$$

onde:

Q é a vazão do sistema

V é o volume da região entre os detectores

S é a área da seção reta do duto

L_2 é a distância entre os dois detectores

$\Delta\tau$ é a variação do tempo médio de residência

Para conseguir uma boa precisão numa medida, algumas condições devem ser cumpridas [40]:

- Uma completa ou suficiente mistura do traçador sobre toda a área da seção reta do tubo, a qual deve acontecer na seção L1 entre a injeção e o detector 1, figura

II.2. O critério de completa mistura é dado por $\int_0^{\infty} C(t) dt$, ou seja, a concentração

de todo o traçador será constante, em todos os pontos da área do tubo, e corresponde à contagem registrada pelos detectores, subtraída da radiação de fundo;

- No cálculo do erro associado à vazão, tem-se que:

$$\left(\frac{\Delta Q}{Q}\right)^2 = \left[\left(\frac{\Delta L2}{L2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \tau}{\tau}\right)^2\right] \quad (II.10)$$

onde o erro referente as medidas de L2 e S são insignificantes em relação ao τ , devido aos instrumentos empregados para sua medição.

Quando usado a técnica de transiente de tempo, deve-se ter o cuidado para que o duto esteja todo preenchido e para que não exista a possibilidade de depósito de sólidos na parte interna do tubo [43]. Além disso, para assegurar um registro ideal da passagem do radiotraçador e garantir uma boa precisão dos resultados finais devem ser observadas condições como: processo de injeção do traçador e uso de colimadores apropriados. Em medidas de fluxo gasoso, torna-se primordial fazer algumas medidas adicionais de temperatura, pressão e densidade do meio, além de assegurar o controle e a regularidade dos resultados como: mistura, fator geométrico e fluxo constante.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. SISTEMA DE AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS

Na aquisição de dados, para cada detector, utilizou-se um conjunto de módulos eletrônicos tradicionalmente empregados para a obtenção e processamento de sinal gerado por detectores cintiladores, com cada conjunto conectado a placa conversora ADC e acoplado a um microcomputador, como mostrado no esquema abaixo e na figura III.1.

- Detector cintilador NaI 2" x 2", modelo integral line, marca Harshaw;
- Fonte de alta tensão Micronal, modelo 1023 A;
- Pré-amplificador Ortec, modelo 113;
- Amplificador Micronal, modelo 4012;
- Analisador monocanal Micronal, modelo 4010;
- Medidor de taxa de contagem Ortec, modelo 449-2;

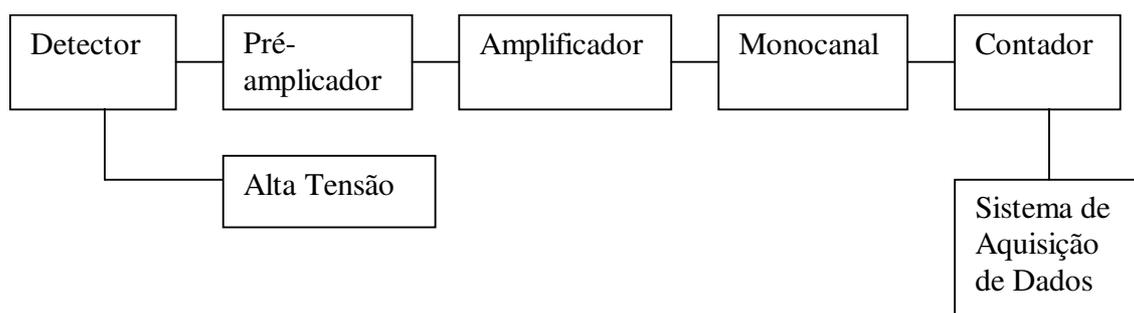


Figura III.1. Diagrama dos módulos eletrônicos empregados na medida do sinal do ^{82}Br .

Ao serem registrados, os sinais são processados pelo Sistema de Aquisição de Dados (SAD) e armazenados em um micro computador [28, 44]. A placa de aquisição possui oito canais independentes que permite o uso de vários detectores ao mesmo tempo. Para se programar a aquisição dos dados experimentais pela placa, alguns aspectos importantes devem ser considerados:

- O número de detectores, que é função do número de pontos/blocos considerados;
- O intervalo de tempo entre cada contagem;
- O tempo total de aquisição;

III.2. CALIBRAÇÃO DOS DETECTORES CINTILADORES DE NaI

Ao ser injetado em uma tubulação dois fenômenos ocorrem simultaneamente com o radiotraçador: sua difusão no meio e o seu deslocamento longitudinal acompanhando a movimentação do gás que se desloca no interior do duto. Para que as medidas efetivadas com os detectores possam ser comparadas entre si [33, 34, 43], faz-se necessária a calibração de todo o conjunto de módulos eletrônicos, para se proceder à aquisição de dados pelo processo convencional.

Para a calibração de dois detectores cintiladores de NaI (2 x 2) empregados nos estudos de extração do $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ e na medida de vazão, utilizou-se duas fontes seladas e calibradas fornecida pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), sendo uma de ^{137}Cs ($E_\gamma = 662 \text{ keV}$) com atividade de 25,5 MBq e a outra de ^{60}Co ($E_\gamma = 1,13 \text{ MeV}$ e $1,37 \text{ MeV}$).

Depois de fixada a tensão de operação e estabelecido o ganho de amplificação para os dois detectores (ver tabela III.1), foi registrado o espectro em energia para o ^{137}Cs e ^{60}Co no multicanal, como mostra a figura III.2.

Os dois picos com energias respectivamente de 1,17 MeV e 1,33 MeV para o ^{60}Co e o pico de 0,662 MeV do ^{137}Cs foram identificados através do multicanal, e para calcular a resolução dos dois detectores (ver tabela III.1), foi localizado o centróide e a largura a meia altura do ^{137}Cs .

Para calcular a eficiência absoluta (ver tabela III.1), a fonte de ^{137}Cs foi fixada a frente do detector que estava com uma colimação de 5 cm de espessura de chumbo, de forma que sua face frontal foi delimitada por um colimador de 2,5 cm de diâmetro. Assim, a eficiência foi calculada através dos raios γ registrados pelo detector em razão ao número total de raios γ emitidos pela fonte isotropicamente.

Tabela III.1. Resultados da tensão de operação, resolução e eficiência absoluta (0.662 MeV ^{137}Cs) dos detectores 1 e 2.

Detector	Tensão de operação (V)	Resolução	Eficiência absoluta (%)
Detector 1	1097 ± 20	10,19	11,75
Detector 2	1020 ± 20	11,45	11,02

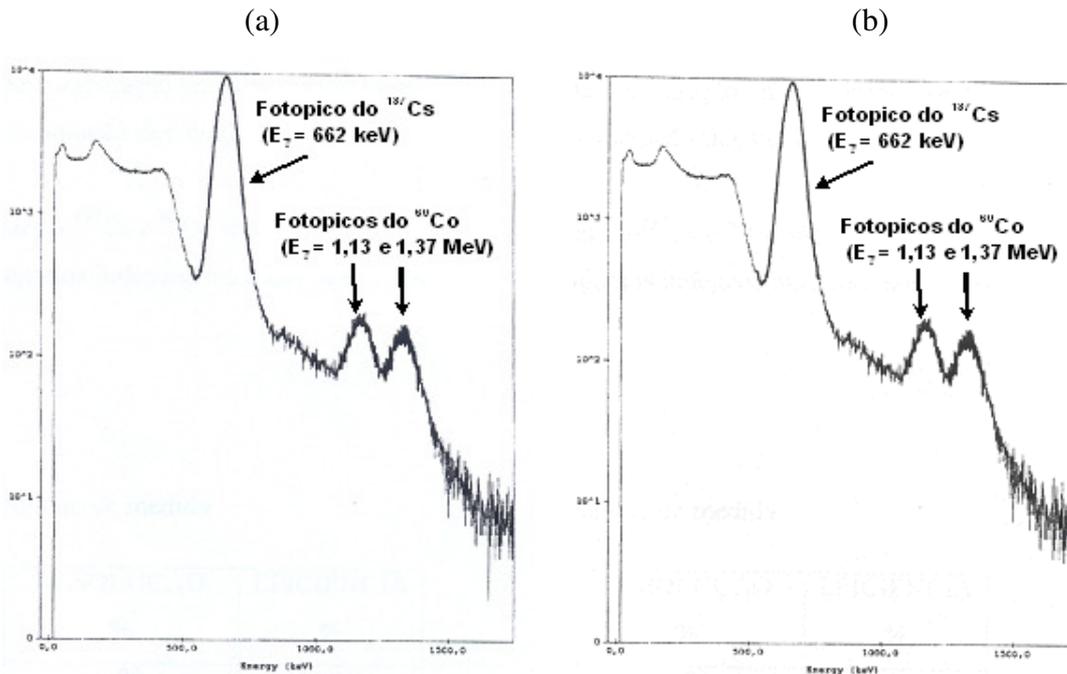


Figura III.2. Espectro de altura de pulsos das fontes de ^{137}Cs e ^{60}Co para os detectores 1(a) e 2 (b).

III.3. PREPARAÇÃO DO TRAÇADOR RADIOATIVO

O radiotraçador adotado nos estudo foi o foi o Br-82 ($T_{1/2} = 36 \text{ h}$; $E_{\gamma} = 0,55 \text{ a } 1,31 \text{ MeV}$) na forma de sal brometo de potássio, KBr , cujo espectro em energia é mostrado na figura III.3, que foi preparado a partir da pesagem de 1,0 g do sal puro e seco, pois o brometo de potássio é higroscópico, e para garantir a irradiação somente do sal, é conveniente deixá-lo dessecar numa estufa elétrica, a $250 - 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 1 a 2 horas e deixá-lo resfriar num dessecador.

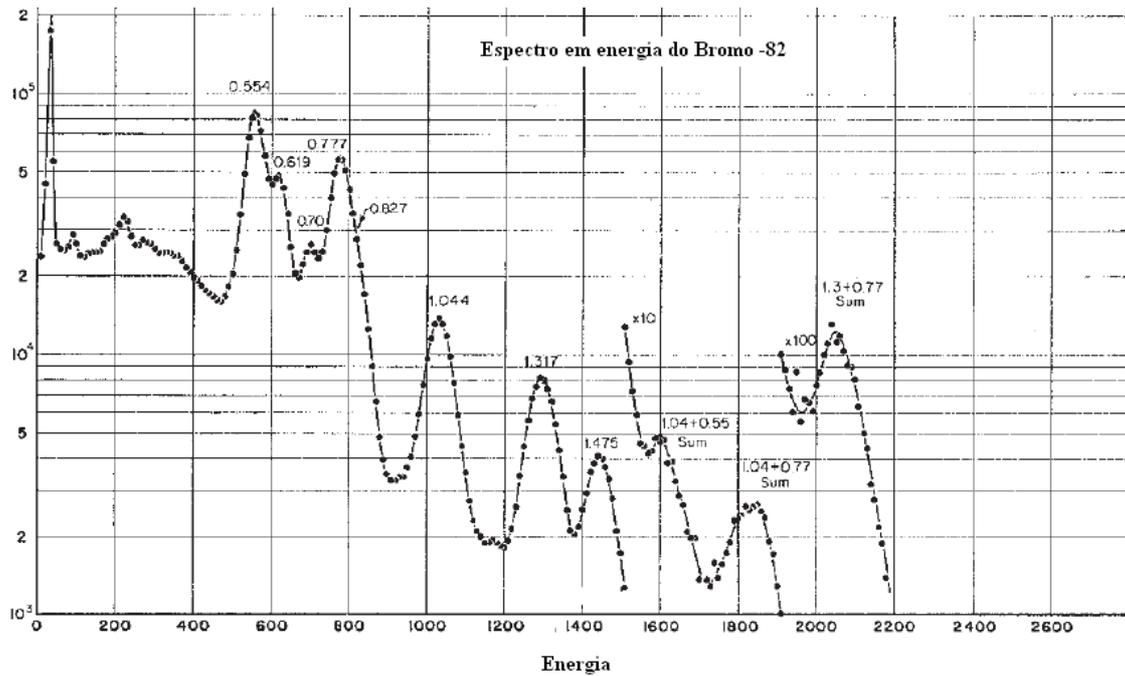


Figura III.3. Espectro em energia do ^{82}Br . [45]

O KBr foi irradiado por ativação neutrônica no núcleo do Reator Argonauta do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN/CNEN), sob as condições descritas abaixo [46]:

- Fluxo de nêutrons térmicos: $1,6 \times 10^9$ nêutrons/cm².s⁻¹
- Fluxo de nêutrons epitérmicos: $2,54 \times 10^7$ nêutrons/cm².s⁻¹
- Potência do Reator: 340 W
- Tempo de irradiação: 2 horas
- Massa de sal de KBr irradiada: 1g
- Local da irradiação: canal de irradiação J9

Ao ser irradiado um grama do sal de KBr, através das condições acima estabelecidas, resultou uma atividade media em torno de 20,2 MBq.

III.4. OTIMIZAÇÃO DA ATIVIDADE INSERIDA

No planejamento de um teste com radiotraçadores a quantidade de material marcado com o radioisótopo deve ser otimizada a fim de garantir a possibilidade de

realização das medidas e a segurança radiológica, tanto da equipe que realiza o teste, quanto dos operadores da unidade [44].

Na realização de um teste, várias etapas envolvem a manipulação direta do material radioativo, onde todos os procedimentos para garantir a segurança individual, [44, 47] (uso de filmes dosimétricos, de luvas, roupas especiais) e da área de onde se realiza o teste [44, 48] (capela, caixa de luvas, instalação de dosímetros de área, transporte e manipulação adequada do material radioativo, estocagem apropriada do material marcado antes da injeção e de possíveis rejeitos gerados) devem ser observados.

Para calcular a atividade a ser empregada em cada experimento, utilizou-se o programa Microshield 4 da Grove Engineering, Inc. [49] e que também oferece informações sobre a taxa de exposição no ar, taxa de dose absorvida no ar, taxa de equivalente de dose superficial e interno, levando em consideração o uso ou não do fator de buildup [44].

A determinação de cada parâmetro citado acima foi realizada por meio de simulações, onde se considerou o uso da unidade em vidro e depois da unidade compacta. Nos dois casos, alguns fatores foram relacionados para a simulação, como: formas geométricas de fonte e detector, localização da fonte e do detector, composição química da unidade em vidro e da unidade compacta e a espessura da blindagem de chumbo. Além disso, o programa permite que os dados de entrada possam ser alterados e calculados novos valores. Portanto, variando-se o valor da atividade inicial para os dois casos, tem-se uma avaliação da taxa de contagem registrada pelos detectores.

Considerando a atividade média de 20,2 MBq, para uma amostra sólida de 1 grama, de $K^{82}Br$, com o operador manipulando a amostra num tempo de 5 minutos, o cálculo do equivalente de dose superficial, para a unidade compacta acoplada ao castelo de chumbo foi de 1,18 μSv (sem o fator de buildup) e 8,61 μSv (com o fator de buildup). Já para o equivalente de dose superficial considerando que o operador esteja a 10 cm do conjunto unidade compacta/castelo de chumbo, os valores sem o fator de buildup e com o fator, foram respectivamente de 0,23 μSv e 1,70 μSv , o que denota que os valores estão bem abaixo dos limites permitidos.

III.5. TESTE DE DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE ÍON BROMETO VIA REAÇÃO S_N2

O teste foi realizado seguindo procedimento de Feigl e Shriner [38, 39]. O processo fundamenta-se na reação entre o NaI e C₂H₆O que forma uma espécie intermediária altamente reativa $(CH_3)_2 - C^+ - O^- Na^+ + I^-$.

A solução contendo iodeto de sódio e acetona foi preparada, a partir da mistura de 15 g do sal NaI e 100 mL de acetona adicionados num erlenmeyer de 250 mL a temperatura de 50 °C (placa de aquecimento e agitação modelo PC-420; marca Corning). Quando o brometo de metila entra em contato, o íon iodeto desloca o bromo molecular (reação S_N2, item A.I.4.1.1), fazendo com que o íon sódio reaja e forme o precipitado de NaBr. A solução final do vaso de reação foi então submetida a uma análise titrimétrica para determinação quantitativa do íon brometo.

A alta temperatura causa uma diminuição na quantidade de acetona, formando, assim, um precipitado de iodeto de sódio dentro da solução de NaI/C₂H₆O, podendo causar um resultado falso-positivo.

Um dos erros de medida está na contaminação de íons interferentes, como é o caso do iodeto; assim, se o precipitado for formado e se houver a formação de uma solução vermelha amarronzada, será porque houve liberação de iodo na forma de CH₃I. Como recomendação, o recipiente tem que ser guardado e protegido da luz, para evitar a oxidação do iodo e a formação do I₂.

III.5.1. ANÁLISE TITRIMÉTRICA DE PRECIPITAÇÃO

A análise titrimétrica objetiva quantificar o íon presente num determinado volume de solução. As titulações requerem o uso de soluções cujas concentrações sejam conhecidas e a partir de reações específicas que provoquem alterações de cor na solução final, sendo possível de quantificar o íon de interesse.

Para a determinação de íons brometo empregou-se o método de titulação titrimétrica com nitrato de prata como descrito no anexo II (A.II.2).

III.5.1.1. PREPARAÇÃO DO NITRATO DE PRATA 0,1 M

O nitrato de prata de grau analítico tem pureza de pelo menos 99,9 %, porém, a padronização foi feita com cloreto de sódio (NaCl) puro, que é considerado um padrão primário. O cloreto de sódio é higroscópico, sendo que ele absorve água mais rapidamente do que outros sais e, para trabalhos exatos, é conveniente deixá-lo dessecar numa estufa elétrica, a 250 - 350 °C, durante 1 a 2 horas e deixá-lo resfriar num dessecador [50].

Para se preparar 500 mL de uma solução de nitrato de prata 0,1 M, foram necessários 8,5 g do sal, dissolvido em água, até completar o volume de 500 mL, num balão volumétrico.

Primeiramente, procedeu-se a preparação de uma solução 0,1 M de cloreto de sódio pela pesagem de 2,9 g do sal puro e seco, que foi dissolvido em 500 mL de água, num balão volumétrico, usando-se o método de Mohr, descrito no anexo II [50]. Pipetou-se a quantidade correspondente a 25 mL da solução padrão de NaCl 0,1 M, num erlenmeyer de 250 mL, e depois se adicionou 1 mL da solução do indicador de cromato de potássio. Titulou-se lentamente com a solução de nitrato de prata, numa bureta, vortexando, constantemente, o líquido, até se formar permanentemente uma cor vermelha, que aparece após a adição de cada gota. O volume gasto de nitrato de prata do existente na bureta foi anotado. Depois, os procedimentos foram repetidos, na forma de duplicata.

Para se determinar à correção do ensaio em branco, juntou-se 1 mL de indicador a um volume de 25 mL de água e titulou-se com a mesma solução de nitrato. O volume foi anotado e o reagente titulante AgNO_3 foi padronizado, numa concentração de 0,0877M [50].

Para a identificação da formação ou não do íon brometo, foi adotada a titulação de Mohr. O indicador de adsorção mais conveniente foi a eosina [50], que pode ser usada em soluções diluídas e até em presença de ácidos, cujo ponto de viragem passa da tonalidade laranja à violeta, como ilustra a figura III.4. O indicador foi preparado pela dissolução de 0,1 g de eosina em 100 mL de etanol a 70 %.

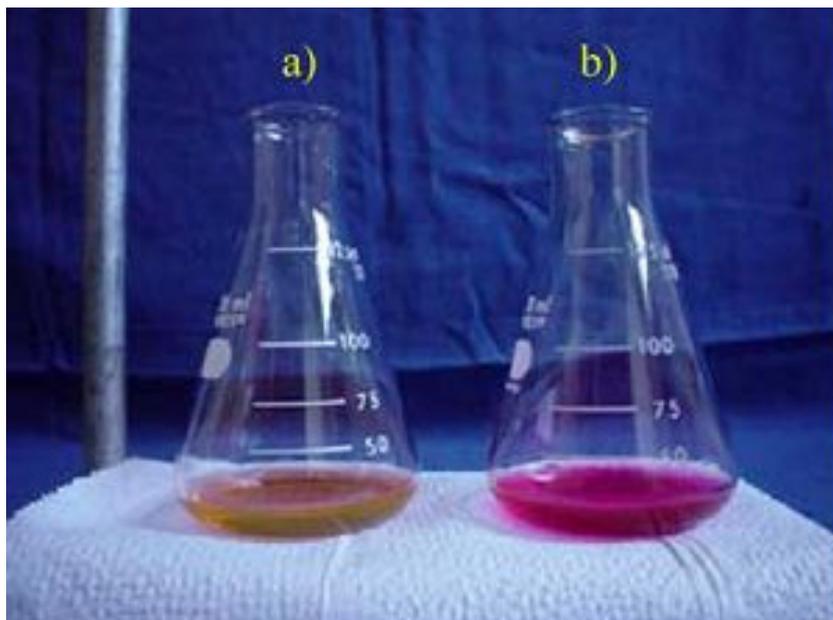


Figura III.4. Erlenmeyers contendo: a) amostra com eosina, antes do ponto de equivalência b) amostra no ponto de equivalência.

III.6. UNIDADE DE PRODUÇÃO DE CH_3Br EM VIDRO

Primeiramente o processo de produção do CH_3Br foi realizado em um sistema todo confeccionado em vidro com o principal intuito de levantar os parâmetros físico/químicos das reações de produção do gás radioativo e procurar otimizá-los. Esse conjunto foi utilizado para a realização dos testes analíticos descritos no item III.4 e também utilizado para medir-se o rendimento de cada uma das reações que foram estudadas, inclusive para os casos em que foi usado o sal irradiado.

Basicamente a unidade é composta por três conjuntos independentes: o primeiro empregado na síntese do gás CH_3Br ; o segundo empregado na sua purificação e o terceiro para a identificação do gás produzido através da precipitação do sal de NaBr . Todo o conjunto é mostrado na figura III.5.

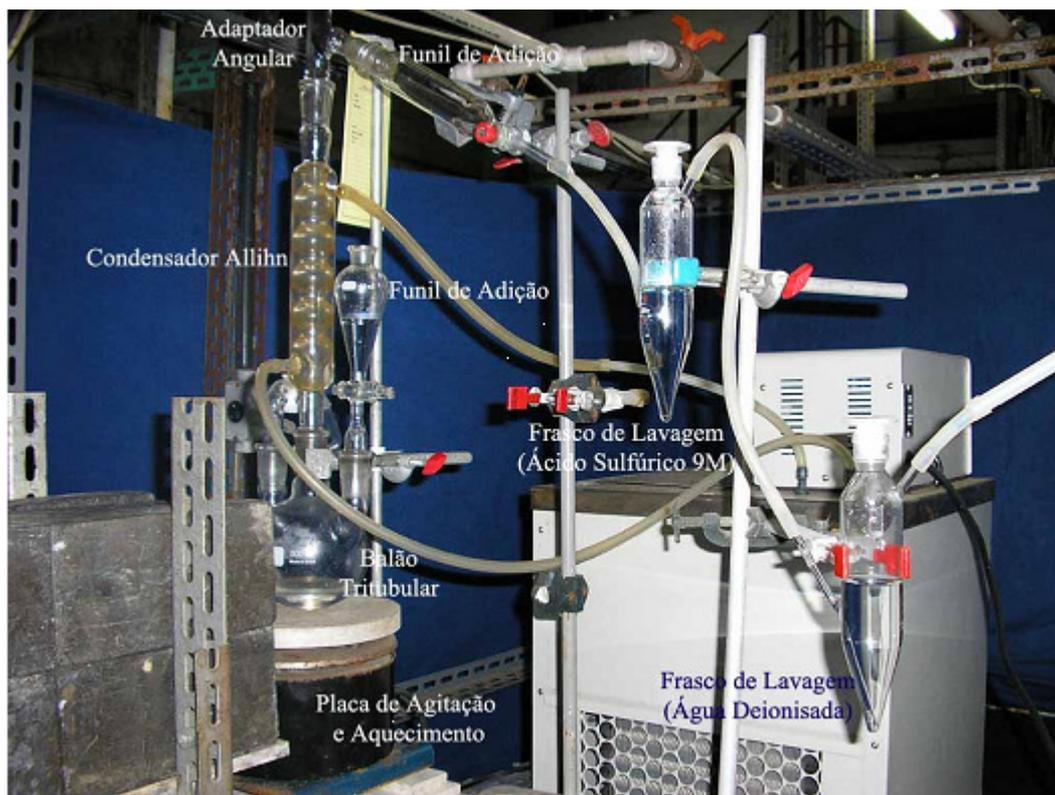


Figura III.5. Fotografia do sistema montado em vidro empregados na produção do gás CH_3Br .

III.6.1. CONJUNTO DE SÍNTESE DO CH_3Br

Para síntese do CH_3Br foi utilizado um balão tritubular, chamado de vaso de reação, com uma das entradas laterais empregada para a alimentação de um gás de arraste (ar seco com vazão igual a 250 mL/min) e a outra entrada lateral empregada para a adição da solução salina de KBr por meio de um funil de bromo de 60 mL. Na entrada central foi acoplado um condensador de refluxo com circulação de água à temperatura de 10 °C empregado para a condensação de subprodutos com objetivo de purificar o gás que estar sendo produzido e removido do vaso de reação.

No vaso de reação durante a síntese além do gás CH_3Br podem ser também produzidos subprodutos: Br_2 , HBr , HBrO , CH_2Br_2 . Este conjunto é mostrado na figura III.6. Todo conjunto foi posicionado sobre uma placa de aquecimento e agitação.

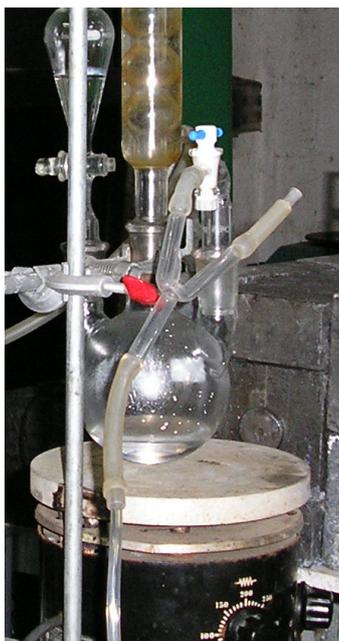


Figura III.6. Conjunto de síntese do CH_3Br .

III.6.2. CONJUNTO DE PURIFICAÇÃO DO GÁS CH_3Br

O segundo conjunto é composto por dois frascos de lavagem que são usados na purificação do gás produzido no conjunto de síntese. O primeiro frasco de lavagem continha 50 mL de uma solução de H_2SO_4 (9M) com a finalidade de reter subprodutos como HBr e Br_2 , e o segundo frasco de lavagem contendo água deionizada, sendo empregado para reter álcool. O conjunto é mostrado na figura III.7.



Figura III.7. Conjunto de purificação do CH_3Br .

III.6.3. CONJUNTO DE IDENTIFICAÇÃO DO GÁS CH₃Br

Este último conjunto foi composto por um frasco de lavagem contendo 50 mL da mistura C₂H₆O/NaI com a finalidade precipitar íons brometos presentes no gás de arraste e dessa maneira identificar a presença de CH₃Br. Esta reação encontra-se descrita no item II.6.2, que se refere ao teste analítico via reação S_N2. Este conjunto é mostrado na figura III.8.



Figura III.8. Conjunto de identificação do CH₃Br.

III.7. SÍNTESE DO GÁS CH₃Br

Para avaliar o rendimento de produção do gás CH₃⁸²Br empregando o sal de brometo de potássio irradiado foram empregados dois detectores cintiladores de NaI (2 x 2)”, com os dois detectores posicionados a 10 centímetros da lateral dos vasos de reação e de coleta, com colimação de 5 cm de espessura de chumbo, de forma que sua face frontal foi delimitada por um colimador de 0,5 cm de diâmetro. Um feixe de LASER foi utilizado para alinhar a região sensível de cada detector delimitado por colimadores, aos volumes úteis das soluções localizadas no vaso de reação e vaso de coleta.

O primeiro detector foi posicionado na frente do vaso de reação para se observar a produção e o transporte da quantidade de material radioativo que sai do vaso de reação, enquanto que o segundo detector foi posicionado na frente do vaso de coleta

com a finalidade de observar a formação do sal de Na^{82}Br , proveniente da reação de precipitação do gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ como a mistura de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}/\text{NaI}$.

A interligação entre cada conjunto da unidade de produção do gás marcado com ^{82}Br foi realizada com mangueiras de látex, pois é um material inerte ao ataque químico tanto do gás CH_3Br , e como também dos vapores dos ácidos presentes no meio.

III.7.1. SÍNTESE VIA METANOL/ÁCIDO SULFÚRICO

Através do cálculo estequiométrico da equação química abaixo foram calculadas as quantidades de reagentes necessários para a realização da síntese.



Numa proveta de 100 mL foram adicionados 7,5 mL de metanol e 19 mL de ácido sulfúrico 9 M. Nesta mistura, o ácido protona a hidroxila do álcool, produzindo a espécie intermediária CH_3OH_2^+ , que é considerada um ácido conjugado do álcool. Ao ser protonado, o álcool apresenta uma grande facilidade de ser atacado por uma espécie mais eletronegativa, ficando, então, desidratado.

A mistura de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ foi transferida para o balão tritubular que estava apoiado numa placa de aquecimento e agitação (modelo PC-420 marca Corning). A reação de produção do gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ iniciou, quando a solução de K^{82}Br 4 M foi gotejada sobre a mistura que se encontrava no balão. Após a adição de todo o sal, sempre sob agitação magnética, foi passada continuamente uma corrente de ar seco com o auxílio de um compressor de ar (Modelo: JET MASTER II MS 2,3; Marca: SCHULZ). A síntese do sal inerte levou um tempo total de 5 horas. O K^{82}Br , ao entrar em contato com a mistura de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ 9 M, foi observado uma reação instantânea, formando o gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ e o precipitado branco de KHSO_4 em meio aquoso.

III.7.2. SÍNTESE VIA SULFATO DE DIMETILA

Na produção de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ via reação sulfato de dimetila, segundo a reação química, apresentada no item II.5, foram empregados como reagentes: 6 mL de

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ e 3 mL de H_2SO_4 9 M, que foram adicionados no balão tritubular. A esta mistura foram adicionados 15 mL da solução de K^{82}Br 4 M, transferida através do funil de bromo. Como a reação química não é espontânea à temperatura ambiente foi necessário aumentar a temperatura da unidade de produção para 70 °C a 80 °C [14, 17].

III.7.3. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE ÍONS BROMETO

Para determinar a concentração de consumo dos íons brometos presentes no meio reacional, foram adotados os seguintes procedimentos para as duas reações: com uma pipeta automática foram retiradas do vaso de reação amostras com volume de 0,5 mL e colocadas em tubos de ensaio. As amostras foram diluídas para formar uma solução de 20 mL e cada uma delas transferida, separadamente, para um erlenmeyer de 25 mL. Em cada amostra, foi adicionado 1 mL do indicador eosina e depois titulada com a solução padronizada de AgNO_3 0,087 M. Para a reação via metanol/ácido sulfúrico o tempo de coleta de cada amostra foi de 15 minutos e para a reação via sulfato de metila o tempo entre cada coleta foi de 10 minutos.

III.8. PROJETO E CONSTRUÇÃO DA UNIDADE COMPACTA PARA PRODUÇÃO DE $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$

Como o traçador gasoso será empregado na avaliação de unidades que se localizam em regiões onde geralmente o transporte de um gás radioativo pode causar certo transtorno, o principal objetivo da construção da unidade compacta foi a possibilidade de efetuar a síntese do traçador gasoso $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ no próprio local de inspeção com a unidade de síntese diretamente acoplada ao sistema a ser avaliado.

O projeto e a confecção da unidade compacta realizou-se na oficina mecânica do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN/CNEN) e os detalhes do conjunto são mostrados na figura III.9.

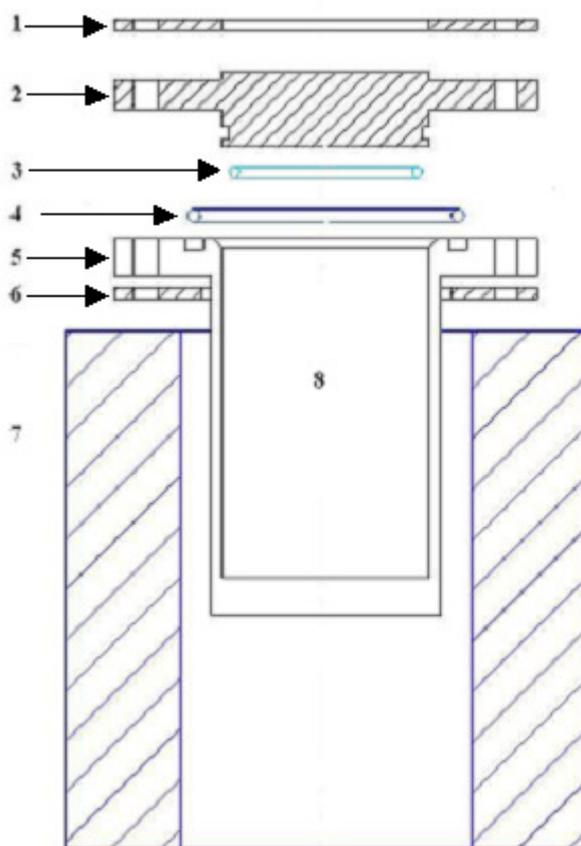


Figura III.9. Desenho esquemático do conjunto da unidade compacta. 1. Flange superior; 2. Tampa; 3. Anel de vedação externo; 4. Anel de vedação interno; 5. Base do anel de vedação; 6. Flange inferior; 7. Castelo de chumbo; 8. Vaso da unidade produtora de gás.

No projeto da unidade compacta, foi necessário estudar fatores que garantissem a segurança radiológica do operador e a certeza que não ocorra alguma liberação de gás radioativo como: a forma geométrica da unidade; a proteção mecânica; o tipo de material empregado; blindagem do vaso de reação; o sistema de injeção e transporte do gás radioativo. A unidade é composta por três conjuntos independentes: o primeiro é o vaso de reação, onde à síntese do gás ocorre; o segundo, o sistema de proteção mecânica que garante a blindagem e proteção radiológica do operador; e o terceiro o sistema de injeção e transporte do gás.

Todo o vaso de reação tem forma cilíndrica e foi construído em TEFLON, pois este material é inerte e não reage com nenhum dos produtos empregados na síntese do $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ e também possibilita o emprego de temperatura da ordem de 240 °C. Além disso, é de fácil descontaminação podendo ser reutilizado em outras sínteses.

O volume interno do vaso de reação é de 190 cm^3 ($\phi_{\text{int}} = 55 \text{ mm}$, $h = 80 \text{ mm}$), com paredes laterais e base com espessuras respectivamente de 3 mm e de 10 mm. A face superior tem-se um flange com 10 mm de espessura cuja finalidade é apoiar o conjunto de vedação do vaso de reação. Esta tampa, também confeccionada em TEFLON foi posicionada na abertura do vaso de reação e para garantir a vedação, entre a base e a tampa existe um anel de VITON. E um segundo anel de vedação foi utilizado mais internamente com o objetivo de garantir maior segurança na produção do gás. Todo conjunto é mostrado na figura III.10.

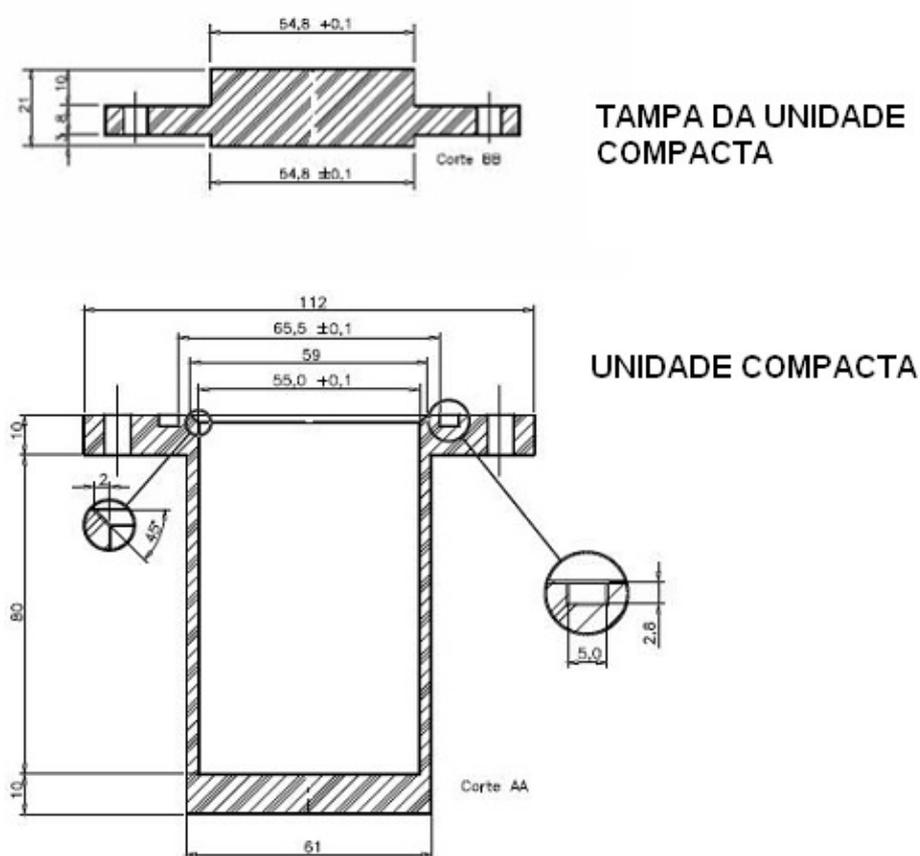


Figura III.10. Desenho esquemático da vista lateral do recipiente da unidade compacta e da tampa da unidade.

Para que a síntese ocorra, é necessário fornecer calor ao sistema e, assim foi instalada ao redor da parede lateral do vaso de reação uma resistência de Ni/Cr que foi alimentado por uma tensão alternada provinda de um variador de tensão (VARIAC - Modelo TDGC-05; Tipo 0,5 KVA) que de acordo com a tensão aplicada sobre a resistência, obtém-se o aumento gradativo da temperatura desejada.

Como sistema de segurança todo o conjunto do vaso de reação é envolto por uma proteção mecânica confeccionada em ferro galvanizado com espessura de 1/8". A finalidade dessa proteção é dar maior rigidez ao sistema de síntese, principalmente a tampa do conjunto. Para fechar a unidade são utilizados seis parafusos de aço inox de 1/4 " distanciados entre si por um ângulo de 60°. Para garantir a proteção radiológica do operador é usada uma proteção de chumbo ($\phi_{\text{ext}} = 178,70 \text{ mm}$, $\phi_{\text{int}} = 76,85 \text{ mm}$, $h = 138,50 \text{ mm}$) que envolve todo o conjunto de síntese. Todo o sistema de proteção é mostrado na figura III.11.



Figura III.11. Castelo de chumbo acoplado a unidade compacta

Para a entrada do sal K^{82}Br e para a saída do gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, foram fixados à tampa duas conexões, para transporte de gases, de 1/4" que permitem o acoplamento com dutos. Para alimentação de reagentes no vaso de reação (válvula 1) e gás arraste (válvula 2) foi empregada uma conexão em T e para a exaustão do traçador radioativo $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ foi empregada uma conexão simples (válvula 3). Em todas as saídas existe uma válvula de controle que permite a abertura e o fechamento da entrada. Na produção do gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, quando a solução de K^{82}Br 4 M entra na unidade, a primeira e a terceira

válvula são abertas, a segunda é fechada. Depois de adicionada a solução, todas as válvulas são fechadas e a unidade começa a ser aquecida. Após o gás ser produzido somente a válvula 3 é aberta. Para o transporte dos gases são empregados tubos flexíveis de nylon. Este conjunto é mostrado na figura III.12.



Figura III.12. “Fotografias das vistas laterais da unidade compacta desacoplada e acoplada à tampa, mostrando as duas conexões em painel de 1/4”.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

IV. 1. VIAS DE PRODUÇÃO DO GÁS BROMETO DE METILA

No estudo de sistemas industriais que envolvam transporte de material gasoso, além das etapas da escolha do radiotraçador adequado e da metodologia de análise, foi necessário também o levantamento da atividade que será empregada no experimento. Para este cálculo, foram considerados alguns fatores, tais como: a eficiência dos detectores, o fator de diluição do traçador no meio, o uso de colimadores e as normas de proteção radiológica.

Associada à atividade que será empregada em cada experimento, a unidade compacta foi construída, levando-se em conta a total segurança química e radiológica dos operadores, onde foram observadas as quantidades limites de material manuseado e que podem ser liberados sem oferecer riscos de contaminação do meio ambiente.

A produção do CH_3Br foi estudada, através de duas vias de síntese, mostradas pelas reações Via 1 (equação IV.1) e Via 2 (equação IV.2) e, para cada via de reação, foram estudados dois testes envolvendo o sal de KBr irradiado e não irradiado.

Via 1: produção de CH_3Br via metanol e ácido sulfúrico



Via 2: produção de CH_3Br via sulfato de metila



IV.2. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DO GÁS CH_3Br PRODUZIDO ATRAVÉS DO SAL INERTE DE KBr

Para ambas as vias de reação, Via 1 e Via 2, a determinação da quantidade de CH_3Br produzido foi realizada, através da análise titrimétrica, medindo-se a concentração de íon brometo (Br^-) presente no vaso de reação, durante o tempo de produção do gás. Para se determinar a concentração do consumo dos íons brometos presentes no meio reacional, foram adotados alguns procedimentos citados no item III. 6.3, cujos resultados são mostrados na figura IV. 1, para a Via 1, e figura IV. 2, para a Via 2.

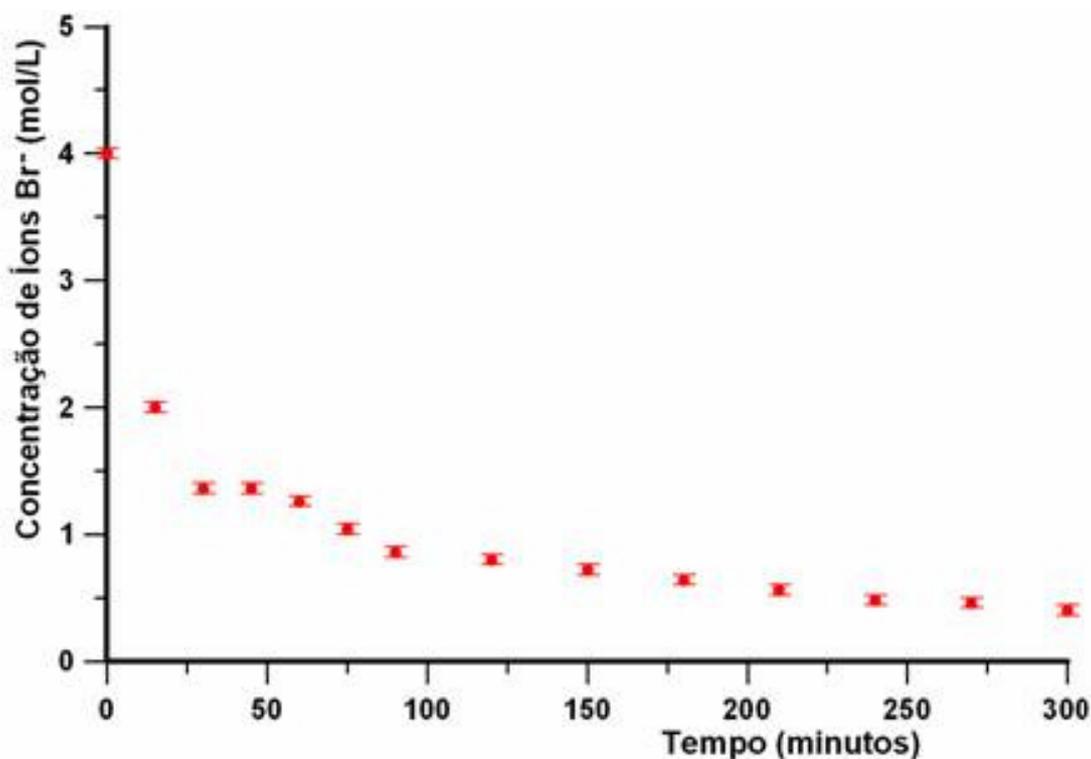


Figura IV. 1. Análise cinética da concentração de íons brometo no vaso de reação, através da produção do gás CH_3Br , via metanol/ácido sulfúrico.

Na primeira análise realizada pela Via 1, foi coletada uma alíquota da amostra mãe e determinada uma concentração inicial de íons brometo de 4 M. A síntese iniciou-se a uma temperatura de 27 °C (temperatura ambiente) e, logo em seguida, a temperatura foi elevada para 70 °C. Após 15 minutos (estabilização da temperatura no vaso de reação), uma nova alíquota foi coletada, determinando-se a concentração de íons brometo, de 2 M, indicando que metade do íon Br^- passou da estrutura iônica

presente no sal para a forma covalente presente no gás CH_3Br . Quando a temperatura foi aumentada para em torno de $85\text{ }^\circ\text{C}$, uma nova alíquota foi coletada e a concentração, determinada (produção em torno de 34%). Essa temperatura foi mantida em torno de 30 minutos e a figura IV.1 mostra que não ocorreu consumo de íons Br^- , fato assinalado pela formação de um pequeno patamar na curva de concentração. A temperatura foi elevada até $130\text{ }^\circ\text{C}$ e três alíquotas foram coletadas, em intervalos de 15 minutos. Nota-se novamente um decréscimo na concentração de Br^- , indicando nova produção de gás CH_3Br . A partir de então, a temperatura foi mantida constante e o consumo de íons brometo continuou a ocorrer, porém, mais lentamente até atingir um valor constante (240 minutos de síntese), indicando que a quantidade de reagentes no meio reacional não favorece mais a produção do gás CH_3Br . O rendimento total da produção de CH_3Br na solução foi em torno de 90% .

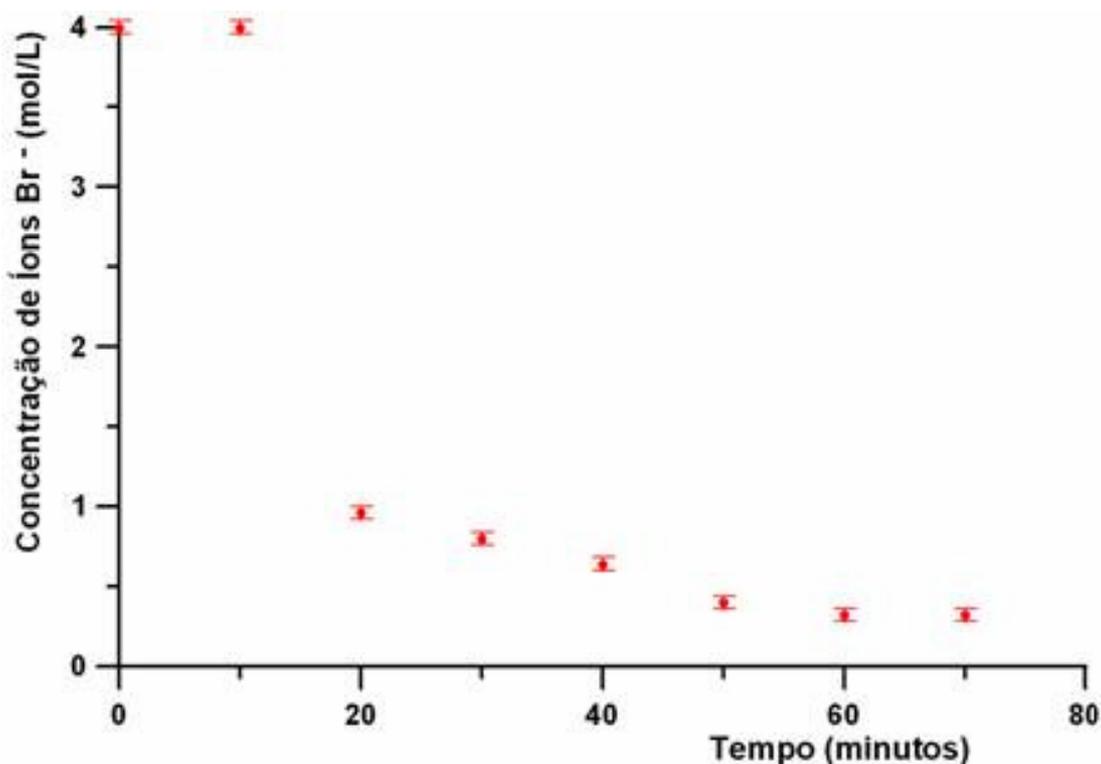


Figura IV. 2. Análise cinética da concentração de íons brometo no vaso de reação, através da produção do gás CH_3Br , via sulfato de dimetila.

Na figura IV. 2, é apresentado o resultado da síntese Via 2, sendo empregada a mesma concentração inicial de Br^- do teste via metanol/ácido sulfúrico, e foi realizado à temperatura ambiente ($32\text{ }^\circ\text{C}$). Na primeira variação de temperatura ($50\text{ }^\circ\text{C}$), a concentração de brometo se manteve constante, indicando que não houve formação do

gás CH_3Br . Quando a temperatura foi elevada para $80\text{ }^\circ\text{C}$ [14, 17] ocorreu um decréscimo considerável na concentração do íon Br^- , sendo determinada a concentração de $0,96\text{ M}$ na amostra coletada, mostrando que estavam presentes no vaso de reação em torno de apenas 24% de íons brometo. A temperatura foi elevada até $80\text{ }^\circ\text{C}$ e a figura IV. 2 mostra que a quantidade de Br^- na solução decresce lentamente até atingir um patamar e indicando que o consumo de material estabilizou, não sendo necessário um novo acréscimo na temperatura do vaso de reação. Os resultados mostram que o rendimento total da produção de CH_3Br ficou em torno de 92% .

IV.3. DETERMINAÇÃO DO RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DO GÁS $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ PRODUZIDO ATRAVÉS DO SAL IRRADIADO DE K^{82}Br

Complementando o estudo da produção do gás CH_3Br , foram realizados ensaios envolvendo o sal de KBr previamente irradiado no reator Argonauta, com o objetivo principal de se avaliar o consumo do íon brometo no vaso de reação e o rendimento de extração do gás, já que dois detectores cintiladores NaI estavam registrando, em simultâneo, a atividade de ^{82}Br no vaso de reação e no vaso de coleta. Os testes usando o sal irradiado também permitiram obter informações técnicas necessárias para a construção e otimização da unidade de produção de $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, tais como: temperatura adequada, quantidade de reagentes necessários para a otimização da produção do gás e o cálculo de blindagem. As vias de reações empregadas para se desenvolver este estudo foram as mesmas empregadas nos testes com o sal de brometo inerte e todo o sistema de produção de gás foi confeccionado em vidro conforme descrito no item. III. 6.

Para o registro da presença de ^{82}Br , foram empregados dois detectores cintiladores NaI (2×2 "); o primeiro, detector 1, posicionado próximo ao vaso de reação e colimado de maneira a registrar somente a região da fase líquida do vaso de reação; e o segundo, detector 2, fixado na frente do vaso de coleta. Os dois detectores foram adequadamente calibrados, a fim de que os resultados pudessem ser comparados. Os resultados obtidos do rendimento de extração foram apresentados através das curvas de respostas do detector 1 pelo tempo de síntese, sendo que todas elas foram normalizadas em relação a atividade total realizada em cada experimento.

Em todos os testes, a seqüência de procedimentos foi: adição dos reagentes líquidos, seguida da agitação mecânica, sendo então adicionada a solução aquosa do sal

irradiado, ligado o gás de arraste e, por último, ocorrendo a variação da temperatura no vaso de reação. Entre cada operação foi considerado um tempo de 10 minutos.

IV.3.1. TESTES PARA PRODUÇÃO DO $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ VIA 1

Na tabela IV. 1, são mostradas condições experimentais adotadas nos cinco ensaios realizados para a produção do gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$. As curvas de respostas relativas a cada ensaio encontram-se apresentadas nas figuras IV.3 à IV. 11, respectivamente. A curva de rendimento de extração do ^{82}Br para os ensaios B1 e B2 encontra-se na figura IV. 6, para os ensaios B3 e B5, na figura IV. 9, enquanto que a relativa aos ensaios B2 e B4, na figura IV. 11. Em todos os ensaios as seguintes considerações são pertinentes:

- Ocorre a formação de KHSO_4 e o acréscimo de temperatura promove a sua dissolução.
- Uma pequena variação foi registrada no sinal do detector posicionado no vaso de reação, devido ao acionamento do aquecimento (30 minutos após o início da aquisição).
- Os acréscimos posteriores da temperatura foram efetuados a cada 60 minutos.
- Completada a síntese, os testes para determinar a presença de ^{82}Br nos dois frascos de lavagem foram realizados e em todos os casos não foi registrado algum sinal radioativo.

Tabela IV. 1. Condições experimentais dos ensaios para a Via 1 com o sal irradiado

Ensaio	Proporção de $\text{KBr}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Emprego do condensador
B1	1:1:1	30	135	sim
B2	1:1:1	30	135	sim
B3	1:1:1	30	155	não
B4	1:3:3	30	135	sim
B5	1:3:3	30	145	não

IV.3.1.1. EFEITO DO GRADIENTE DE TEMPERATURA

O estudo da influência do gradiente da temperatura na cinética da reação foi realizado através dos ensaios B1 e B2, mostrados nas figuras IV. 4 e IV.5, respectivamente. Para cada experimento, o gradiente de temperatura foi mostrado na figura IV. 3.

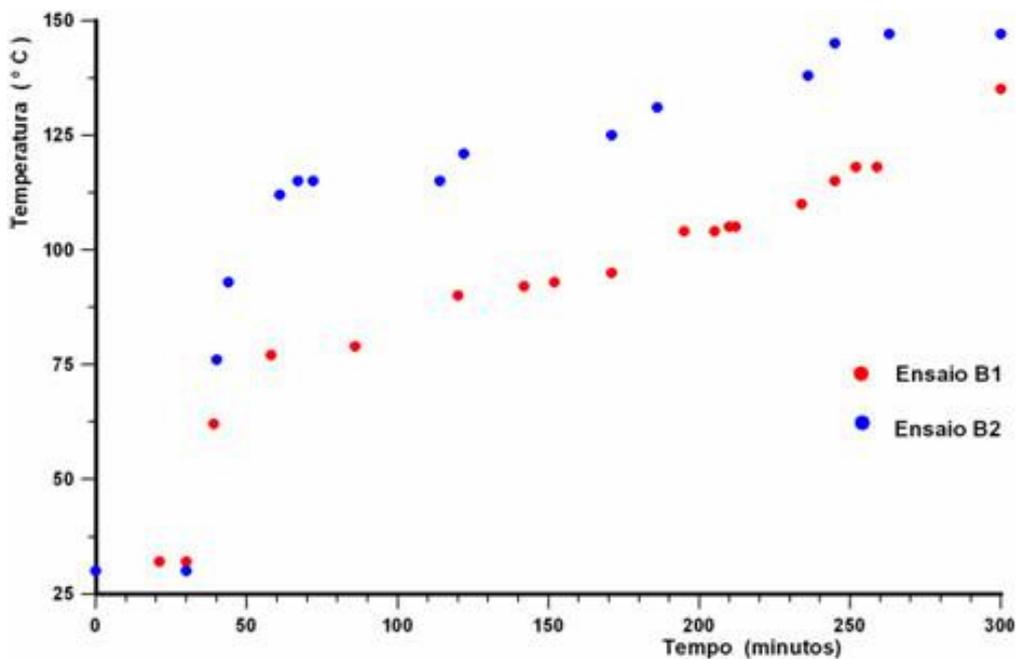


Figura IV. 3. Variação da temperatura nos ensaios B1 e B2.

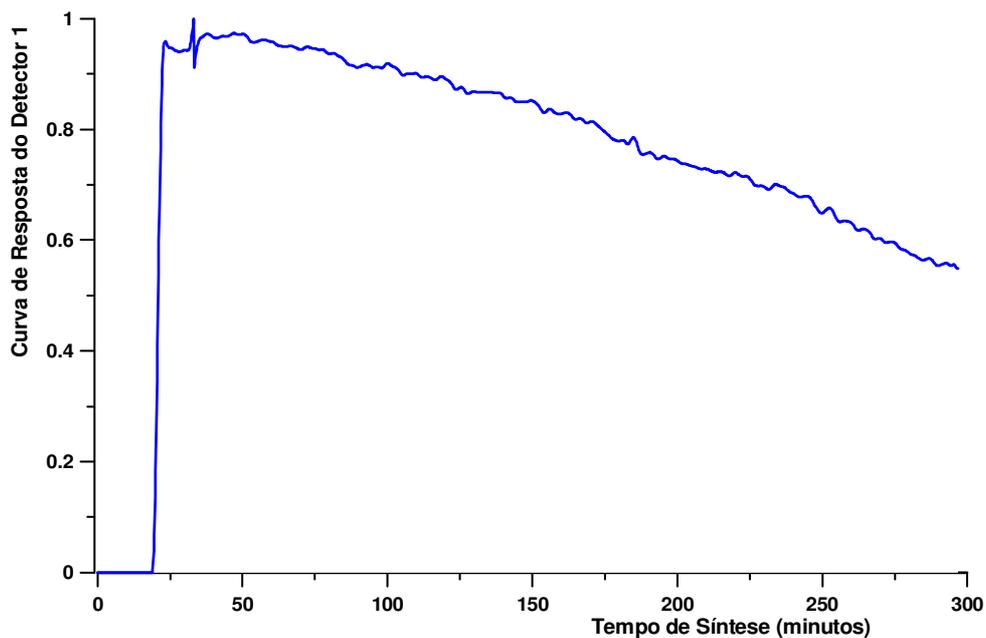


Figura IV. 4. Curva de resposta do detector 1 empregado no ensaio B1.

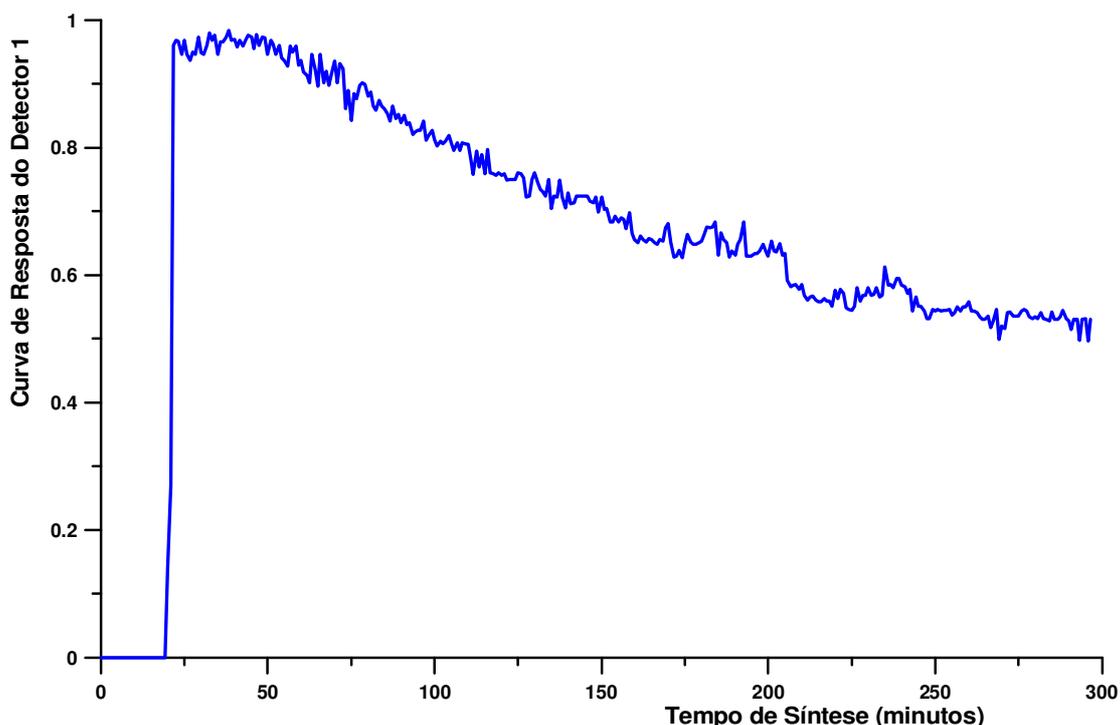


Figura IV.5. Curva de resposta do detector 1 empregado no ensaio B2.

Nos dois ensaios, a injeção do material radioativo no vaso de reação foi efetuada 20 minutos após o início da coleta dos dados, sendo observada nas curvas de respostas, figura IV. 4 e IV. 5, pelo acréscimo considerável no sinal registrado pelo detector 1. Já, na figura IV. 3, para ambos os casos, a temperatura estava em 30 °C (temperatura ambiente).

Em torno de 30 minutos, a temperatura foi aumentada nos dois ensaios e, em 60 minutos, a temperatura do vaso de reação se estabilizou, sendo registradas no ensaio B1, 75 °C e, no B2, 115 °C. Na curva de resposta do ensaio B2, observa-se que a remoção do ^{82}Br foi muito mais eficiente, pois a inclinação da curva ficou mais acentuada. Em aproximadamente $t = 120$ minutos, um novo acréscimo de temperatura foi efetuado, sendo registradas, no ensaio B1, 90 °C e no ensaio B2, 120 °C, observando-se que a remoção de ^{82}Br ficou praticamente constante. Com a passagem do gás de arraste, o material radioativo gasoso foi removido continuamente e, entre 150 minutos e 200 minutos, como se nota na figura IV. 5, ocorreu a formação de um patamar, indicando que não houve remoção de ^{82}Br . Entretanto, no ensaio B1, esta remoção permaneceu constante.

Ao se aumentar novamente as temperaturas, no ensaio B1, para 100 °C e, no ensaio B2, para 130 °C, as curvas de resposta mostraram que, no ensaio B1, a remoção permaneceu constante e, no ensaio B2, ocorreu um decréscimo no sinal, denotando que

houve uma rápida remoção de ^{82}Br . Logo depois, entre 210 minutos e 230 minutos, outro patamar foi formado atingindo novamente uma estabilidade na extração do radiotraçador.

Em $t = 240$ minutos, um novo acréscimo da temperatura ocorreu nos dois ensaios: B1, a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, e B2, a $145\text{ }^{\circ}\text{C}$. Depois de $t = 260$ minutos não foi mais verificada a extração do ^{82}Br no ensaio B2, pois a curva de resposta não apresentou nenhuma variação no sinal registrado pelo detector 1 e, no ensaio B1, esta remoção também foi insignificante, tendendo à estabilidade, em torno de 300 minutos.

É importante observar que, logo depois da adição do sal de K^{82}Br , foi formada uma pequena fração de precipitado de KHSO_4 , indicando que também houve formação do gás de ^{82}Br , e que, devido à sua solubilidade, o mesmo ficou dissolvido no álcool presente no meio. Com o aumento gradativo da temperatura, o gás começou a ser liberado pela evaporação do álcool que, devido à presença do condensador logo retornou, dando origem a um ciclo que só findou com o consumo do reagente limitante (K^{82}Br).

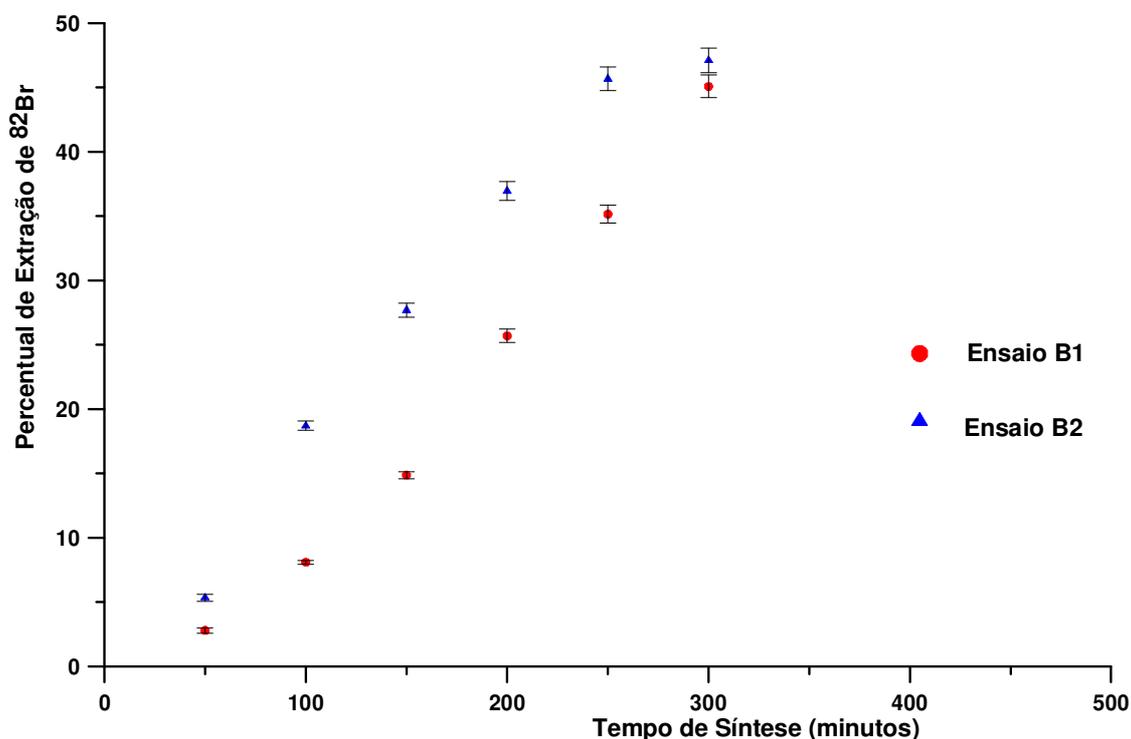


Figura IV. 6. Percentual de extração de ^{82}Br dos ensaios B1 e B2.

Conforme os dados obtidos nos ensaios, o rendimento de extração de ^{82}Br ocorrida no vaso de reação foi cerca de 44 %, para o ensaio B1, enquanto que, para o ensaio B2 foi de aproximadamente 47 %, conforme se observa na figura IV. 6.

A comparação dos dois testes mostrando a influência da temperatura na síntese de produção do CH_3Br corroborou as informações disponibilizadas na literatura [8, 39, 49, 50], para reações do tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ e as informações fornecidas pelo teste da temperatura ajudaram nas decisões técnicas para o projeto e confecção da unidade compacta.

IV.3.1.2. EFEITO DA QUANTIDADE DE REAGENTE NA PRODUÇÃO DE $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$

Para se estudar a influência da quantidade de reagentes na cinética de reação via metanol/ácido sulfúrico, foi realizado um conjunto de testes, um deles envolvendo emprego do condensador e o outro, sem o condensador. Este teste foi realizado visando analisar também qual a real necessidade de se empregar o condensador na unidade produtora do gás radioativo. Para a análise da quantidade de reagentes na produção do traçador radioativo sem o emprego do condensador, dois ensaios foram realizados: B3 e B5, onde as proporções entre brometo de potássio, metanol e ácido sulfúrico foram respectivamente, de 1:1:1 e 1:3:3.

Para a análise com o emprego do condensador, foram realizados os ensaios B2 e B4 na mesma proporção de reagentes que a utilizada nos ensaios B3 e B5. Em todos os ensaios, a variação da temperatura no vaso de reação foi àquela empregada no ensaio B2, mostrada na figura IV. 3.

IV. 3.1.2.1. ENSAIOS SEM CONDENSADOR

As figuras IV. 7 e IV.8, mostram, respectivamente, as curvas da resposta para os ensaios B5 e o B3. Nos dois ensaios, a injeção do material radioativo no vaso de reação foi realizada em aproximadamente 20 minutos, após o início da aquisição dos dados. Nos ensaios, verificou-se que, após a adição do sal de K^{82}Br , foi formado um precipitado de KHSO_4 no vaso de reação que se solubilizou com o aumento da temperatura, mas, devido à evaporação da mistura de álcool/ácido, também se verificou a formação de $^{82}\text{Br}_2$, indicando que o número de mols de ácido estava maior que o de álcool. Após 50 minutos de aquisição, notou-se nas curvas de resposta que não havia nenhuma variação no sinal.

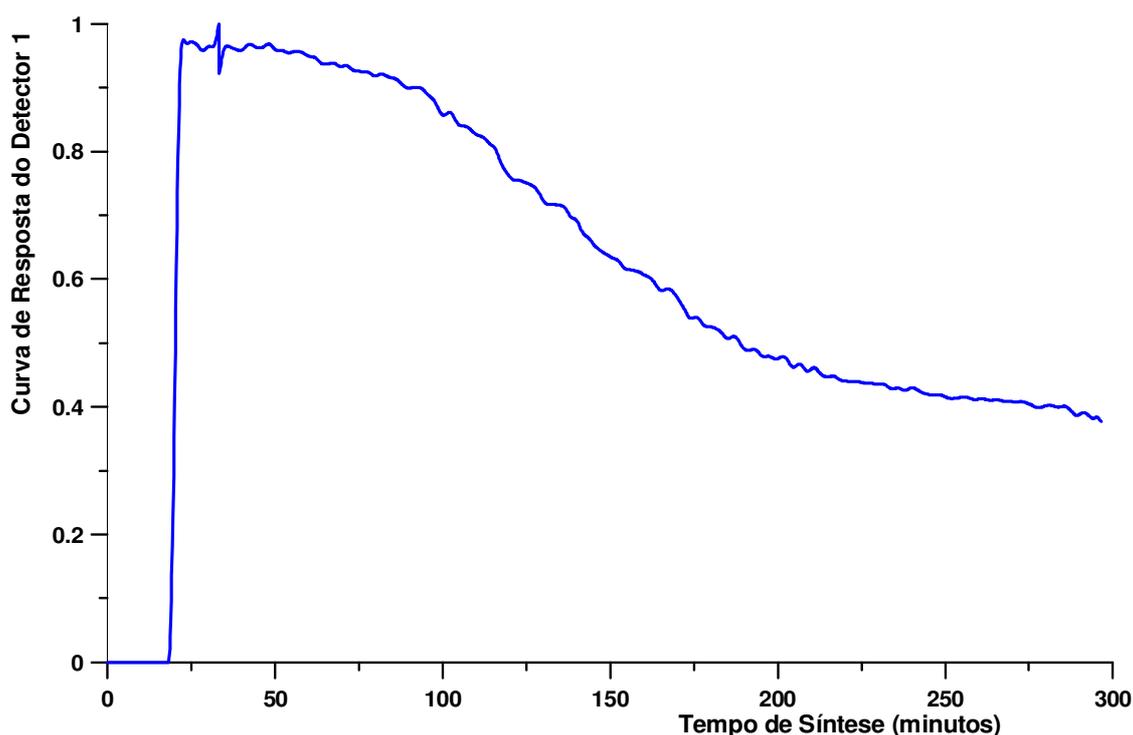


Figura IV. 7. Curva de resposta do detector 1 empregado no ensaio B5.

No ensaio B5, uma pequena fração de álcool condensou na conexão entre o vaso de reação e o frasco de lavagem, retornando para o vaso de reação, e outra parte ficou condensada nas paredes do conjunto. O material radioativo foi identificado pelo monitoramento realizado, usando-se um monitor de radiação Geiger-Müller. A mistura contida no vaso de reação voltou a ficar incolor, significando que a quantidade de $^{82}\text{Br}_2$ foi todo consumida e transformada em H^{82}Br e H^{82}BrO , favorecendo a produção do gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$

Entre 100 minutos e 200 minutos foram efetuadas novas variações na temperatura, resultando um decréscimo no sinal registrado pelo detector 1, com uma grande quantidade de gás extraída, que se estabilizou após 200 minutos de síntese, chegando a um rendimento de extração em torno de 65 %, como mostrado na figura IV. 9.

Vale observar que, mesmo sem condensador, o rendimento no ensaio B5 foi maior do que o apresentado no ensaio B3, porque, com o excesso de $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$, o gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ formado ficou solubilizado no excesso de álcool presente no vaso de reação. Com o aumento da temperatura o álcool foi removido por evaporação e, como não existia o condensador, não retornou mais ao vaso de reação, liberando também o $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ que foi então extraído do vaso de reação.

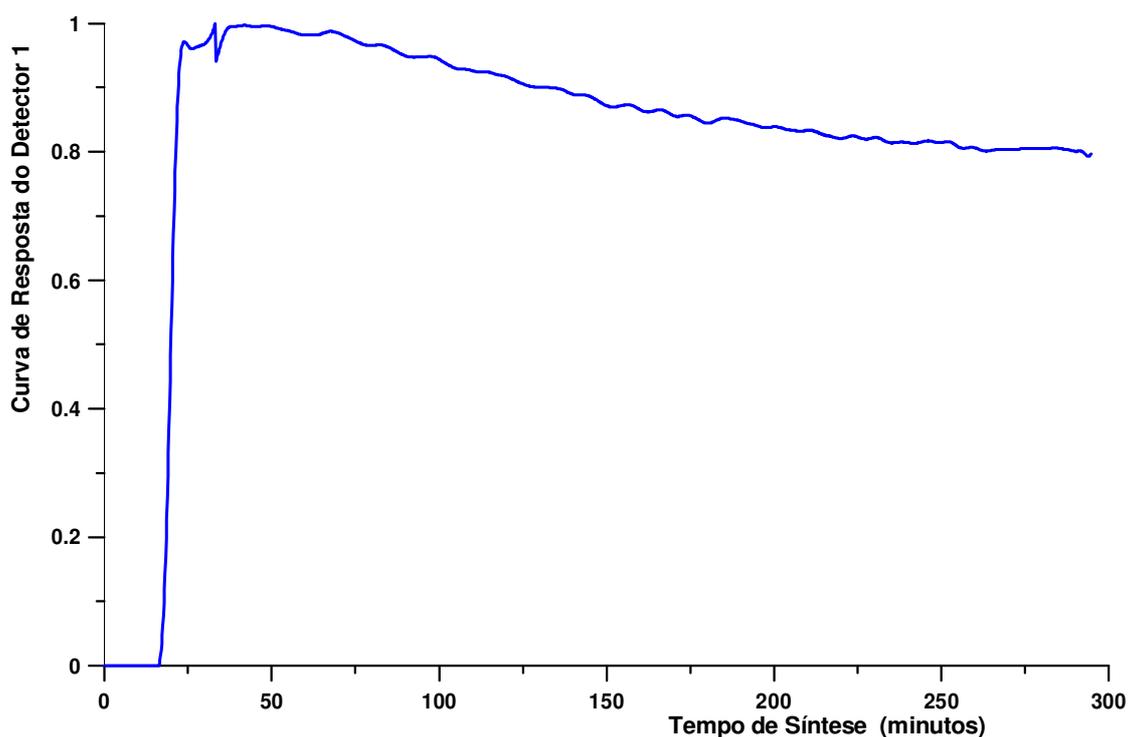


Figura IV. 8. Curva de resposta do detector 1 empregado no ensaio B3.

No ensaio B3, com o primeiro aumento da temperatura ocorrendo em $t = 60$ minutos o sinal registrado pelo detector 1 mostrou uma remoção lenta e constante do gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, até aproximadamente, $t = 200$ minutos. Para um novo acréscimo na temperatura, $t = 240$ minutos não se verifica nenhuma alteração no sinal do detector 1, mostrando que não existe mais remoção de $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$. Com a retirada do condensador de refluxo, o álcool que tinha a função de aumentar o rendimento de reação através da protonação da hidroxila (OH^-), evaporou e ficou distribuído em diversas regiões do sistema, logo, no vaso de reação não havia mais álcool para continuar a produção do gás radioativo. No final, este ensaio apresentou um rendimento de extração em torno de 20 %.

Nos dois ensaios, durante a síntese, observou-se que uma pequena fração do material evaporou e se dissolveu no primeiro frasco de lavagem. Inicialmente, mediu-se a radiação de fundo dos dois frascos e, depois, se registrou o sinal do detector cintilador 1 das soluções presentes nos frascos de lavagens, onde foi verificado um aumento do sinal apenas no primeiro frasco de lavagem, indicando a presença de uma determinada fração de ^{82}Br na forma dos subprodutos H^{82}Br ou $^{82}\text{Br}_2$.

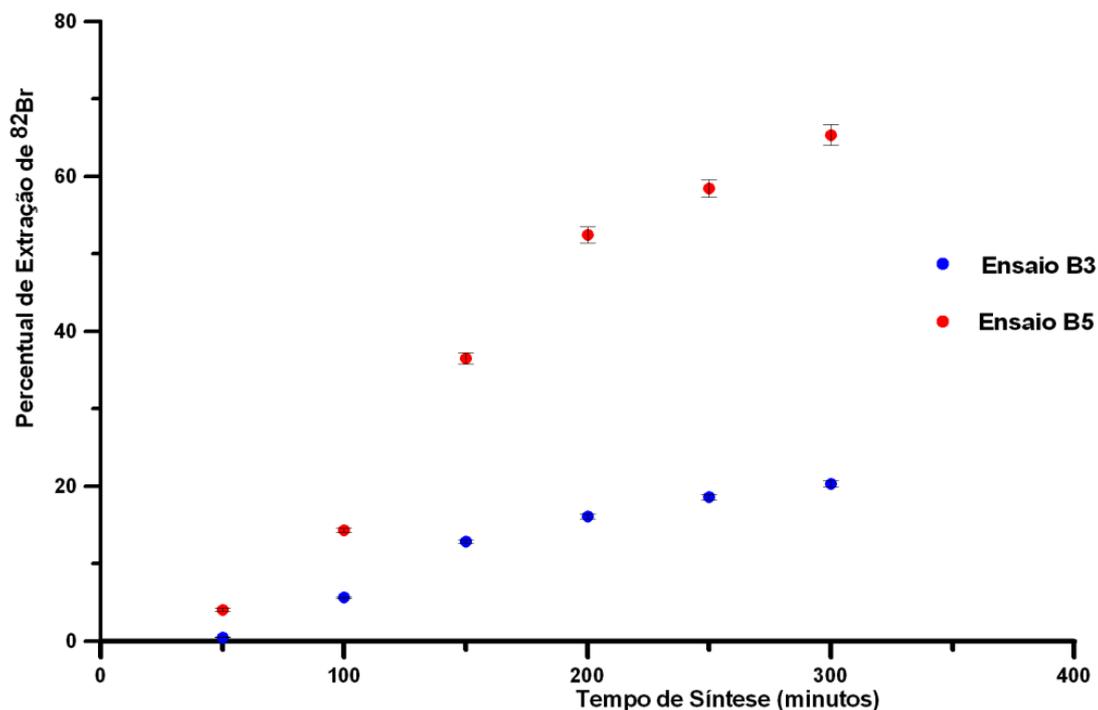


Figura IV. 9. Percentual de extração de ^{82}Br nos ensaios B3 e B5.

IV. 3.1.2.2. ENSAIOS COM CONDENSADOR

Para o estudo da relação da quantidade de reagente usando o condensador foram analisados os ensaios B2 e B4.

Na curva de resposta do ensaio B2, apresentada na figura IV. 5, observou-se que, no início da síntese, foi formado um pequeno patamar entre $t = 20$ minutos e $t = 50$ minutos, indicando que o gás radioativo não havia sido extraído. Quando a mistura atingiu a temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, em $t = 60$ minutos, observou-se que o sinal do detector 1 decresceu continuamente devido ao consumo de íons brometo, até que a síntese chegasse ao final, com um rendimento de aproximadamente 47 %.

A figura IV. 10 apresenta a curva de resposta de ^{82}Br no ensaio B4, onde também se observou a formação inicial de KHSO_4 que foi dissolvido com o aumento da temperatura. Em seguida, notou-se um decréscimo contínuo no sinal do detector 1 indicando que o ^{82}Br formado, que foi dissolvido no meio reacional, foi liberado e retirado do vaso de reação. A figura ainda mostra uma remoção sempre contínua, sem a presença de estruturas de patamar, como verificado no ensaio B2. Este fato está relacionado com o excesso de álcool presente no vaso de reação que é maior do que a quantidade de álcool empregada no ensaio B2.

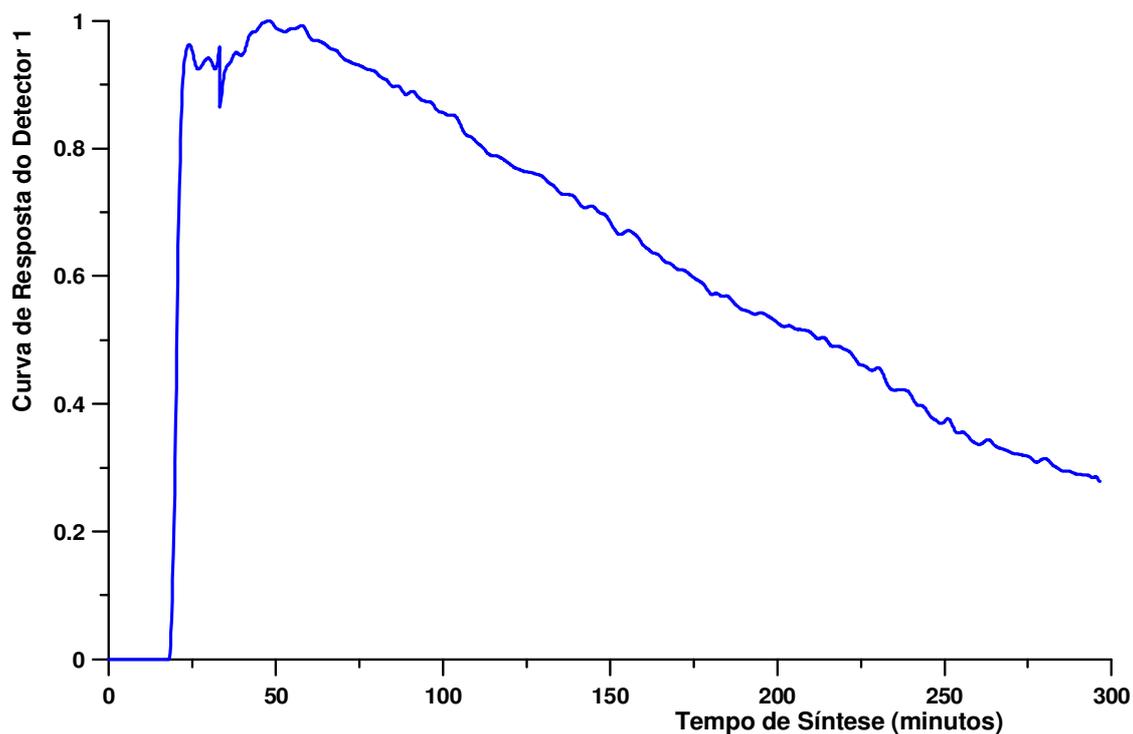


Figura IV. 10. Curva de resposta do detector 1 empregado no ensaio B4

No ensaio B2, a quantidade de álcool presente no meio reacional dependia do álcool que retornava ao vaso via condensador e, no ensaio B4, a quantidade que retornava era insignificante, se comparada com a quantidade sempre presente no vaso de reação. No final da síntese, nota-se na curva de resposta do detector 1, o início da estabilidade, tendo no total, um rendimento de extração em torno de 72 %, como mostrado na figura IV. 11.

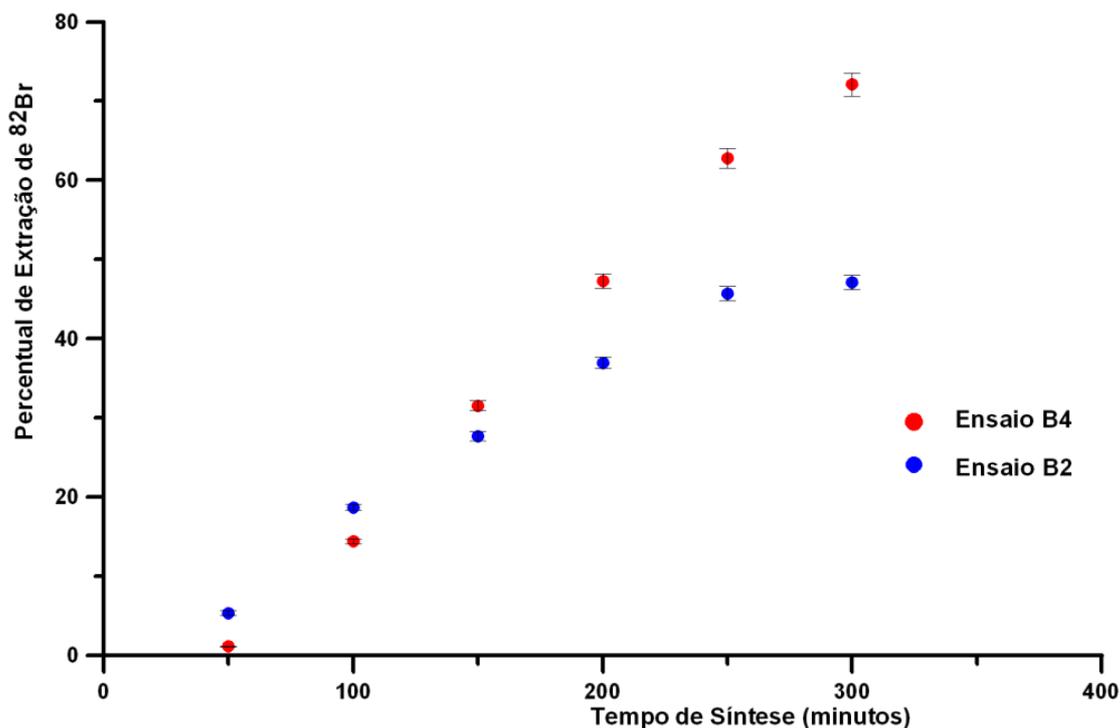


Figura IV. 11. Percentual de extração de ^{82}Br nos ensaios B2 e B4.

IV.3.2. TESTES PARA PRODUÇÃO DO $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ VIA 2

Inicialmente a produção do gás foi realizada na unidade em vidro, segundo as referências [14] e [17], a temperatura empregada foi fixada em 80 °C, durante todo o tempo de extração do gás, e as quantidades de reagentes foram estabelecidas conforme a estequiometria da reação (2), ou seja, 2 moles de KBr para 1 mol de $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$.

Dois ensaios empregando o sal irradiado foram realizados, denominados de A1 e A2, que se destinaram ao estudo da contribuição do condensador e o tempo de extração do gás, pois a temperatura e a quantidade de reagentes, como se mencionou no parágrafo anterior foram mantidas fixas. No ensaio A1, foi empregado um condensador, enquanto que, no ensaio A2, a síntese foi processada sem ele.

No início da síntese, a temperatura do sistema foi de 27 °C e, 10 minutos após, foi iniciada uma agitação mecânica e se adicionou o KBr. Em seguida, novamente após mais 10 minutos, a temperatura foi elevada a 85 °C. A figura IV. 12 mostra a curva de resposta normalizada para os dois ensaios registrada pelo detector 1, posicionado à frente do vaso de reação, e indica a extração do brometo de metila, que é transportado por meio do gás de arraste.

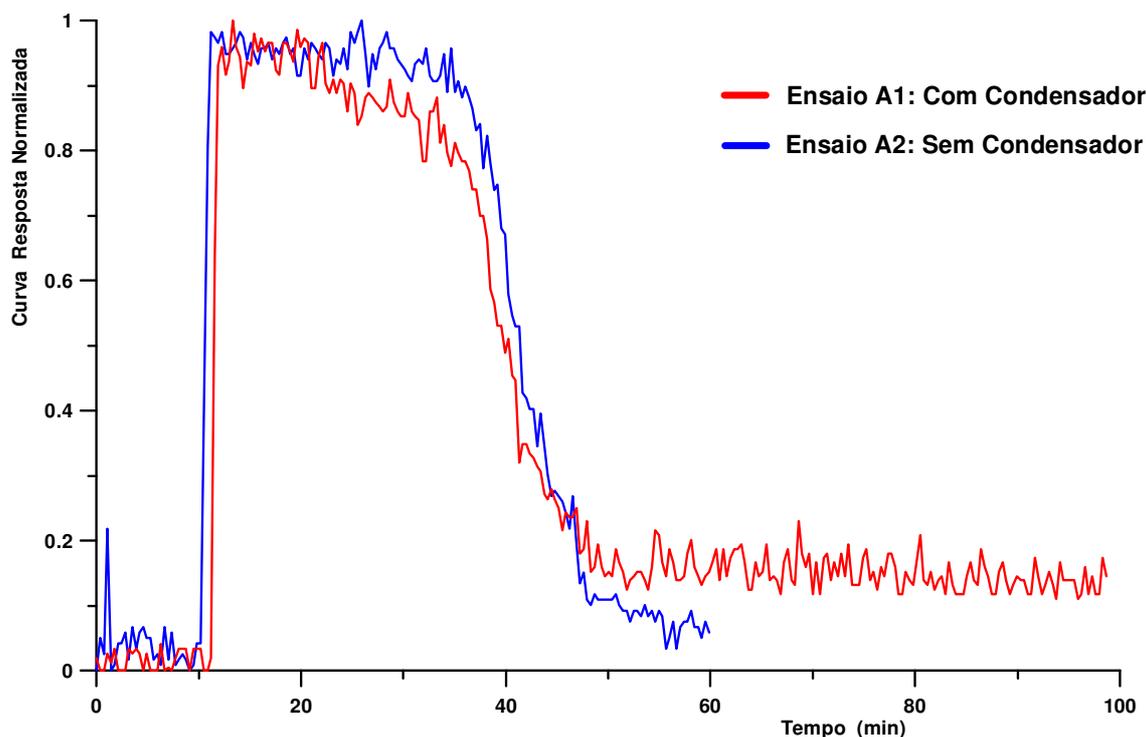


Figura IV. 12. Curva de resposta normalizada do detector 1 usado nos ensaios A1 e A2.

No ensaio A1, após a entrada do material radioativo, não foi observada nenhuma extração de gás, devido a temperatura estar abaixo do ponto de extração dele. Na temperatura de 85 °C, inicialmente, nota-se um pequeno decréscimo no intervalo de tempo entre $t = 25$ minutos e $t = 35$ minutos, devido a extração do gás que estava no vaso de reação. Com a estabilização da temperatura, em tempos acima de $t = 35$ minutos, a extração foi rápida e a curva de resposta mostrou um decréscimo considerável no sinal registrado pelo detector, até aproximadamente $t = 50$ minutos. O gás radioativo produzido foi praticamente extraído, obtendo-se um rendimento de extração em torno de 86 %.

É importante observar que, no ensaio A1, onde o tempo total de aquisição foi de 100 minutos, após 50 minutos de aquisição, não há mais extração, portanto, não existe a necessidade de se fazer aquisições além desse tempo.

No ensaio A2, observou-se o mesmo comportamento da curva de resposta relativa ao ensaio A1, ocorrendo um pequeno decréscimo no sinal do detector, entre $t = 25$ minutos e $t = 35$ minutos, indicando que, até atingir a temperatura ideal de extração, o material se manteve retido no vaso de reação. Com um acréscimo na temperatura, ocorreu uma variação considerável, entre $t = 35$ minutos e $t = 47$ minutos, indicando uma rápida remoção do material marcado para o vaso de coleta. Após 50 minutos de

síntese, não foi observada nenhuma variação no sinal do detector 1, atingindo um rendimento de extração de cerca de 90 %.

Esses resultados demonstram que, para ocorrer a síntese do gás radioativo, empregando-se a Via 2, o efeito do condensador é desprezível e o tempo de extração é muito menor do que no caso dos ensaios efetuados pela Via 1. Além disso, com relação ao rendimento final de extração, o procedimento seguido pela Via 2 foi superior ao obtido pela Via 1.

IV. 3.3. ENSAIOS REALIZADOS COM A UNIDADE COMPACTA

O projeto e a construção da unidade compacta foram fundamentados nos resultados obtidos com as sínteses realizadas nos ensaios anteriores. Desta forma, foram estabelecidos alguns parâmetros técnicos da unidade compacta como se descreveu no capítulo III. 8.

Nos ensaios realizados com a unidade compacta, algumas adaptações, em relação ao conjunto em vidro, foram feitas a saber: no lugar da placa de aquecimento foi utilizada uma resistência metálica de Ni/Cr alimentada por um variador de tensão (VARIAC), e para a remoção do $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, foi empregado um compressor de ar seco. Como os resultados mostraram um rendimento de extração do gás radioativo mediante uso de reagente em excesso, dispensou-se o emprego de um condensador na unidade compacta.

Para a determinação do rendimento de extração do gás radioativo foi empregado um detector cintilador NaI (2 x 2)", colimado, com abertura de 0.5 cm e a 10 cm de distância, de forma a registrar somente os eventos correspondentes à emissão da radiação gama presente na fase líquida da unidade.

Em todos os testes, inicialmente, procedeu-se à adição dos reagentes líquidos sob agitação mecânica e, posteriormente, à adição da solução aquosa do sal irradiado e a variação da temperatura na unidade compacta. Entre cada operação foi considerado um tempo de 10 minutos.

Todos os ensaios envolvendo a unidade compacta foram realizados dentro de uma caixa de luvas com uma geometria no formato de um trapézio onde as dimensões são: altura 20 cm, base menor 30 cm e base maior 50 cm, e contendo filtros específicos para retenção de bromo tanto na forma inorgânica como na forma orgânica. Supondo

um vazamento de todo o radiotraçador gasoso dentro da caixa de luvas, empregando a atividade de 20 MBq, a atividade específica seria de 0,96 kBq/cm³.

IV. 3.3.1. TESTE EMPREGANDO-SE A VIA 2

Dois ensaios foram realizados com o sal irradiado, U1 e U2, com o objetivo de se determinar a quantidade extraída de gás através da unidade compacta.

A figura IV. 13 mostra a curva de resposta normalizada para o ensaio U1, onde se verificou um problema estrutural na unidade compacta: um pequeno vazamento entre a tampa e a base da unidade.

Em t = 10 minutos, o sinal do detector apresentou uma abrupta subida, indicando a entrada do sal radioativo, seguido de um pequeno patamar, entre t = 10 minutos e t = 15 minutos, enquanto a temperatura não atingia o valor de 80 °C. Entre t = 16 minutos e t = 22 minutos, ocorreu um pequeno decréscimo no sinal do detector, indicando que o gás gerado estava sendo liberado da fase líquida. Entre t = 22 minutos e t = 34 minutos, observou-se uma repentina queda do sinal, indicando que houve remoção do CH₃⁸²Br, porém, a válvula 3 não havia sido aberta, foi confirmado a existência de um vazamento de gás. A válvula 3 só foi aberta em t = 35 minutos, quando houve a liberação de mais gás devido a diminuição do sinal registrado pelo detector 1. Em t = 38 minutos, a válvula foi novamente fechada, resultando num sinal constante, indicando que nenhum material estava sendo removido. Em t = 50 minutos, a temperatura foi elevada para 90 °C e a unidade, pressurizada por 5 minutos. Em seguida, novamente a válvula foi aberta e nenhuma variação significativa do sinal ocorreu.

A curva de resposta do detector 1 indicou a existência de vazamento, que foi comprovado, realizando-se dois testes, um dos testes foi com a unidade compacta mergulhada em um tanque de água e pressurizada a 5 atm. O teste constatou um vazamento entre a tampa e a base da unidade. O outro teste foi apenas para verificar se houve liberação do radiotraçador gasoso para a atmosfera e através do sinal medido do filtro pelo detector, foi analisado que a quantidade retida de ⁸²Br foi bastante pequena, pois o nível do sinal estava praticamente igual a radiação de fundo. Assim, de acordo com os dois testes, a unidade foi reparada e, após um novo teste de pressão, realizado nas mesmas condições do primeiro ensaio, e nenhum vazamento foi detectado.

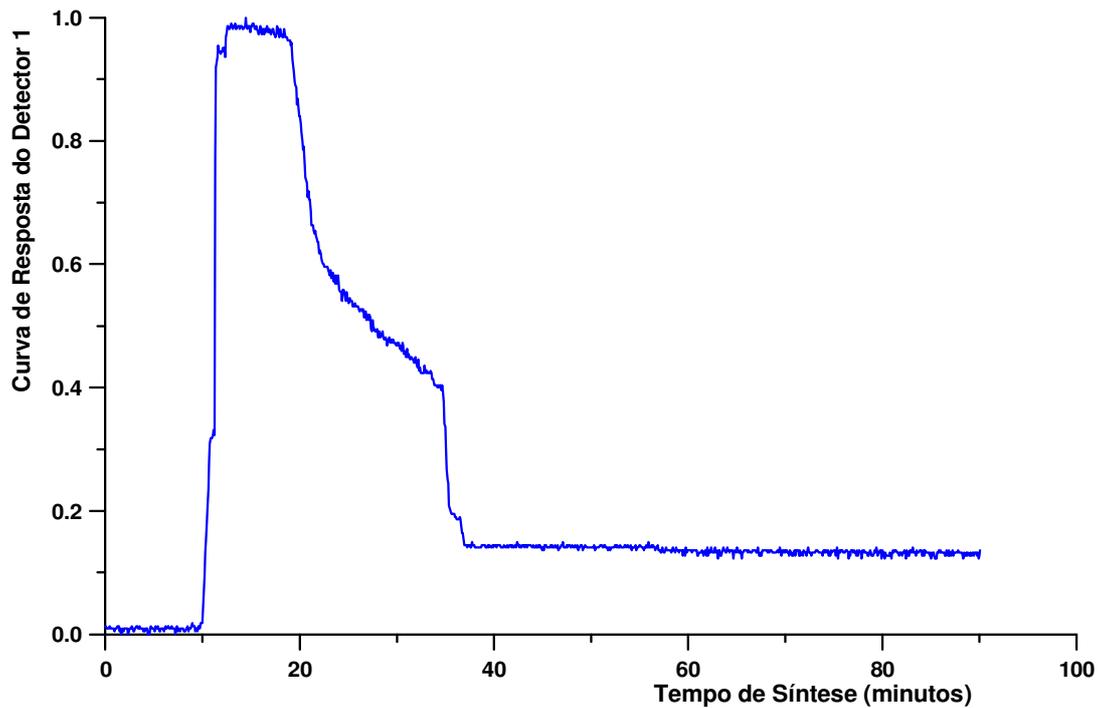


Figura IV. 13. Curva de resposta do detector 1 usado no ensaio U1.

Um novo ensaio, U2, foi realizado e a curva de resposta normalizada do detector 1, encontra-se mostrada na figura IV. 14, sendo que, em torno de $t = 10$ minutos, verifica-se entrada de material, representada pela subida repentina do sinal, e, em seguida, um pequeno patamar durante o tempo em que a temperatura não atingira $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

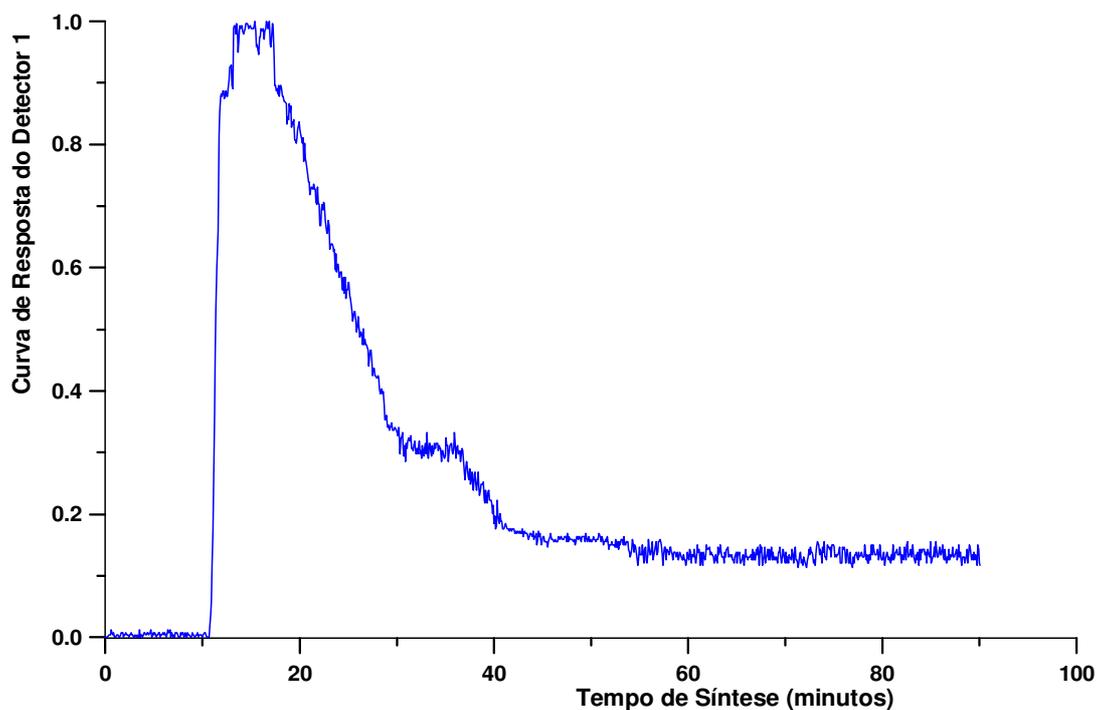


Figura IV. 14. Curva de resposta do detector 1 usado no ensaio U2.

A primeira abertura da válvula ocorreu em $t = 20$ minutos, quando o contador registrou uma grande fração de material sendo transferida para o vaso de coleta, onde logo em seguida foi passado o gás de arraste e que, por volta de $t = 31$ minutos a válvula foi fechada. Depois de 5 minutos, a válvula foi novamente aberta e uma nova fração de gás foi extraída, observando-se uma pequena inclinação na curva no intervalo de $t = 36$ minutos e $t = 45$ minutos. Uma nova abertura da válvula foi realizada em $t = 55$ minutos com o gás de arraste sendo bombeado constantemente. A curva de resposta do detector 1 indicou que, a partir de $t = 60$ minutos não houve mais remoção do gás radioativo. Assim, o rendimento de extração do gás $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, para a síntese empregando o sulfato de dimetila, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, foi em torno de 88 %.

IV. 3.3.2. TESTE EMPREGANDO-SE A VIA 1

Dois ensaios denominados de U3 e U4 foram realizados com o sal irradiado, empregando-se a Via 1 de reação, objetivando-se determinar o rendimento de extração do gás através da unidade compacta.

No ensaio U3, foram adicionadas as mesmas quantidades de reagentes empregados nos ensaios com o conjunto em vidro. No ensaio U4, foi empregado um excesso de metanol de 19 mL, equivalendo a uma proporção de metanol/ácido de 7:3, objetivando-se estudar a influência do excesso de álcool na extração do $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$.

A curva de resposta do detector 1 do ensaio U3 encontra-se disposta na figura IV. 15, no qual se observa também um pequeno patamar, na fase inicial da síntese (equilíbrio da temperatura). E em $t = 45$ minutos, procedeu-se à primeira abertura da válvula 3, que logo em seguida foi fechada e observou-se que o sinal do detector decaiu abruptamente, indicando uma extração do ^{82}Br em torno de 35 % do total existente na unidade compacta. Em $t = 50$ minutos a válvula foi fechada e a temperatura foi aumentada para 120 °C. A unidade compacta foi mantida pressurizada, até $t = 110$ minutos, quando ocorreu a segunda abertura da válvula e o gás de arraste passado, até $t = 125$ minutos, notando-se que um grande volume de ^{82}Br foi extraído. A temperatura foi variada novamente para 130 °C e a unidade compacta, pressurizada, quando, mais uma vez, a válvula 3 foi reaberta ($t = 175$ minutos) e mantida aberta até final da síntese com o gás de arraste sendo passado constantemente.

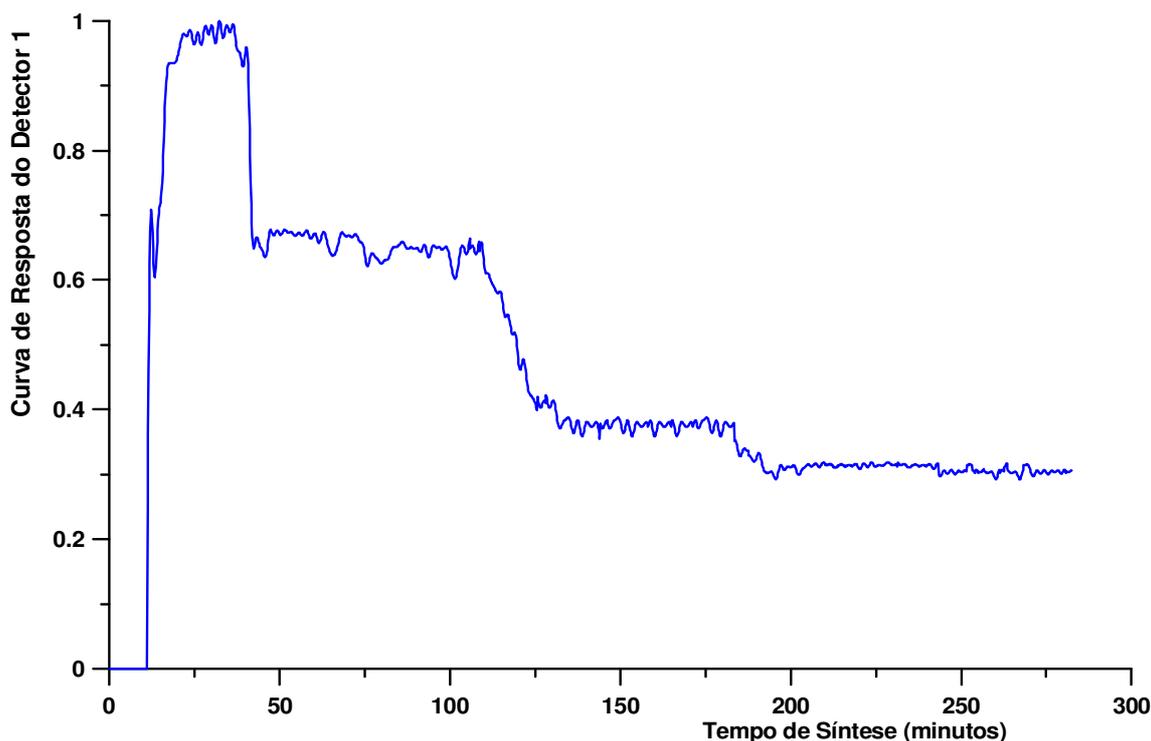


Figura IV. 15. Curva de resposta do detector 1 usado no ensaio U3.

A partir de 200 minutos da síntese, a temperatura foi novamente aumentada, chegando a 140 °C, quando foi passado o gás de arraste, porém não se verificou nenhuma variação no comportamento da curva de resposta do detector 1, indicando que a extração havia acabado e alcançado um rendimento máximo de 70 %.

A curva de resposta do detector 1 referente ao ensaio U4, onde foi empregado excesso de álcool e é apresentada na figura IV.16, onde verifica-se também um patamar, durante o tempo de estabilização da temperatura. Em $t = 23$ minutos a temperatura atingiu 110 °C, sendo, logo em seguida, aberta, a válvula 3, causando uma pequena mudança na curva de resposta.

Com a temperatura já no limite estabelecido, em $t = 50$ minutos a válvula foi novamente aberta e o gás de arraste foi passado, observando-se que o sinal registrado continuou decrescendo lentamente. A partir desse ponto, a temperatura foi alterada para 140 °C e, a cada 20 minutos, a unidade compacta mantinha-se pressurizada, para, depois, ser aberta a válvula, liberando mais gás.



Figura IV. 16. Curva de resposta do detector 1 usado no ensaio U4.

Depois de 250 minutos de síntese, notou-se que, durante todo o ensaio, a curva de resposta do detector 1 apresentou um comportamento decrescente constante, indicando que, com o excesso de álcool, o gás ficava solubilizado, dificultando a extração do $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, registrando-se um rendimento total de extração em torno de apenas 37 %.

Estes resultados indicaram que, ao se preparar uma síntese para a produção de $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, deve-se ter o cuidado de empregar proporções iguais de álcool e ácido para que o rendimento total de extração resulte equivalente ao do ensaio U3.

IV. 4. MEDIDAS DE VAZÃO EM SISTEMAS GASOSOS EMPREGANDO-SE A TÉCNICA DE TRANSIENTE DE TEMPO

Uma das maiores aplicações da técnica de radiotraçadores envolve a medição de vazão de materiais (líquidos e gasosos) transportados em dutovias. A técnica de radiotraçadores é a mais conveniente e precisa que as demais técnicas convencionais, porque o transporte de material não necessita ser parada, além disso, a forma da curva

de resposta dos detectores cintiladores permite também identificar problemas internos como obstruções e vazamentos.

Para simular um ensaio envolvendo o transporte de material gasoso, construiu-se uma linha de duto no laboratório, onde dois ensaios foram realizados e denominados de vazão lenta, e o outro, de vazão rápida.

A quantidade de radiotraçador $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ injetado no sistema através de um pulso rápido foi em torno de 14 MBq e, para controlar a saída do gás radioativo, a válvula 3 foi conectada entre a unidade compacta e a tubulação. Além disso, para transportar ar atmosférico pela tubulação e para produzir um fluxo gasoso, foi utilizado um compressor de ar acoplado a um medidor de vazão previamente calibrado.

Para se fazer o teste de medida de vazão em sistemas gasosos, foi utilizado o método do transiente de tempo, sendo empregados dois detectores cintiladores de NaI (2 x 2)", blindados por paredes de chumbo com 5 centímetros de espessura e colimados com uma abertura de 0,5 centímetros de diâmetro, tendo sido posicionados em pontos específicos ao longo da linha de transporte de gases. O primeiro detector ficou localizado a 4 metros do ponto de injeção do radiotraçador e o segundo, a 16 metros do mesmo ponto.

Como a passagem do radiotraçador na região sensível dos detectores era muito rápida, para que fosse possível identificar-se os fenômenos físicos ocorridos dentro do tubo, a placa de aquisição de dados foi programada para, ambas medidas de vazão, serem realizadas num tempo total de contagem de 200 segundos e as aquisições do sinal serem registrados num intervalo de tempo entre as contagens de 50 ms.

Considerando-se o rendimento de extração em torno de 88 %, estabelecida no item IV. 3.1, determinou-se qual seria a quantidade de material marcado empregado na síntese do $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, de tal modo que, ao ser injetado na linha de transporte, o sinal registrado pelos detectores fosse possível de ser registrado.

IV. 4.1. MEDIDAS DE VAZÃO

Para o teste de medida de vazão, três ensaios foram realizados para uma vazão lenta ($Q = 5,00 \pm 1,25$ L/min) e três ensaios, para uma vazão rápida ($Q = 7,50 \pm 1,25$ L/min). No primeiro, utilizou-se uma vazão teórica de 5,0 L/min, empregando-se um

tubo com diâmetro interno ϕ_{int} de $(1,470 \pm 0,005)$ centímetros, e um comprimento, L2, de $(1800,00 \pm 0,42)$ centímetros. E o segundo com uma vazão teórica de 7,5 L/min foi realizado em um tubo com um diâmetro interno, ϕ_{int} , de $(0,640 \pm 0,005)$ centímetros, e um comprimento, L2, de $(1200,00 \pm 0,34)$ centímetros, e cujos resultados encontram-se listados nas tabelas IV. 2 e IV. 3, respectivamente. As curvas de respostas registradas pelos detectores 1 e 2 nos ensaios com vazão lenta e vazão rápida encontram-se mostradas, respectivamente, nas figuras IV.17 e IV.18.

O deslocamento do radiotraçador foi monitorado por meio dos dois detectores cintiladores NaI, em dois pontos diferentes de medida, e o tempo de transporte do material foi calculado pela diferença de tempo entre os pulsos de sinais gerados pelos detectores. Esses valores, $\Delta\tau$, para os três valores de vazões, tanto rápida, quanto lenta, encontram-se dispostos na tabelas IV. 2 e IV. 3, respectivamente. Associando os valores de $\Delta\tau$ com o comprimento e a área da seção reta da tubulação, calculou-se valores da vazão média experimental. Os valores das médias das vazões experimentais, para os ensaios com vazão lenta e vazão rápida, foram, respectivamente, $4,99 \pm 0,06$ L/min e $7,85 \pm 0,42$ L/min, para um limite de confiança de 99 % e um grau de liberdade de $f = 2$, resultando numa imprecisão de 0,2 % e 4,6 %, respectivamente.

Tabela IV. 2. Vazões medidas pelo método do transiente de tempo, para vazão lenta ($\phi_{\text{int}} = (1,470 \pm 0,005)$ centímetros).

Q _{teórico} (L/min)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	$\Delta\tau$ (s)	Q _{experimental} (L/min)	Q _{médio} (L/min)
5,00 ± 1,25	11,07 ± 0,04	47,75 ± 0,05	36,68 ± 0,06	5,04 ± 0,05	4,99 ± 0,05
	11,63 ± 0,02	48,95 ± 0,04	37,34 ± 0,03	4,97 ± 0,03	
	12,65 ± 0,05	49,67 ± 0,06	37,04 ± 0,06	4,98 ± 0,05	

Tabela IV. 3. Vazões medidas pelo método do transiente de tempo, para vazão rápida ($\phi_{\text{int}} = (0,640 \pm 0,005)$ centímetros).

Q _{teórico} (L/min)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	$\Delta\tau$ (s)	Q _{experimental} (L/min)	Q _{médio} (L/min)
7,50 ± 1,25	152,64 ± 0,03	155,69 ± 0,02	3,06 ± 0,03	7,60 ± 0,02	7,85 ± 0,03
	204,68 ± 0,05	207,61 ± 0,04	2,94 ± 0,05	7,91 ± 0,05	
	268,05 ± 0,05	270,94 ± 0,04	2,89 ± 0,04	8,01 ± 0,04	

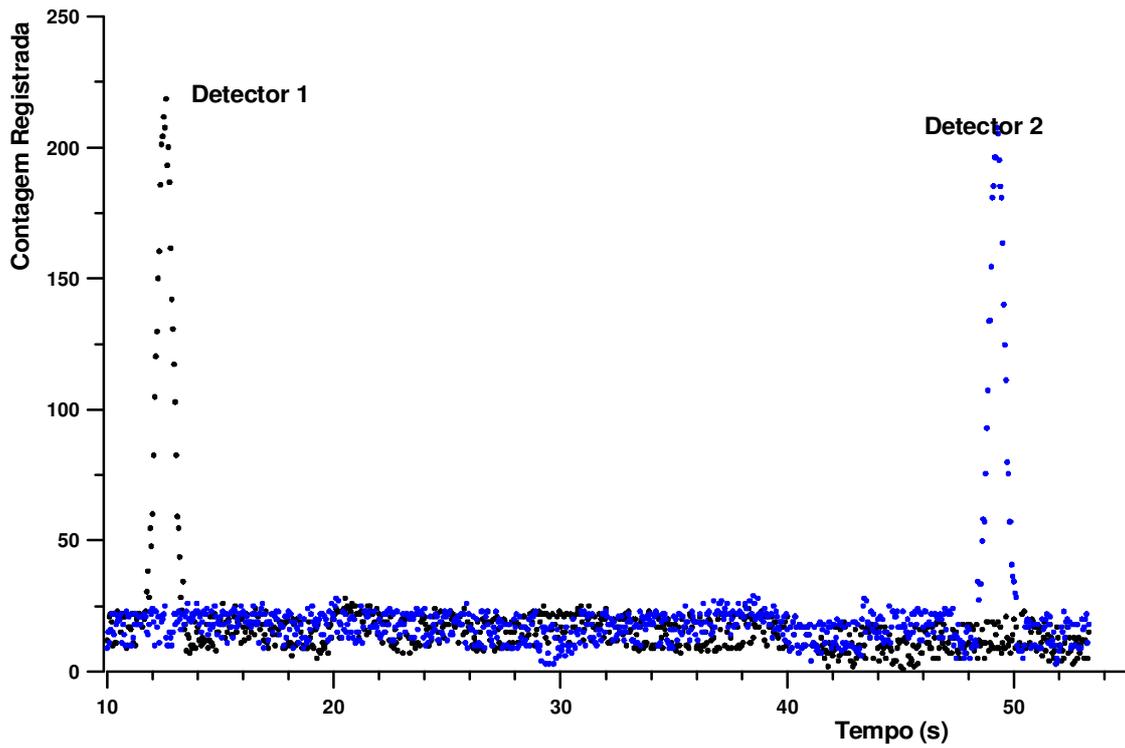


Figura IV.17. Curvas de respostas para medidas de vazão lenta, empregando-se o método do transiente de tempo.

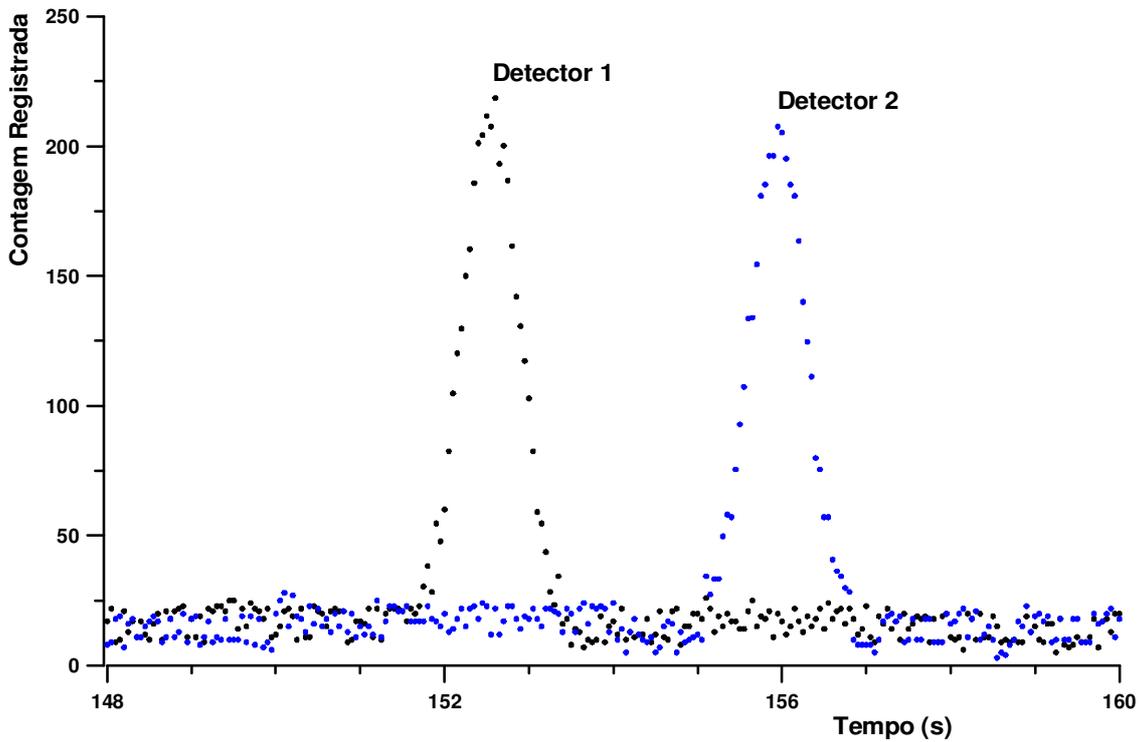


Figura IV. 18. Curvas de respostas para medidas de vazão rápida, empregando-se o método do transiente de tempo.

Para os testes envolvendo o método do transiente de tempo, embora o sinal registrado pelo segundo detector seja sempre menor do que o primeiro detector, as áreas sobre as curvas se conservam, pois não há perda de material, porém, nos dois casos, como a difusão do traçador gasoso dentro da tubulação é grande, não foi possível se observar esse fenômeno.

Para o caso de transporte de material gasoso gerando medidas com precisão adequada, seria necessário melhorar o processo de injeção, para que o sinal de entrada fosse o mais próximo possível de um pulso perfeito. Entretanto com a abertura da válvula esférica 3, era feita manualmente, o nível de imprecisão resultou alto. Outro fator que aumentaria a precisão seria o uso de um colimador que depende da vazão do material gasoso, principalmente, no caso da vazão rápida é necessário um colimador com diâmetro maior, de forma a se poder registrar o comportamento do radiotraçador transportado. Para o caso de uma vazão lenta seria necessário se reduzir o diâmetro do colimador, pois sendo a velocidade da nuvem radioativa menor, o número de fótons registrados pelo detector seria maior, fornecendo mais detalhes do comportamento do material gasoso transportado na tubulação.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos experimentalmente permitiram que os objetivos iniciais da pesquisa fossem alcançados. Como conclusões destacam-se:

- Com base nos testes de produção do radiotraçador gasoso $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$, a unidade compacta demonstrou ser viável, porque proporcionou, na produção/extração pelas duas vias de reação estudadas, via metanol/ácido sulfúrico e via sulfato de dimetila, que fossem alcançados, respectivamente, os rendimentos de extração de 70 % e 88 %. Na construção da unidade compacta foram empregados materiais de baixo custo, e de fácil manipulação, tais como, o teflon e o ferro galvanizado, usado na proteção mecânica, ambos disponíveis com grande facilidade na rede de comércio especializado. A produção do brometo de metila via metanol/ácido sulfúrico resultou mais vantajosa, em termos dos reagentes empregados serem de baixo custo, fácil manipulação e disponíveis no mercado nacional, apesar da taxa de extração ter sido menor do que a fornecida por via sulfato de dimetila.
- A unidade compacta pode ser empregada na avaliação de dutos que se localizem em regiões mais complexas, no que se refere ao transporte do gás radioativo, como em áreas com alta densidade populacional e de difícil acesso, já que possibilita se efetuar a síntese do traçador gasoso $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ no local da inspeção, com a unidade de síntese diretamente acoplada ao sistema sob avaliação.
- O método do transiente de tempo para medição de vazão de gases, empregando o radiotraçador $\text{CH}_3^{82}\text{Br}$ demonstrou ser viável, podendo ser aplicado em sistemas de configurações diversificadas;
- Para se assegurar uma boa precisão nas medidas efetuadas com a unidade compacta, em torno de 2%, dos resultados finais, revelaram-se parâmetros sensíveis: o processo de injeção (instantânea) e o uso de um colimador geometricamente ajustado ao detector.

Sugere-se o emprego da unidade compacta no levantamento do perfil de deslocamento de vazão em dutos, visando a detecção de obstruções e vazamentos, empregando-se a técnica da contagem total. Além disso, propõe-se realizar o mesmo procedimento de produção pela via de síntese do metanol/ácido fosfórico, cujo objetivo é aumentar o rendimento de extração do radiotraçador gasoso, pois através dessa via de reação não existe a formação de subprodutos como o Br_2 e HBrO .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] http://www.gasnet.com.br/novo_gasoduto/operacao.asp
- [2] TOLMASQUIM, M. T., SZKLO, A. S. “A matriz energética brasileira na virada do milênio” – COPPE/UFRJ – ENERGE, Rio de Janeiro, 2000.
- [3] www.whitemartins.com.br/site/fispq/WM014871.pdf
- [4] STEINKOPF, W., FROMMEL, G. “Preparation of Methyl Bromide”, *Ber.* v.38, pp. 1865, 1905.
- [5] www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/b22.pdf
- [6] BYGDÉN, A. “Preparation of Methyl Bromide”, *J. Prakt. Chem.* v. 104, pp. 285-8, 1922.
- [7] SCHWEN, G. “Über die Darstellung von Brommethyl”, *J. Prakt. Chem.* v. 102, pp. 363-4, 1921.
- [8] SOLOMONS, T. W. G., *Química Orgânica*. NY, John Wiley e Sons., 1996.
- [9] HUDSON, R. H. “Synthesis of Optically Active Alkyl Halides”, *Syntheses*, Sep. – Dec., 1969.
- [10] WESTEN, E. “Ethyl Bromide, CH₃CH₂Br”, *Org. Synthese, Collective* v. 1, pp. 29-30, 1943.
- [11] LUBATTI, O. F. “Detection and Determination of Tracers of MeBr”, *Nature* n°155, pp. 109-110, 1945.

- [12] KAMM, O., MARVEL, C. S. "Alkyl and Alkylene Bromides – Hydrobromic Acids Method", *Org. Synthese, Collective* v. 1, pp. 25-27, 1943.
- [13] HOLT, A. "The Preparation of Ethyl Bromide", *J.Chem.Soc. – Transactions* v. 109, 1916.
- [14] BRUNA, A., CALDERA, P. G., SALES, M., BORELLI, F. "L'Emploi des Isotopes Radioactifs pour Deceler les Fuites de Gaz", *Communaute Eur. Energ. At. – EURATOM*, EUR 1645.f, 1964.
- [15] BARET, C., PICHAT, L. "Préparation de Bromure de Méthyle marqué par le Brome Actif", *Bulletin de la Société Chimique de France* n° 12 Serie 5, pp.1294-1295, 1950.
- [16] CLAYTON, G. C. "Precise Tracer Measurements of Liquid and Gas Flows", *Nucleonics*, July, 1960.
- [17] RAHIMI, H., NAIMPOUR, M. A. "Radiotracer Technique for Pipeline Leak Detection in the National Iranian Oil Company", *Nukleonika* v. 44 n° 3, pp. 491-498, 1999.
- [18] CARVALHO, M. R., SOARES, A. J. "Determinação do Fator Geométrico em Monitores de Gases Radioativos", *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* v. 11, n.2, pp. 65-70, junho, 1996.
- [19] LISTWAN, W., DOBROWOLSKI, M., RADWAN, M. "Field Assembly for Production of Methyl Bromide-82", *Krajowe Symp. Zastosow Izotop. Tech.* 3rd, Stettin, 5 pp., 1967.
- [20] MAKOWSKI, C., WIZA, J. "Preparation of Methyl Bromide, Labeled with Bromine-82, Sealed into Glass Ampuls", *Nov. Metody Poluch. Radioaktiv. Prep., Sb. Dokl. Simp.*, pp. 221-7, 1970.

- [21] NAYAK, D. “Multitracer Techniques: Applications in Chemical and Life Sciences”. *Applied Radiation and Isotopes*. v.54, p. 195-202, 2001.
- [22] BEDMAR, A.P., *Isótopos em Hidrologia*. Editora Alhambra S.A., 1972.
- [23] GASPAR, E., ONCESCU, M., *Developments in Hydrology 1 – Radioactive Tracers in Hydrology*. Editora Academiei, 1972.
- [24] MELO, M. A. “Aplicação pioneira na Petrobras de traçador radioativo para caracterização de reservatórios-Campo de Carmópolis”. Rio de Janeiro: Petrobras, 1998.
- [25] ZEMEL, B. *Interwell water tracers. In: Tracers in the oilfield*. New York: Elsevier, 1995. cap.3
- [26] CNEN - NN - 3.01 “Diretrizes Básicas de Radioproteção” Janeiro 2005.
- [27] Sistema de Aquisição de Dados – Manual Comunicação Interna – Departamento de Instrumentação e Controle – IEN/CNEN.
- [28] CANDEIRO, R.E.M. *Medida de Tempo de Residência em Tanques Industriais, usando uma Unidade Estanque para Detector Estanque Submerso*. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil (2003).
- [29] TUGRUL, B., KARA, N. “Determination of Flow Parameters for pipe Flows by the Radiotracer Techniques”, *J. Radioanalytical and Nucl. Chemistry*. v. 180 n° 2, pp. 245-253, 1994.
- [30] CLAYTON, C. G., BALL, A. M. “The Isotope Dilution Method”, Rep. AERE R – 3028, AERE Harwell, UK (1959).
- [31] CHARLES, D.H., *Handbook of Chemistry and Physics*. 42 ed. Published by Chemical Rubber Publishing Co., 1960.

- [32] HULL, D. E. "The Total-Count Technique, a New Principle in Flow Measurement", *J. Appl Rad. Isotop.* v.4, pp. 1-15, 1958.
- [33] KNOLL, G.F., *Radiation Detection and Measurement*. 2 ed, John Wiley & Sons, 1989.
- [34] MAFRA, O.Y., *Técnicas e Medidas Nucleares*. Editora Edgard Blücher, 1973.
- [35] MOGHISSI, V. A. "Darstellung des mit Brom-82 Markierten Methylbromids", *Atompraxis* v.9, pp. 10-11, 1963.
- [36] GEMANT, A., HINES, E., ALEXANDERSON, E. L. "Leak Location by Radioactive Gases in Buried Pipes", *J. Appl. Phys.* v.22 n° 4, pp. 460-464, April 1951.
- [37] KISTIAKOWSKY, G.B., VAN ARTSDALEN, E. R., "Bromination of Hydrocarbons. I – Photochemical and Thermal Bromination of Methane and Methyl Bromine. Carbon – Hydrogen Bond Strength in Methane", *The J. Chem. Phys.* v. 12 n° 12, pp.469-478, 1944.
- [38] FEIGL, F., *Spot Test in Organic Analysis*. 7 ed, Elsevier Publishing Company, 1966.
- [39] SHRINER, R. L., HERMANN, C. K. F., *The Systematic Identification of Organic Compounds*. 7 ed, John Wiley e Sons, Inc., 1997.
- [40] "Guidebook on Radioisotope Tracers in Industry". N. 316, Technical Reports Series IAEA, Vienna, 1990.
- [41] VOICE, E. W., BELL, E. B., GLEDHILL, P. K. "Radioactive Determination of Gas Flow in Large Ducts", *J.Iron and Steel Inst.*, pp. 423-427, August 1954.
- [42] LAFFERTY, R. H. "The Measurements with Radioisotopes", *Isotopes and Rad. and Tech.* v.8 n° 3, 1971.

- [43] TSOULFANIDIS, N., *Measurement and Detection of Radiation*. McGraw-Hill Int. 4 Edit, 1983.
- [44] BRANDÃO, L. E. B. *Otimização de Unidade de Tratamento de Águas Residuais Urbanas e Industriais Empregando-se Traçadores Radioativos*. Tese de D. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (2001).
- [45] HEATH, R. L. *Scintillation Spectrometry Gamma-Ray Spectrum Catalogue*. Reissue of IDO 16880, 2 ed, Vol. 1 (rev.), Tutorial Text, August 1964.
- [46] FURIERI, R.C.A.A e SOUZA, M. I. “Mapeamento do Fluxo de Nêutrons do Reator Argonauta na Configuração de seu Núcleo”, NOTA TÉCNICA 11/2002 - IEN.
- [47] CNEN - NE - 5.01 “Transporte de Material Radioativo” Agosto 1988.
- [48] CNEN - NE - 6.05 “Gerência de Rejeitos Radioativos em Instalações Radioativas” Novembro 1985.
- [49] NEGIN, C.A., WORKU, G. “Microshield Version 4”, Grove Engineering Inc. Copyright 1992.
- [50] VOGEL, A. I., *Análise Química Quantitativa*. 5 ed, Editora Guanabara Koogan S.A., 1992.
- [51] SOARES, B. G., SOUZA, N. A., PIRES, D. X., *Química orgânica – Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*. 1 ed, Editora Guanabara, 1988.
- [52] ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., JONGH, D. C., *Química Orgânica*. 2 ed, Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1978.
- [53] MORRISON, R. T., BOYD, R. N., *Organic Chemistry*. 3 ed, Boston, Allyn and Bacon, Inc. 1975.

[54] VAITSMAN, D. S., BITTENCOURT, O. A., *Análise Química Qualitativa*. 1 ed, Editora Campus Ltda, 1981.

[55] VOGEL, A. I., *Química Analítica Qualitativa*. Bueno Aires, Ed. Kapelusz, 1953.

ANEXO I

A I.1. REAÇÕES ORGÂNICAS

No laboratório e na indústria, os haletos de alquila são usados como solventes de compostos relativamente apolares e são também os materiais de partida para a síntese de muitos compostos. O átomo de halogênio de um haleto de alquila pode ser facilmente substituído por outros grupos e a presença de um átomo de halogênio numa cadeia carbônica também oferece a possibilidade de se introduzir uma ligação múltipla.

Os haletos de alquila constituem um grupo maior de compostos conhecidos como haletos orgânicos ou compostos organoalogenados [8, 39, 51, 52, 53, 54].

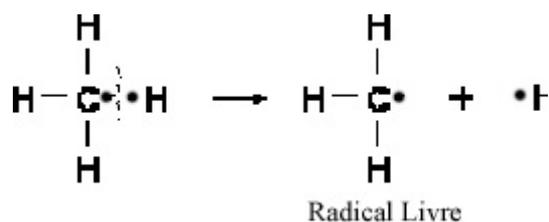
A I.1.1. RUPTURAS DE LIGAÇÕES

Para que haja uma reação química, as moléculas reagentes são transformadas em novas moléculas, o que significa que certas ligações têm que ser quebradas e novas ligações tem que ser formadas.

Nas reações orgânicas, é muito comum a formação de grupos intermediários instáveis, de existência transitória, nos quais o carbono não tenha efetuado suas quatro ligações. Estes grupos se originam da ruptura de ligações entre átomos, que pode ocorrer de modo homogêneo ou heterogêneo [8, 39, 51, 52, 53, 54].

A I.1.1.1. QUEBRA HOMOLÍTICA

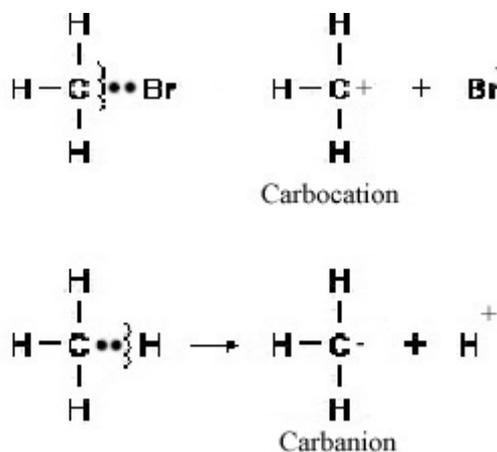
A quebra homolítica é aquela onde a ruptura é feita igualmente, de modo que cada átomo fique com seu elétron original da ligação, que resulta na formação de radicais livres. Radical livre, portanto, é um átomo ou grupo de átomos com elétrons desemparelhados, que têm carga elétrica igual a zero. As rupturas homolíticas, freqüentemente, ocorrem em moléculas apolares ou com baixa diferença de eletronegatividade entre os átomos das ligações e exigem alta energia. Veja o exemplo abaixo:



Cada um dos átomos que se separam leva um dos elétrons ligantes e cada um dos átomos que se unem fornece um dos elétrons ligantes [8, 39, 51, 52, 53, 54].

A I.1.1.2. QUEBRA HETEROLÍTICA

Quando a ruptura é feita de modo desigual, ficando o par eletrônico com apenas um dos átomos da ligação, temos uma ruptura heterolítica, resultando na formação de íons. As rupturas heterolíticas, freqüentemente, ocorrem em ligações polarizadas, em presença de solventes polares, à custa de pouca energia. Veja os seguintes exemplos:



Um dos átomos que se separam leva consigo ambos os elétrons da ligação e um dos átomos que se unem fornece ambos os elétrons.

Rompendo-se heteroliticamente a ligação entre o carbono e o bromo, de modo que o bromo, sendo mais eletronegativo, leve consigo o par eletrônico, ocorre a formação do íon brometo e do carbocátion. Rompendo-se heteroliticamente a ligação entre o carbono e o hidrogênio, de modo que o carbono leve consigo o par eletrônico, ocorre a formação de um carbânion ou carboânion, e um íon H⁺ (próton).

Enquanto a química homolítica diz respeito às partículas neutras, chamadas radicais livres, a química heterolítica trabalha com cargas positivas e negativas, com cátions e ânions. As reações heterolíticas efetuam-se caracteristicamente em solução; neste caso, os solventes exercem efeitos poderosos, cuja importância só recentemente foi reconhecida. As reações homolíticas realizam-se caracteristicamente em fase gasosa ou em solventes cuja principal função é fornecer um meio inerte, em que as moléculas reagentes possam se movimentar [8, 39, 51, 52, 53, 54].

A. I.2. CLASSIFICAÇÃO DOS REAGENTES

As espécies químicas que se combinam com os compostos orgânicos são classificados em dois tipos, conforme utilizem os elétrons ou os forneça para efetuar a ligação com o composto orgânico [8, 39, 51, 52, 53, 54]:

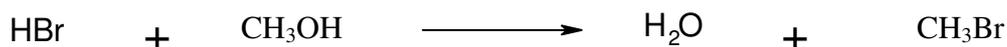
- **Reagente Eletrófilo:** o eletrófilo é uma espécie que possui afinidade por elétrons e se liga a espécies capazes de fornecer-lhe esses elétrons. O eletrófilo pode ser um cátion ou uma molécula com deficiência eletrônica (com orbital vazio para receber um par eletrônico). Quando um eletrófilo se combina com um reagente orgânico (substrato), temos uma reação eletrofílica. Pelo conceito de Lewis, o reagente eletrófilo é um ácido e o substrato é uma base.
- **Reagente Nucleófilo:** o nucleófilo é uma espécie que possui par de elétrons disponíveis para efetuar uma ligação e se liga às espécies capazes de comportar esses elétrons. O nucleófilo pode ser um ânion ou uma molécula com disponibilidade eletrônica (com orbital preenchido para coordenar elétrons não-ligantes). Quando um eletrófilo se combina com um reagente orgânico, chamado de substrato (S), temos uma reação nucleofílica. Pelo conceito de Lewis, o reagente nucleófilo é uma base e o substrato é um ácido.

A.I.3. TIPOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS

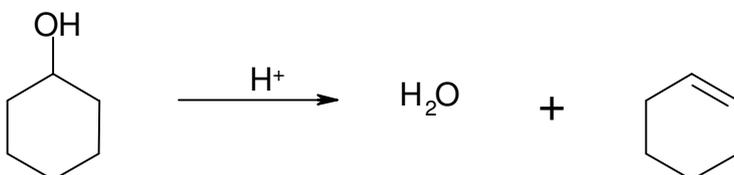
As muitas reações químicas orgânicas que existem podem ser classificadas em alguns grupos, de acordo com as suas características:

- Reações de substituição: são reações em que uma determinada parte da molécula é substituída por um reagente que ataca a substância orgânica.
- Reações de eliminação: são reações em que são eliminadas partes de moléculas orgânicas formando-se ligações insaturadas (duplas ou triplas). Esse tipo de reação compete com a reação de substituição, originando normalmente misturas de produtos.
- Reações de adição: São reações em que compostos são adicionados às ligações insaturadas.

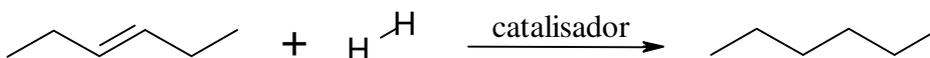
Exemplo de reação de substituição:



Exemplo de reação de eliminação:



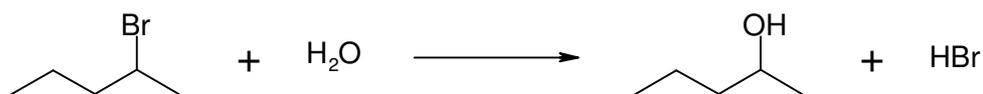
Exemplo de reação de adição:



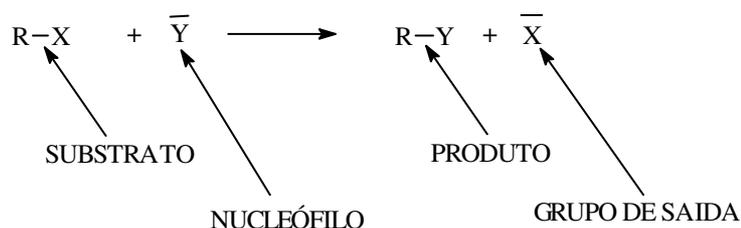
A.I.4. SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA

Reações de substituição nucleofílicas podem ocorrer em uma grande variedade de substratos e com uma variedade de reagentes, porém, são muito importantes as reações dessa classe que ocorrem com substratos alifáticos (que não são aromáticos, ou seja, não derivados de benzeno e compostos correlatos) e em que os reagentes que atacam as moléculas orgânicas são bases, ou seja, têm pares de elétrons a serem doados.

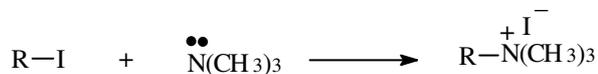
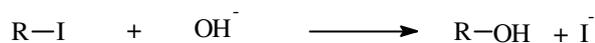
substituição nucleofílica alifática:



As reações ocorrem pelo ataque de substâncias que podem doar um par de elétrons (BASES DE LEWIS) para formar uma ligação química (nucleófilo), substituindo outra parte da molécula (grupo de saída) [8, 39, 51, 52, 53, 54].



São exemplos:



Quando a reação acima se processa em um átomo de carbono de um grupo alquila, chamar-se-á de reação de alquilação (a segunda reação é a alquilação da trimetil amina). Quando o solvente participa da reação como nucleófilo, chamar-se-á de reação de solvólise (a última reação, caso fosse feita em água ou em H₂S líquido em excesso).

A.I.4.1. MECANISMOS

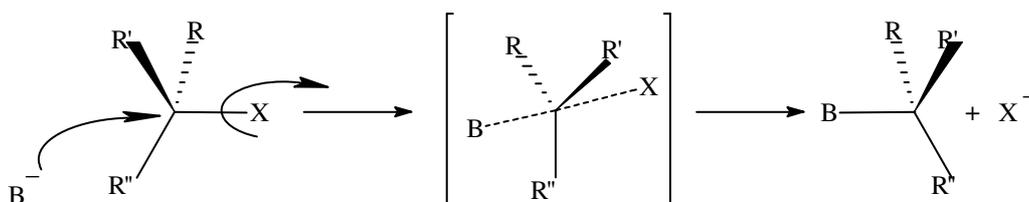
O estudo dos produtos formados em uma reação química, juntamente com a cinética e ainda outras evidências experimentais nos auxilia a propor o que se chama de mecanismo de reação (a maneira que se acredita que ocorre uma reação, em nível

microscópico). Neste tipo de reação, ocorrem dois tipos de mecanismos, denominados S_N1 e S_N2 , substituição nucleofílica unimolecular e bimolecular, respectivamente.

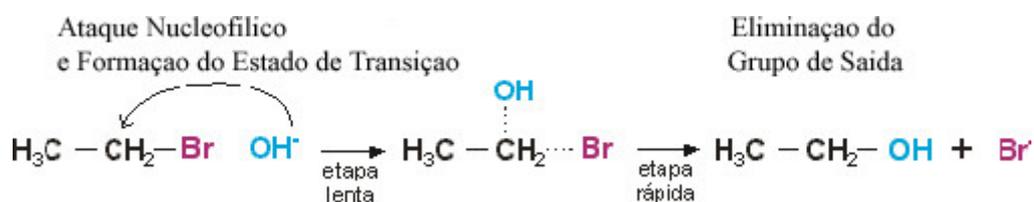
A I.4.1.1. SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE SEGUNDA ORDEM (S_N2)

Nesse mecanismo, ocorrem dois fatos importantes: ataque nucleofílico, formando um estado de transição (etapa lenta), e eliminação do grupo abandonador (etapa rápida). A velocidade da reação depende da concentração dos dois reagentes - o nucleófilo e o substrato, porque a primeira etapa, que é lenta, determina a velocidade da reação, e por isso depende dos dois reagentes para ocorrer a formação do estado de transição [8, 39, 51, 52, 53, 54].

No esquema abaixo, ambos, substrato e nucleófilo, participam de uma única etapa de reação e a cinética, então, depende de ambas as concentrações do substrato e do nucleófilo. De acordo com o esquema, nota-se a inversão do carbono no centro quiral (originando um dos dois isômeros ópticos possíveis), e, ainda de acordo com o modelo, o ataque pela retaguarda será tanto mais difícil quanto maior for o volume dos substituintes presentes no substrato. Desse modo, as reações por S_N2 devem ocorrer de acordo com o mecanismo a seguir:



O esquema acima mostra que o ataque deve ser pela retaguarda do grupo de saída. Abaixo, mostra-se um exemplo típico de uma reação S_N2 .



A reação por S_N2 origina um produto cuja configuração absoluta é oposta à inicial (inversão total de configuração), porque a entrada do nucleófilo (no caso do exemplo acima, a hidroxila OH^-) se dá em lado contrário ao grupo abandonador (no caso do exemplo acima, o Br^-), devido às repulsões entre os pares eletrônicos dos grupos ligantes. O carbono, inicialmente tetraédrico, adquire uma estrutura radial, no estado de transição, com cinco ligantes: a ligação com o Br está sendo desfeita e, simultaneamente, está se formando a ligação com o OH. Em seguida, após a saída do Br, o carbono reassume a forma tetraédrica, mas em configuração invertida à original [8, 39, 51, 52, 53, 54].

O diagrama de energia livre para a reação S_N2 representado na figura A I.1. O estado de transição ocorre no ponto de energia máxima, que tem que ser vencido pela colisão bimolecular para que a reação entre $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ e OH^- ocorra.

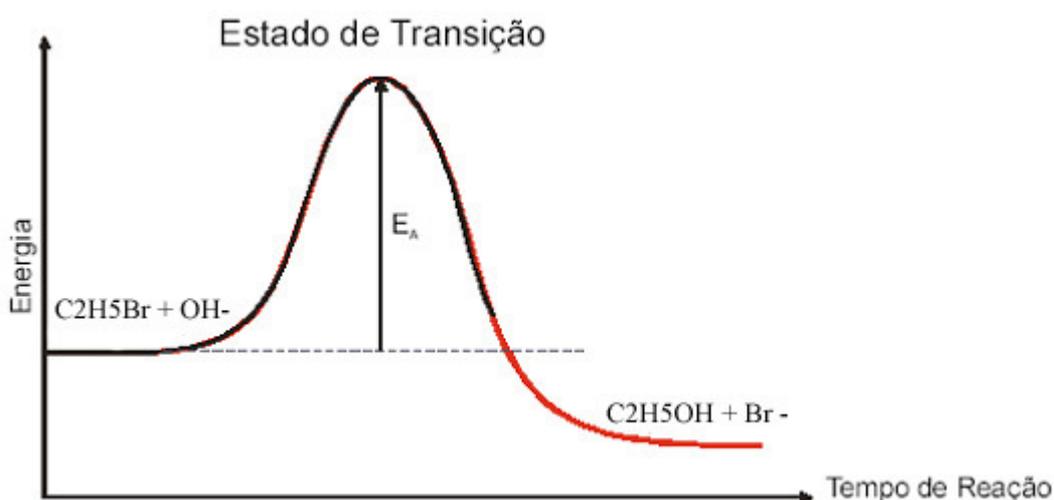


Figura A I.1. Diagrama de energia-livre para uma reação S_N2

Abaixo estão alguns fatores e características que favorecem o mecanismo de reação S_N2 :

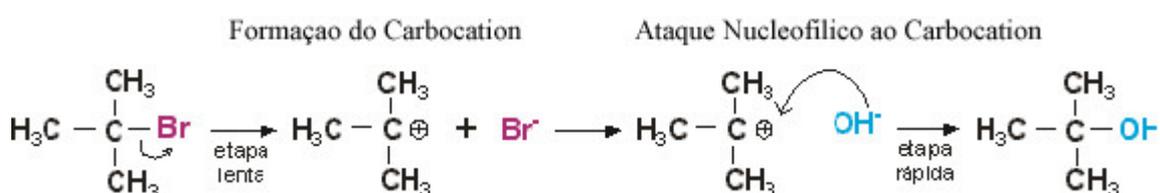
- Cinética – a cinética da reação indica a participação do substrato e do nucleófilo no passo determinante da velocidade da reação. $V = K [\text{B}^-] [\text{SUBSTRATO}]$, ou seja, se a concentração do substrato ou do nucleófilo for modificada, a velocidade da reação varia. Se o nucleófilo for ao mesmo tempo solvente, sua concentração aparente não irá variar e a equação será reduzida para $V = K' [\text{SUBSTRATO}]$.

- Pressão e Temperatura – como o mecanismo de reação S_N2 depende da concentração de ambos os reagentes, torna-se fundamental um grande número de choques entre eles para que a reação ocorra. Por isso, quanto maior a pressão, mais colisões intermoleculares ocorrerão.
- Solvente apolar – como o estado de transição (complexo ativado) no mecanismo da reação S_N2 é uma estrutura sem carga elétrica, um solvente polar poderia desestabilizar a estrutura, por distorcer a nuvem eletrônica dessa estrutura. Nesse caso, um solvente apolar seria o ideal para manter o estado de transição durante a reação.
- Cadeia pequena – se a cadeia carbônica for pequena, sem ramificações, será mais fácil a aproximação do nucleófilo, para efetuar a ligação com o substrato e formar o estado de transição, sem a necessidade de eliminar antes o grupo abandonador. O mecanismo da reação S_N2 , portanto, é favorecido. Ocorrendo o contrário, dá-se o nome de impedimento estérico.
- Efeito indutivo – quando a cadeia carbônica apresenta grupos elétron-atraentes, que "puxam" elétrons para eles, esses elétrons "parcialmente retirados" contribuirão para desestabilizar o carbocátion que possivelmente se forme. Portanto, o mecanismo mais favorecido será o S_N2 , que não forma carbocátion.

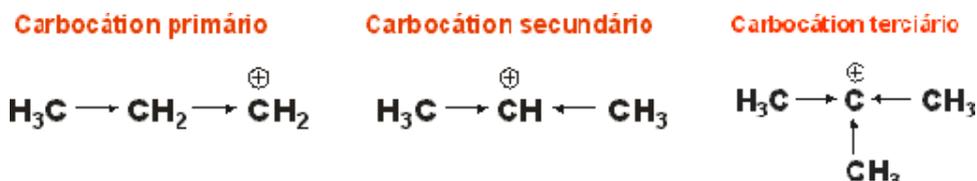
A I.4.1.2. SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE PRIMEIRA ORDEM (S_N1)

Algumas reações de substituição nucleofílica não apresentam as características listadas acima, sendo chamadas de reações de substituição nucleofílicas unimoleculares.

Nesse tipo de reação, ocorrem dois fatos importantes: formação do carbocátion, eliminando o grupo abandonador (etapa lenta) e ataque nucleofílico (etapa rápida). Nesse mecanismo, a velocidade da reação depende da concentração de apenas um dos reagentes - o substrato, porque a primeira etapa, que é lenta e por isso determina a velocidade da reação, não depende do nucleófilo, pois a formação do carbocátion acontece pela absorção de energia, não envolvendo outras estruturas. Veja o exemplo:

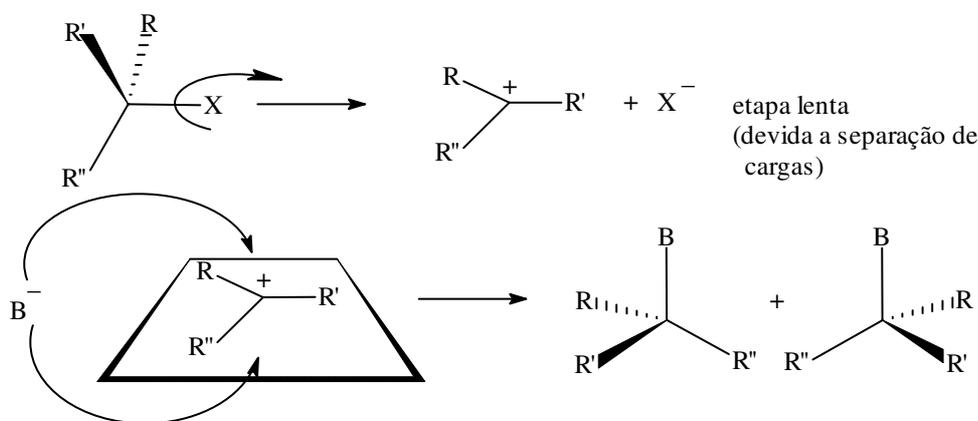


O carbocátion é um íon que possui um carbono com apenas três ligações (sp^2), isto é, possui uma carga positiva. Experimentalmente, verifica-se uma grande facilidade de se formarem carbocátions terciários, cuja carga positiva está num carbono terciário, em relação aos carbocátions secundários ou primários.



Essa estabilidade diminui do carbocátion terciário para o secundário e deste para o primário. Uma possível explicação para esse fato, C (terciário) $>$ C (secundário) $>$ C (primário), será: a carga positiva funciona como o centro de atração eletrônica na cadeia, no carbocátion primário, apenas um sentido de corrente eletrônica está disponível, para compensar a deficiência de elétrons do carbono sp^2 . Já, no secundário, existem dois sentidos de corrente, e, no terciário, três sentidos. Logicamente, quanto maior a disponibilidade eletrônica para compensar a carga positiva, maior a facilidade do carbocátion e maior a facilidade de ser formado. Muitas vezes, devido à alta instabilidade, os carbocátions primários nem chegam a se formar, a não ser que as condições do meio em que ocorre a reação sejam favoráveis à sua formação [8, 39, 51, 52, 53, 54].

No esquema abaixo, na etapa lenta de reação (etapa determinante da velocidade), só participa o substrato. Na segunda etapa no esquema abaixo existe a possibilidade de ataque ao carbocátion planar, pelo nucleófilo, de modo a formar os dois enantiômeros possíveis do produto (mistura racêmica).



O mecanismo de reação S_N1 , substituição nucleofílica unimolecular, é mostrada a seguir. A figura A I.2 mostra o diagrama de energia para a reação que ocorre por um mecanismo S_N1 : o íon carbocátion.

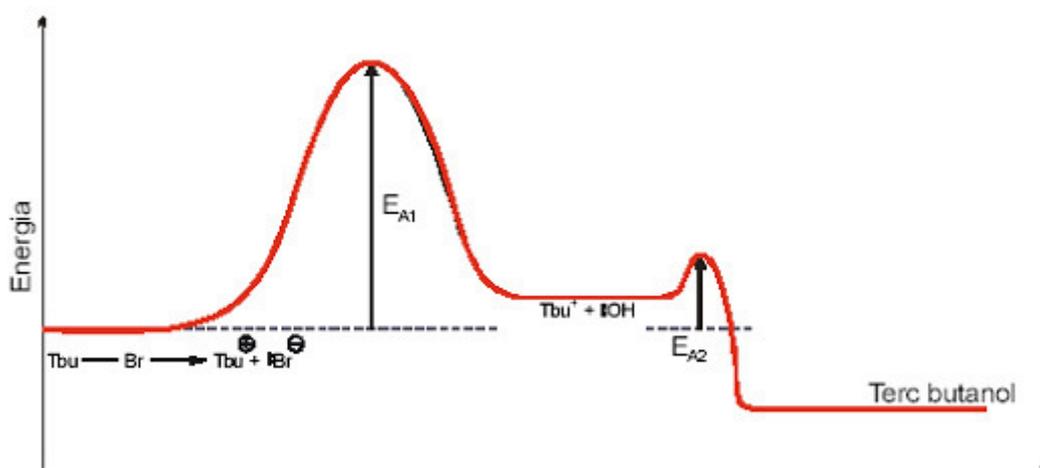


Figura A I.2. Diagrama de energia-livre para uma reação S_N1 típica

Alguns fatores que favorecem o mecanismo da reação S_N1 [8, 39, 51, 52, 53, 54]:

- Temperatura – como no mecanismo da reação S_N1 o estado intermediário é um carbocátion, um estado altamente energético, quanto maior a disponibilidade de energia no meio, mais favorecida será a formação desse carbocátion.
- Solvente polar – por possuir carga elétrica, o carbocátion pode ser estabilizado por um solvente polar. A atração eletrostática que as moléculas polares do solvente exercem sobre o carbocátion facilita a formação do carbocátion.
- Cadeia ramificada – se a cadeia carbônica for muito ramificada, criar-se-á certa "dificuldade" de aproximação e ligação do nucleófilo com o substrato, ou seja, será mais difícil a formação de um estado de transição. Logo, o mecanismo da reação S_N1 será favorecido. Essa dificuldade é denominada impedimento estérico. Atente para o seguinte fato: A molécula volumosa do $(CH_3)_3C - Br$ tem geometria tetraédrica, de difícil aproximação do nucleófilo para formar o complexo ativado. Porém, com a saída do Br ela adquire uma geometria trigonal plana (carbocátion), menos volumosa, facilitando a entrada do nucleófilo.
- Efeito indutivo – quando a cadeia carbônica do carbocátion apresenta grupos elétron-repelentes, ou seja, que "empurram" elétrons para o carbono sp^2 , esses elétrons contribuirão para estabilizar o carbocátion.

- Cinética – a cinética da reação independe da concentração do nucleófilo: $V = K [\text{SUBSTRATO}]$;

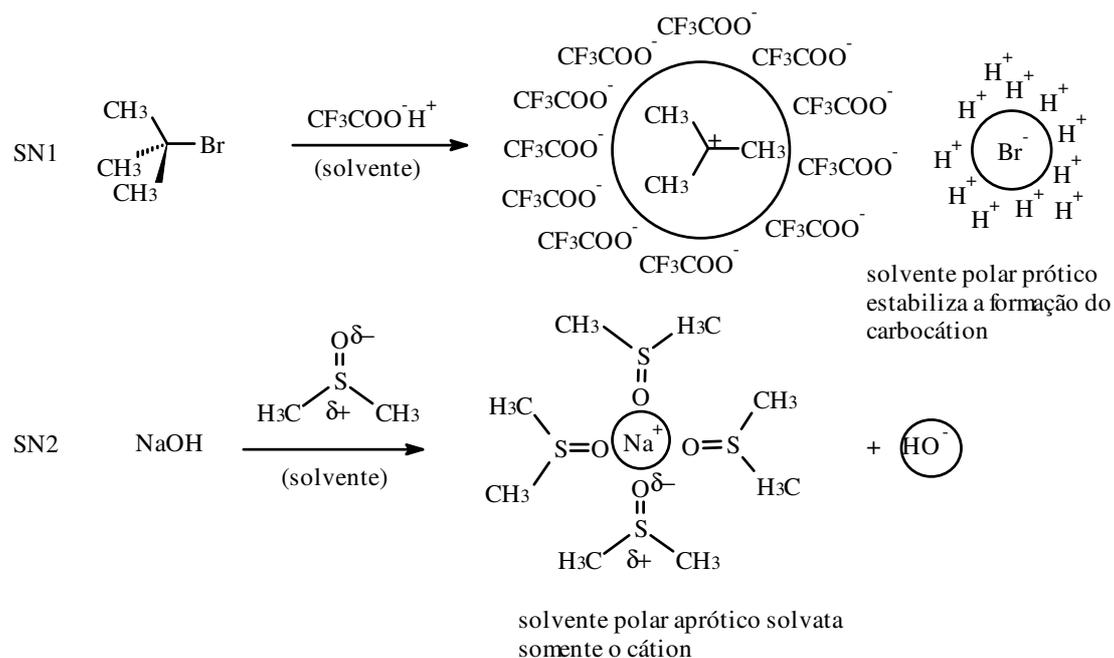
A I.4.1.3. CARACTERÍSTICAS DOS NUCLEÓFILOS

Quanto à força dos nucleófilos, algumas generalizações são possíveis:

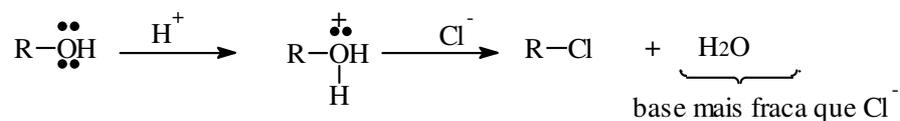
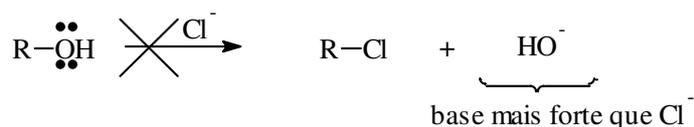
- Sempre um nucleófilo carregado negativamente é mais forte que seu análogo não carregado: $\text{HO}^- > \text{H}_2\text{O}$;
- Nota-se a seguinte ordem de nucleofilicidade em geral: $\text{RO}^- > \text{HO}^- > \text{ArO}^- > \text{RCOO}^- > \text{ROH} > \text{H}_2\text{O}$ (idem para o enxofre) ou ainda $\text{NH}_2^- > \text{RO}^- > \text{OH}^- > \text{R}_2\text{NH} > \text{ArO}^- > \text{NH}_3 > \text{piridina} > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{ClO}_4^-$;
- Quando se compara, por exemplo, RS^- e RO^- tem-se que o RS^- é mais nucleofílico (normalmente o átomo maior é mais polarizável e torna-se mais nucleofílico). Entre os haletos tem-se $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ (soluções aquosas e/ou alcoólicas);

Em igualdade de circunstâncias, um nucleófilo forte favorecerá as reações $\text{S}_{\text{N}}2$, enquanto que um nucleófilo fraco favorecerá as reações $\text{S}_{\text{N}}1$. Concentrações altas de nucleófilos aumentam a chance da reação ocorrer por $\text{S}_{\text{N}}2$, já que somente a cinética desta é afetada pela concentração do nucleófilo [8, 39, 51, 52, 53, 54].

O solvente usado na reação e a natureza do grupo de saída também influem na reação. Solventes polares, que possam estabilizar a formação de carbocátions, aceleram as reações do tipo $\text{S}_{\text{N}}1$, enquanto que o uso de solventes, não afeta a força do nucleófilo utilizado na reação de $\text{S}_{\text{N}}2$, conforme ilustram os esquemas.



Quando as reações de substituição nucleofílica ocorrem, geram grupos de saída. Os melhores grupos de saída são aqueles que produzem moléculas ou íons mais estáveis, após a sua separação. Quanto menos básico for o grupo que se desliga, melhor. Por exemplo: os álcoois reagem bem com ácido clorídrico, enquanto que a reação não ocorre com o cloreto [8, 39, 51, 52, 53, 54].



Outros bons grupos de saída, além da água e álcoois, são os íons haleto ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$), os íons sulfonato (RSO_3^-), os íons sulfato (RSO_4^-) e os íons carboxilato (RCOO^-).

ANEXO II

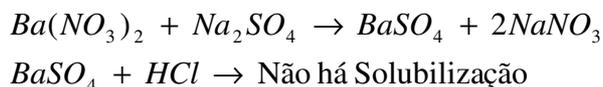
A.II.1. ENSAIOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE ÁNIONS

A caracterização de íons numa reação química permite identificar quais espécies estão presentes numa síntese e, através dos resultados obtidos, otimizar os processos químicos referentes às espécies químicas [54, 55]. Algumas caracterizações importantes para as sínteses empregadas são:

- Sulfatos (SO_4^{-2})

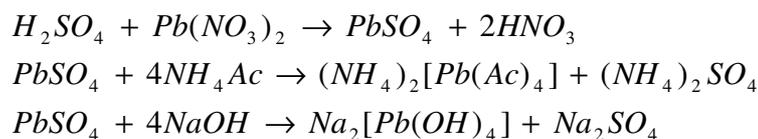
- Nitrato de Bário

Adicionar gotas de nitrato de bário a um pequeno volume de solução de sulfato de sódio. Ao precipitado, adicionar ácido clorídrico diluído. O precipitado não se dissolverá no ácido, ou seja:



- Nitrato de Chumbo

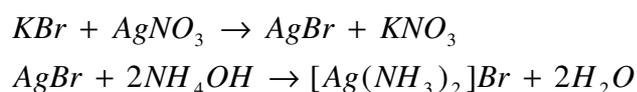
Em tubo de ensaio, coloca-se 10 gotas de ácido sulfúrico e depois se adiciona algumas gotas de nitrato de chumbo. Centrifuga-se e se decanta. O precipitado é solubilizado pela adição de solução concentrada de acetato de amônio ou de hidróxido de sódio, a saber:



- Brometo (Br^-)

- Nitrato de Prata

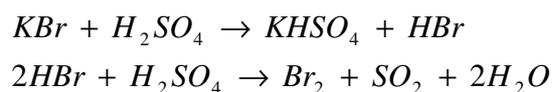
Acidula-se um pequeno volume (cinco gotas) de solução de brometo de potássio e adicionam-se gotas de solução de nitrato de prata. Há a formação de um precipitado amarelo-claro de brometo de prata, pouco solúvel em hidróxido de amônio diluído, porém, completamente solúvel em hidróxido de amônio concentrado, ou seja:



- Ácido Sulfúrico Concentrado

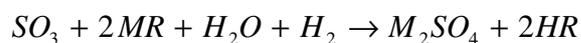
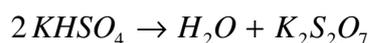
Adicionam-se gotas de ácido sulfúrico concentrado a um pequeno volume de solução concentrada do sal de brometo. Forma-se, primeiramente, uma solução castanho-avermelhada com posterior desprendimento de vapores da mesma cor.

Dilui-se a solução, coloca-se o tetracloreto de carbono e agita-se. A camada do tetracloreto de carbono (inferior) fica colorida de amarelo a laranja-escuro pela extração do bromo pelo solvente orgânico.



- $KHSO_4$

Os bissulfatos alcalinos são facilmente decompostos pela ação do calor, desprendendo água e anidrido sulfúrico (SO_3). O SO_3 ao ser liberado é capaz de se combinar com um composto que apresenta uma hidroxila (OH^-) e formar um sal. Também é reconhecido pelo: odor, cor, papéis indicadores e reagentes em solução [2].



em que M = metal e R = radical ácido

A.II.2. TITRIMETRIA DE PRECIPITAÇÃO

O princípio deste método volumétrico é a formação de compostos pouco solúveis [48]. Algumas condições devem ser seguidas para a validade dos resultados:

- A reação deve ter estequiometria conhecida;
- Deve haver reação entre o agente precipitante e o íon;
- Deve tornar-se completa em um tempo relativamente curto;
- Deve oferecer modos para eficientes sinalizações do ponto de final;

Infelizmente, essas condições somente são alcançadas em poucas reações, devido a falta de um modo adequado de se localizar o ponto de equivalência; por outro lado, em algumas reações, esse ponto pode ser identificado pela simples visualização do momento em que deixa de ocorrer a precipitação. No entanto, em determinações, onde resultados mais precisos são desejados, o uso de indicadores é altamente recomendado, podendo ser agrupados como: específicos e de absorção.

Diferentemente de outros métodos, que comumente têm aplicação restrita, se destaca a argentimetria, único de uso amplo, baseado na titulação de uma solução padrão de nitrato de prata ($AgNO_3$), para a formação de sais de prata. O método pode ser ilustrado pelo procedimento de Mohr para a determinação do cloreto ou brometo [2]. Na titulação de uma solução neutra, ou seja, de íons cloreto, por solução de nitrato de prata, adiciona-se uma pequena quantidade de solução de cromato de potássio para agir como indicador. No ponto final, os íons cromato se combinam com os íons prata, para formarem o cromato de prata, pouco solúvel e vermelho.

Ressalte-se que a titulação deve ser conduzida em solução neutra ou fracamente alcalina, isto é, dentro do intervalo de pH de 6,5-9. Um método simples para tornar

neutra uma solução que esteja ácida é adicionar um excesso de carbonato de cálcio ou bicarbonato de sódio.

Para determinar cloretos e brometos, além do método de Mohr, também podem ser aplicados os indicadores por adsorção. A ação desses indicadores é devida ao fato de que, no ponto de equivalência, o indicador é adsorvido pelo precipitado e, durante o processo de adsorção, ocorre uma mudança no indicador que conduz a uma substância de cor diferente. As substâncias empregadas ou são corantes ácidos, como os da série da fluoresceína, que são utilizados sob a forma de sais de sódio, ou corantes básicos, como os da série da rodamina 6G, que são aplicados sob a forma de sais halogenados. Uma das desvantagens dos indicadores de adsorção é que os haletos de prata são sensibilizados à ação da luz por uma camada de corante adsorvido [50].

Na titulação de cloretos, pode-se usar a fluoresceína. Esse indicador é um ácido muito fraco, portanto, mesmo uma quantidade pequena de outros ácidos, reduz a ionização que já é diminuída, tornando, assim, a detecção do ponto final impossível ou difícil de observar. O pH ótimo está no intervalo de 7 e 10.

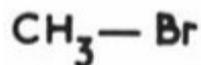
A diclorofluoresceína é um ácido mais forte e pode ser utilizado em soluções levemente ácidas, de pH maior do que 4,4. Para titulações de brometos, a eosina pode ser empregada. Este é um ácido mais forte do que a diclorofluoresceína e pode ser utilizada num pH entre 1 e 2. A eosina é tão fortemente adsorvida sobre os haletos de prata que não pode ser utilizada em titulações de cloretos, porque o íon eosina pode competir com o íon cloreto, antes do ponto final, e dar uma indicação prematura do ponto de equivalência. Com isso, a cor que aparece sobre o precipitado é a magenta.

ANEXO III

A.III.1. FICHA DE INFORMAÇÕES E SEGURANÇA DO RADIOTRAÇADOR BROMETO DE METILA

Para o emprego do radiotraçador gasosos brometo de metila, CH₃Br, algumas informações necessárias acerca do uso e manuseio desse produto químico são apresentadas em forma de um fichário que contém dados técnicos adquiridos através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e White Martins [3, 5]. As informações abaixo estão contidas no índice monográfico B22 [5] da ANVISA, além disso, também é apresentada a legislação para o uso do brometo de metila como agrotóxico e sua toxicologia:

- Nome Químico e Comercial: brometo de metila.
- Sinônimos: Bromometano; Curafumo; Embafumo; Halon 1001; Haltox; Iscobromo; Monobromometano; Terabol; Bercema; Dawson 100; Edco; Fumigant-1; Kayafumo; MB; MBX; Metafumo; Metogas; R 40B1; Rotox; UN 1062; Zytox
- N°. CAS: 74-83-9
- Fórmula molecular: CH₃Br
- Fórmula Estrutural:



- Grupo Químico: Alifático Halogenado.
- Classe: Inseticida, formicida, fungicida, herbicida e nematicida.
- Classificação toxicológica: Classe I
- Gás liquefeito, tóxico, sob pressão.
- Odor de clorofórmio.
- Uso agrícola: autorizado conforme indicado.

Modalidade de emprego: o produto é autorizado para uso em procedimentos quarentenários e fitossanitários para fins de exportação e importação nas seguintes

culturas: abacate, abacaxi, ameixa, café (em grãos), castanha-de-caju, Castanha-do-pará, citros, damasco, maçã, mamão, manga, marmelo, melancia, melão, morango, nectarina, pêra, pêssego e uva.

OBS: A Instrução Normativa Conjunta nº 1, de 10/09/02, DOU de 11/09/02, determinou cronograma final para os usos do brometo de metila de acordo com as culturas ou outros usos nas datas abaixo relacionadas:

Culturas/Usos	Prazo
Fumo	31/12/2004
Sementeiras de hortaliças, flores e formicida	31/12/2006
Tratamento quarentenário e fitossanitário para fins de importação e exportação, para as culturas citadas na monografia e tratamento quarentenário e fitossanitário de embalagens de madeira usadas para fins de importação e exportação	31/12/2015

A.III.2. INFORMAÇÕES MÉDICAS DE URGÊNCIA NAS INTOXICAÇÕES PELO BROMETO DE METILA

As informações médicas foram obtidas considerando-se dois possíveis casos de superexposição de um indivíduo que esteja manipulando o gás brometo de metila e que de acordo com a ACGIH o Valor Limite de Tolerância (LTV) para a pele é de 1 ppm do gás, sendo que o LTV deve ser entendido como um guia no controle dos riscos à saúde, e não como uma divisão entre concentrações seguras e perigosas.

Para os efeitos de uma única superexposição (aguda) foi observado que no caso de:

- Ingestão: Não é uma maneira improvável de exposição. Este produto é um gás a temperatura e pressão normal. O contato com o líquido pode causar queimaduras nos lábios e na boca.
- Inalação: A exposição ao vapor irrita o trato respiratório, podendo levar a um edema pulmonar. A inalação pode causar dor abdominal, náusea, vômitos, visão turva, dor de cabeça, confusão mental e tremores. Danos ao fígado, rins e ao

sistema nervoso central podem ocorrer com paralisia, convulsão, coma, danos ao cérebro e distúrbios psicológicos.

- Contato com a pele: A exposição moderada pode causar dermatites tornando o local avermelhado. A pele pode inchar e escamar. Se o contato do produto com a pele for prolongado ou generalizado, a pele pode absorver quantidades potencialmente perigosas do material.
- Contato com os olhos: Pode causar conjuntivite moderada com vermelhidão e lacrimejamento dos olhos.

Para os efeitos da superexposição repetida (crônica) ou prolongada foi observado que pode causar mal-estar, cefaléia, náuseas, vômitos, diplopia, nistagno, distúrbios do sistema nervoso central com a opacidade da visão, entorpecimento, confusão, alucinação e desmaio. Um bronco-espasmo pode se desenvolver. Exposição repetida na pele pode causar dermatites. Não há evidência de que o brometo de metila possa causar câncer em seres humanos, porém, usuários devem manusear o material com adequada ventilação e evitar o contato direto com a pele.

Outros efeitos da superexposição atualmente nenhum é conhecido.

Para as condições clínicas agravadas pela a superexposição, a inalação pode agravar asma e doenças inflamatórias ou fibróticas. O contato com a pele pode agravar uma dermatite já existente.

Também existem algumas informações laboratoriais com possível relevância para a avaliação dos riscos para a saúde humana, onde se sabe que o brometo de metila tem mostrado causador de câncer em animais de laboratório quando ratos foram repetidamente expostos através de intubação estomacal. Testes bacteriológicos com o produto têm produzido mutações. Há evidências insuficientes da evolução de carcinogenicidade deste produto em seres humanos.

Sobre a carcinogenicidade, o Brometo de metila não é considerado como material carcinogênico pelos órgãos NTP, OSHA, ou IARC.

Sobre o diagnóstico laboratorial, a avaliação do comprometimento pulmonar, hepático e renal. Teor de brometos no soro acima de 1 meq/L indicam que houve superexposição.

A.III.3. MEDIDAS DE CONTROLE DE VAZAMENTO

- Medidas a tomar se o material derramar ou vazar: Pode formar uma mistura explosiva com o ar (dificilmente ocorre). Caso aconteça evacue imediatamente todo o pessoal da área de risco. Não se aproxime da área sem equipamento autônomo de respiração e roupa de proteção apropriada. Reduza os vapores com jatos de água ou neblina. Interrompa o vazamento, se não houver risco. Ventile a área, ou remova os recipientes para área bem ventilada. Previna para que o vazamento não contamine os arredores. Vapores tóxicos e inflamáveis podem ser liberados. Remova todas as fontes de ignição, se não houver risco. Interrompa o vazamento se não houver risco. Ventile a área do vazamento. Antes de entrar em áreas, principalmente confinadas, teste a atmosfera com dispositivo apropriado (ex. explosímetro).
- Método para a disposição de resíduos: Previna para que os despejos não contaminem os arredores. Mantenha o pessoal distante. Descarte qualquer produto, resíduo, recipiente ou invólucro disponível, de maneira que não prejudique o meio ambiente em total obediência as regulamentações Federais, Estaduais e Locais. Se necessário, entre em contato com seu fornecedor, para assistência.

A.III.4. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

- Proteção Respiratória (Tipo Específico): Utilize respirador com suprimento de ar para concentrações até 10 vezes o limite de exposição permitido (TLV). Para concentrações ainda mais altas, utilize equipamento autônomo de respiração operando na pressão recomendada.
- Ventilação
 - Exaustão Local: Utilize sistema à prova de explosão com suficiente renovação de ar que tenha a garantia de manter a concentração do brometo de metila abaixo do TLV na zona de respiração dos trabalhadores.

- Especiais: Só utilize em sistema fechado. Tampa com exaustão de vapores à prova de explosão pode ser mais aceitável para certas aplicações.
- Mecânica (Geral): Inadequada. Ver Especial.
- Luvas Protetoras: VITON (borracha e couro são inadequados) para manuseio do produto.
- Proteção dos Olhos: Óculos de segurança para manuseio do recipiente; modelo ampla visão com protetor facial para manuseio do produto.
- Outros Equipamentos Protetores: Utilize roupas protetoras quando necessário. Mesmo com todo o equipamento protetor, nunca toque partes elétricas energizadas.

A.III.5. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

- Estabilidade: Estável
- Incompatibilidade (Materiais a Evitar): Reage com alumínio e suas ligas formando compostos de alumínio metilados, que são espontaneamente inflamáveis no ar. Reage com zinco, magnésio, estanho e superfície de ferro em presença de impurezas tais como água ou álcool. Também evitar a presença de compostos acetilênicos, amônia, dimetilsulfoxida, óxido de etileno, oxidantes e superfície metálica quentes.
- Produtos Passíveis de Risco Após a Decomposição: A decomposição térmica ou por combustão pode produzir CO/CO₂ e fumos altamente tóxicos de brometos.
- Risco de Polimerização: Não ocorrerá
- Condições a Evitar: Nenhuma conhecida atualmente.
- Brometo de metila não contém nenhum material químico das Classes I ou II (destruidores da camada de ozônio). Este produto não é considerado como poluente marítimo pelo DOT.