



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

MAXWELL LIMA MAIA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS ISOLANTES UTILIZANDO
O MÉTODO RANCIMAT MODIFICADO**

FORTALEZA
2016

MAXWELL LIMA MAIA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS ISOLANTES UTILIZANDO
O MÉTODO RANCIMAT MODIFICADO**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial. Local do estágio: Laboratório de Pesquisa em Lubrificantes

Orientador Didático-Pedagógico: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna;

Orientador Profissional: Eng. Antônio Arruda Pontes Filho;

Examinador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M187e Maia, Maxwell Lima.

Estudo da estabilidade oxidativa de óleos isolantes através do método Rancimat modificado / Maxwell Lima Maia. – 2016.

54 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Coorientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

1. Estabilidade Oxidativa. 2. Método Rancimat. 3. Óleo Isolante. 4. Espectrometria de Infravermelho. 5. Transformador de Potencia. I. Título.

CDD 540

MAXWELL LIMA MAIA

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS ISOLANTES
UTILIZANDO O MÉTODO RANCIMAT MODIFICADO**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: 01/07/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Eng. Antônio Arruda Pontes Filho
Petrobrás S.A

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Ao meu pai Erismar, minha madrasta Rejane e minha namorada Jéssica, por todos os esforços não poupados para me oferecerem as melhores condições possíveis, pelo apoio incondicional e pelos exemplos de compromisso e perseverança.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter me dado força nas grandes batalhas da vida, por ter me erguido nos momentos difíceis, por me guiar nos momentos em que não enxergava solução, por ter me concedido uma família maravilhosa e amorosa, por ter me abençoado com uma namorada linda, companheira e fiel, por me ajudar a ter os melhores amigos, pela vida e por me fazer feliz.

Ao meu pai Erismar, pelo seu exemplo de força, sabedoria e fé, pela sua dedicação em me dar algo valioso: a educação.

A minha madrastra Rejane, pelo seu apoio e conselhos que me ajudaram a vencer alguns obstáculos na vida.

Aos meus irmãos Raquel, Marcia, Samuel, Samya, Luiza e Eduarda, pela alegria e pelo qual busco ser um exemplo a ser seguido por eles.

A minha namorada e futura esposa Jéssica, pela sua dedicação, atenção, amor e carinho, por me ajudar nos momentos difíceis e por me fazer feliz.

Aos familiares da minha namorada, por me aceitarem como membro da família e pela atenção.

Ao professor Raimundo Nonato, por fornecer todo o apoio no meu início da graduação e por ser um grande amigo da família.

Ao professor Ronaldo, por ter aberto a porta de seu laboratório, por ter me dado a oportunidade de conhecer todo o universo da Cromatografia, absorção Atômica e de outros assuntos da Química analítica, por me orientar em sala de aula, na vida acadêmica e profissional e pela sua paciência.

Ao professor Murilo, por ter me aceitado como seu orientando, por ter me cobrado um trabalho bem elaborado, pela sua paciência e orientação.

Ao engenheiro Arruda, por ter contribuído com sua experiência na elaboração desse trabalho.

A minha amiga Ariane, por ter me ajudado a iniciar este trabalho, pela sua atenção, pelas suas dicas.

Aos meus amigos Lucas Timbó, João Victor, Rubem, Rosana, Wanessa e a todos do NPL e do grupo GPSA que me deram apoio, orientação e que proporcionaram momentos de descontração no laboratório que me aliviaram da tensão de escrever minha monografia.

Ao bibliotecário Edvander, por me orientar na formatação e na correção estrutural desse trabalho.

E aos meus companheiros de estudo Lucas Amorim, Ana Letícia, Maria Teotônio, Gianwenberg, Ronnie Alexandre, Camila Ellert, Pedro Caucaia, Taynara Matos, Agda, Jamilly, Larissa Silva, Clara, João Victor, Erivelton, Gleicianne, Marcos Portela, Alice, Lidiane, Lucas Fonseca e outros dos cursos de Química Bacharelado, Industrial e Licenciatura.

*“Construí amigos, enfrentei obstáculos,
bati na porta da vida e disse-lhe: não
tenho medo de vivê-la.”*

Augusto Cury

RESUMO

As perdas de energia elétrica chegam a atingir 18% da energia elétrica distribuídas pelos fornecedores. Além de ser causada por roubo de energia, incluem-se também nessa estatística as falhas elétricas durante a transmissão. As falhas elétricas mais constantes são geradas por falhas no funcionamento do transformador de potência que ao ter seu sistema de isolamento danificado, causa perda de energia durante a transformação de potência. Essa falha é minimizada utilizando óleo isolante que possuem aditivos que aumentam o tempo de vida útil do mesmo, proporcionando assim o longo funcionamento do transformador. Neste trabalho foi realizada a determinação da estabilidade oxidativa do óleo mineral isolante NH10 utilizando o método Rancimat modificado colocando a amostra sob condições similares a de um transformador de potência e através desse trabalho verificou-se que o óleo oxida rapidamente com a elevação da temperatura e na presença de fio de cobre. Nesse estudo identificou-se a presença de compostos carboxílicos através da análise de Índice de Acidez Total e de Infravermelho com transformada de Fourier com o óleo oxidado.

Palavras-chave: transformadores de potência, óleo mineral isolante.

ABSTRACT

The loss of electricity reach up to 18% of the electricity distributed by suppliers. In addition to being caused by power theft, are also included in this statistic electrical failure during transmission. The more constant electrical faults are generated by failures in the power transformer operation than to have your damaged insulation system, causes loss of energy during the transformation of power. This failure is minimized by using insulating oil having additives that increase the useful life thereof, thereby providing long operation of the transformer. This work was performed determining the oxidative stability of the insulating oil NH10 using the Rancimat modified by placing the sample method under similar conditions of a power transformer, and through this work it was found that the oil readily oxidizes with increasing temperature and copper wire present. In this study it the presence of carboxylic compounds found that through the analysis of Total Acid Number and Infrared Fourier transform to the oxidized oil.

Keywords: Power transformer, insulating mineral oil.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Esquema de um transformador de potência
- Figura 2 – Tipos de cadeias orgânicos presentes no óleo isolante
- Figura 3 – Reação entre o BHT e o radical livre presentes no óleo isolante
- Figura 4 – Molécula do Irgamet 39
- Figura 5 – Irgamet atuando na proteção do fio de cobre
- Figura 6 – Roteiro de análises do óleo isolante
- Figura 7 – Esquema do equipamento Rancimat
- Figura 8 – Espectrômetro de infravermelho com acessório ATR
- Figura 9 – Modelo do espectro de infravermelho do óleo de amêndoas
- Figura 10 - Sistema antes da titulação (amarelo) e o sistema depois da titulação (verde)
- Figura 11 - Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios E1, E2, E3, E4 e E5 em diferentes temperaturas.
- Figura 12 - Espectros de infravermelho dos ensaios a 110°C
- Figura 13 - Espectros de infravermelho dos ensaios a 120°C
- Figura 14 - Espectros de infravermelho dos ensaios a 140°C

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 - Grafico representativo da estabilidade oxidativa (condutividade vs tempo)
- Gráfico 2 - Curva da estabilidade oxidativa dos ensaios em temperatura de 110°C
- Gráfico 3 - Curva da estabilidade oxidativa dos ensaios em temperatura de 120°C
- Gráfico 4 - Curva da estabilidade oxidativa dos ensaios em temperatura de 140°C
- Gráfico 5 - Resultados dos índices de acidez dos ensaios a 110°C
- Gráfico 6 - Resultados dos índices de acidez dos ensaios a 120°C
- Gráfico 7 - Resultados dos índices de acidez dos ensaios a 140°C
- Gráfico 8 - Espectro de infravermelho da amostra de óleo não oxidada

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Roteiro de preparo de amostras para o Rancimat
- Tabela 2 - Especificações físico-químicas do óleo mineral isolante
- Tabela 3 - Resultados da caracterização físico-química do óleo mineral isolante
- Tabela 4 - Tempos de indução dos ensaios á 110°C
- Tabela 5 - Tempos de indução dos ensaios á 120°C
- Tabela 6 - Tempos de indução dos ensaios á 140°C
- Tabela 7 - Resumo dos tempos de indução de todos os resultados
- Tabela 8 - Área integrada da banda em 1713 cm⁻¹ para os ensaios em 110°C
- Tabela 9 - Área integrada da banda em 1713 cm⁻¹ para os ensaios em 120°C
- Tabela 10 - Área integrada da banda em 1713 cm⁻¹ para os ensaios em 140°C

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

μS	Microsiemens
ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
ANP	Agência nacional de petróleo, gás natural e biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana para Testes e Materiais)
ATR	Attenuated Total Reflectance (Reflectância Total Atenuada)
BHA	Butil Hidroxianisol
BHT	Benzil-hidroxi-tolueno
DBPC	2,6-di-terc-butil-p-cresol
EDTA	Ácido Etilenodiamino Tetra Acético
<i>Et al.</i>	Expressão latina que quer dizer “e outros”
FTIR	<i>Fourier transform Infrared Spectroscopy</i> (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)
g	Gramas
IAT	Índice de acidez total
L	Litro
mL	Mililitro
NBR	Norma brasileira registrada
NH	Naftênico hydrogenado
NPL	Núcleo de pesquisa em lubrificantes
OMI	Óleo Mineral Isolante
TPHQ	Terc-Butilohidroquinona
TTA	Tolutriazol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Objetivos.....	15
1.1.1	Objetivos gerais.....	15
1.1.2	Objetivos específicos.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	16
2.1	Transformadores de potência.....	16
2.2	Óleo Mineral Isolante.....	17
2.2	Antioxidantes.....	19
2.4	Passivadores de metais.....	21
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1	Materiais.....	22
3.2	Caracterização do óleo Mineral Isolante.....	25
3.3	Método de Avaliação da estabilidade oxidativa no Rancimat	26
3.4	Procedimento no Rancimat.....	27
3.5	Avaliações com os ensaios oxidados.....	29
3.5.1	Avaliação no Infravermelho com Transformada de Fourier...	29
3.5.2	Avaliação do índice de acidez total.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5	CONCLUSÃO.....	52
	REFERÊNCIAS.....	

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, até dezembro de 2015, cerca de 80% do número total de consumidores de energia elétrica são as residências domésticas. Para que chegue ao seu destino final, a energia elétrica é transmitida das usinas de produção de energia através de cabos de alta tensão até as subestações de distribuição de energia. Ao chegar às subestações, a energia elétrica passa por uma conversão de potência e para que essa conversão ocorra, existem nas subestações, os transformadores de potência.

Segundo a ABRADDEE, Associação Brasileira de Distribuidores de Energia Elétrica, as perdas de energia elétrica durante a transmissão chegam a atingir 18%. Parte dessa perda de energia elétrica é causada por fatores técnicos principalmente pelo efeito joule e na transformação de potência, devido a falhas nos transformadores.

Muito dos transformadores de potência existentes são preenchidos com óleo mineral isolante (OMI) refinado a partir do petróleo com a finalidade de refrigerar e isolar todo o seu sistema interno de possíveis falhas elétricas. Espera-se que uma unidade de transformador de potência funcione de forma confiável por muitos anos. Para que isso seja possível, há exigência do bom funcionamento de suas estruturas de isolamento e indução.

A qualidade do OMI foi estudada e examinada, ao longo de décadas, de forma a atender aos requisitos do funcionamento dos transformadores. Nesses estudos descobriu-se que a oxidação dos óleos minerais é um dos grandes fatores que impedem o bom funcionamento dos transformadores. Desses estudos realizados estudou-se que substâncias adicionadas ao OMI, chamadas de aditivos antioxidantes e passivadores de metais, minimizam o processo de oxidação do óleo (NETO *et al*, 2004).

Para observarmos o comportamento da oxidação do OMI, ensaios de viscosidade, densidade, Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), índice de acidez total (IAT), a estabilidade oxidativa usando a metodologia Rancimat modificada para acelerar a oxidação do óleo serão utilizados, comparando as suas características químicas e físicas antes e depois da oxidação.

Será observado também o comportamento do OMI na ausência ou na presença desses aditivos, bem como a presença e a ausência de um catalisador metálico.

Os resultados obtidos a partir desses estudos podem ser de grande importância para o desenvolvimento do refino de óleos minerais e a aditivação de antioxidantes e/ou apassivadores de metais de modo a ter um produto que atenda a essas necessidades.

Este trabalho apresenta uma visão geral da metodologia Rancimat, da composição do óleo Mineral isolante, dos aditivos utilizados, dos ensaios de viscosidade, IAT e FTIR.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos gerais

Estudar a aplicação do método rancimat modificado para a determinação da estabilidade oxidativa do óleo isolante.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o óleo mineral isolante visando o estudo prévio da amostra
- Avaliar se o método Rancimat Biodiesel possibilita o estudo da estabilidade oxidativa do Óleo Mineral Isolante
- Analisar o efeito da concentração de antioxidante no óleo isolante
- Avaliar as amostras oxidadas visando à comparação com a amostra de óleo mineral
- Avaliar o efeito da temperatura no método
- Observar o efeito da presença de catalisador na oxidação do óleo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

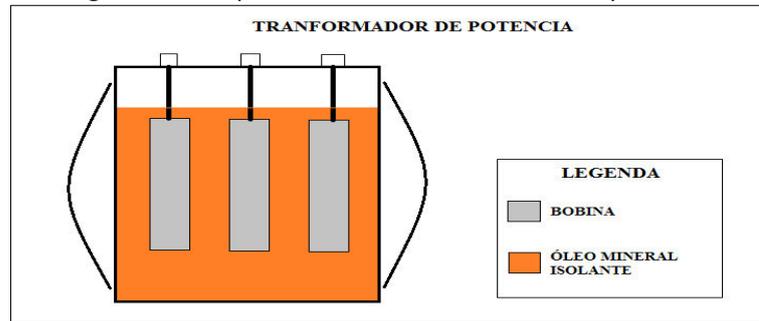
2.1 Transformadores de Potência

O uso de energia elétrica é necessário para manter atividades cotidianas em indústrias, residências, hospitais, escolas e etc.. Com o passar do tempo, o crescimento populacional e o desenvolvimento de novas tecnologias exigem um aumento do consumo de energia elétrica e como isso, há uma necessidade de aumentar linhas de transmissão de energia para atender essa demanda. Para que as indústrias, residências, hospitais, escolas e etc. recebam a tensão de energia necessária, concessionárias de energia elétrica utiliza transformadores de potência que realizam essa função. Indústrias de grande porte possuem subestações de energia para transformar, armazenar energia para suprir suas necessidades.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT), um transformador é definido como um equipamento elétrico estático que, por indução eletromagnética, transforma tensão e corrente alternadas entre dois ou mais enrolamentos, sem mudança de frequência.

Transformadores de potência são equipamentos de alto custo e de grande importância para sistemas elétricos de potência. Eles transferem energia elétrica de um circuito para outro, mantendo a mesma frequência e, normalmente, variando os valores de corrente e de tensão. De um modo geral, a função de um transformador é de reduzir as perdas em transmissão por redução da corrente requerida para transmitir uma determinada potência elétrica (NINÃS, 2004). Estas transferências são acompanhadas de perdas de energia devido à construção do transformador, do seu regime de funcionamento e da sua manutenção (ARAÚJO; SANTOS, 2004).

Em transformadores elétricos (figura 1), além de conter em sua composição estrutural fio de cobre e papel Kraft que compõem a bobina, conexões e mancais de transmissão, ele possui uma parte principal que contém um óleo mineral isolante (OMI) com funções de isolamento elétrico e de refrigeração. Durante o funcionamento dos transformadores de potência vários processos de desgaste e de envelhecimento ocorrem no sistema de isolamento.

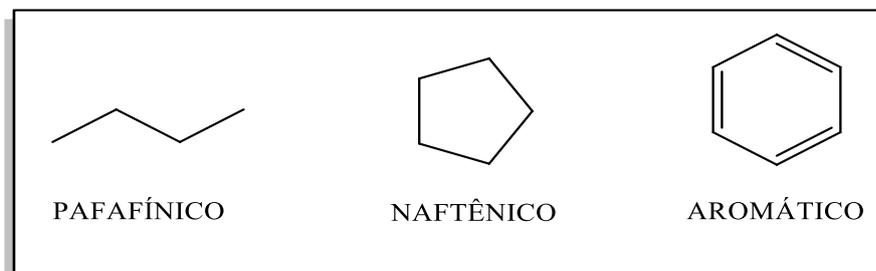
Figura 1 – Esquema de um transformador de potência.

Fonte: Autor.

O grande problema do óleo mineral isolante está na sua estabilidade à oxidação, pois em contato com o Cobre e na presença de Oxigênio, ele tende a oxidar, gerando compostos que alteram a sua composição química e física, induzindo na perda da sua capacidade de isolante térmico danificando a estrutura e o funcionamento do transformador.

2.2 Óleos Minerais Isolantes (OMI)

As estruturas de base de um óleo mineral isolante (OMI) são hidrocarbonetos do tipo parafínicos, naftênicos, aromáticos e poliaromáticos. As parafinas são hidrocarbonetos saturados com estruturas que podem ser lineares ou ramificados. Os naftênicos são hidrocarbonetos saturados com estruturas cíclicas (fechadas). Os aromáticos são hidrocarbonetos insaturados, em que a cadeia cíclica é anel com alternância de ligações duplas. Os poliaromáticos são hidrocarbonetos compostos por vários anéis aromáticos (NINAS, 2001).

Figura 2 – tipos de cadeias.

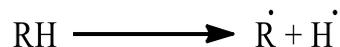
Fonte: autor (Prog ChemDraw).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) classifica os Óleos Minerais Isolantes (OMI) em dois tipos: O tipo A, de base naftênica, e tipo B, de base parafínica e ambos podem ser utilizados em transformadores e equipamentos de manobra em qualquer classe de tensão. Os OMI de base naftênica possuem em sua composição, além de outros tipos de hidrocarbonetos, a predominância de hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada e os de base parafínica possuem a predominância de hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta.

Hidrocarbonetos insaturados como as olefinas e os Alcinos, contendo ligações duplas e triplas respectivamente, são indesejados na composição dos OMI, pois a insaturação da cadeia favorece as reações de oxidação. As olefinas e os Alcinos são eliminados nos processos de refino do óleo.

O principal requisito do óleo em um transformador é que ele deve atuar como um retentor de calor, para garantir que a temperatura do transformador não exceda os limites aceitáveis. Mas os OMI estão sujeitos a sofrerem oxidação devido ao aquecimento que o transformador sofre durante seu funcionamento, à presença de metais do equipamento e do oxigênio dissolvido no ar atmosférico. Esses fatores alteram a composição química dos OMI gerando compostos orgânicos voláteis indesejáveis que impedem a capacidade de isolante do OMI e conseqüentemente danifica o funcionamento do transformador (SPEIGH, 2002).

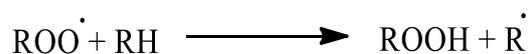
O aquecimento do OMI gera radical que, devido a sua instabilidade ataca outras moléculas de hidrocarboneto do óleo.



O oxigênio do ambiente atmosférico, quando esta absorvida no óleo, é atacado por um desses radicais formando peróxidos.

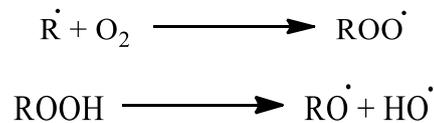


O radical peróxido pode reagir com outra molécula do óleo e gerar novos radicais da molécula de óleo e compostos contendo grupos carboxílicos.



Os novos radicais poderão reagir com a molécula de oxigênio gerando novos radicais peróxidos e os compostos contendo grupos carboxílicos poderão se

converter em radicais que formarão compostos como, álcoois, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos.



Os danos químicos sofridos pelo OMI também alteram as suas propriedades físicas como a viscosidade, a cor e a estabilidade térmica. Para o bom funcionamento do OMI, o mesmo deve ter uma boa capacidade de isolamento, de refrigeração, além dessas funções, deve possuir uma baixa viscosidade, baixa reatividade química e boa estabilidade térmica.

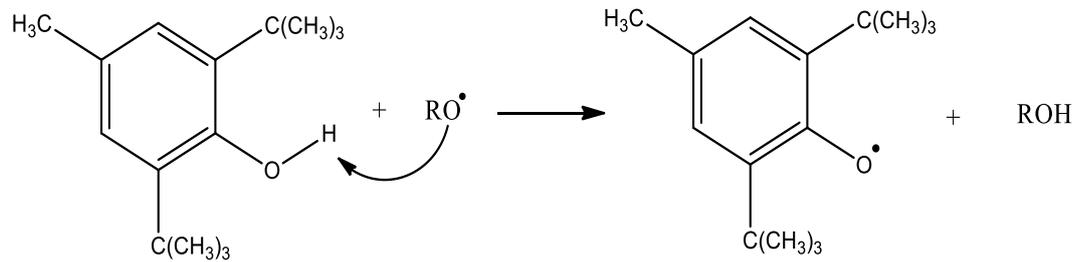
2.3 Antioxidantes

Os OMI, quando refinados, possuem em sua composição pequenas quantidades de compostos químicos capazes de agir como inibidores de oxidação. Mas esses inibidores naturais do óleo retardam a oxidação até o momento em que o OMI começa a ser usado (GRAY, 2008).

Uma das maneiras de evitar a oxidação do OMI é adicionando um inibidor à composição do OMI que irá interromper e terminar o processo de oxidação causado pelos radicais livres. Esses inibidores dos processos de oxidação usados em OMI são os antioxidantes e segundo Bailey *et al.* 1996, os antioxidantes podem ser classificados em antioxidantes primários, antioxidantes sinergistas, antioxidantes removedores de oxigênio, antioxidantes, antioxidantes biológicos, agentes quelantes e antioxidantes mistos.

Os antioxidantes primários são compostos químicos com uma estrutura fenólica capaz de inibir ou minimizar a oxidação do óleo por meio da doação do átomo de hidrogênio para os radicais livres aumentando a sua estabilidade a oxidação. Após a doação do átomo de hidrogênio, os antioxidantes primários se transformam em um radical inerte. Exemplos dessa classe de antioxidantes são o BHA (Butil Hidroxianisol), BHT (Hidroxitolueno Butilado), TPHQ (Terc-Butilohidroquinona) e os tocoferóis.

Figura 3 – Reação entre o BHT e o radical livre presente no óleo isolante.



Fonte: Autor (Prog ChemDraw)

Como foi observado na figura 3, o exemplo da molécula de BHT (Hidroxitolueno Butilado) um antioxidante utilizado no estudo. O BHT é um composto cristalino branco, também, conhecido quimicamente como DBPC (2,6-di-terc-butil-p-cresol) e possui a fórmula empírica $C_{15}H_{24}O$.

No entanto, à medida que o OMI é exposto a degradação oxidativa, os antioxidantes reagirão inibindo esse processo e serão consumidos. Quando todo o antioxidante presente no OMI estiver consumido, o processo de oxidação terá uma taxa muito elevada. Para isso, será necessário determinar a quantidade exata de antioxidante para que se tenha um OMI com vida útil bem longa.

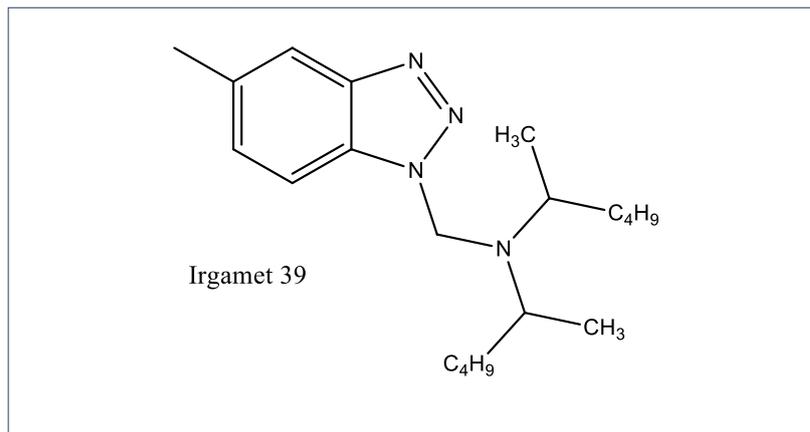
Os antioxidantes sinergistas são aqueles compostos com pouca ou nenhuma atividade antioxidante, mas que aumentam a atividade do antioxidante primário quando combinado adequadamente. Os antioxidantes removedores de oxigênio são aqueles que removem o oxigênio do meio reacional, como por exemplo, o ácido ascórbico. Os antioxidantes biológicos são aqueles que removem o oxigênio ou compostos reativos dos sistemas alimentícios, como por exemplos as enzimas. Os agentes quelantes são aqueles que complexam os metais que catalisam a reação de oxidação, como por exemplo, o EDTA (Ácido Etilenodiamino Tetra Acético). Os antioxidantes mistos são todos aqueles compostos de plantas e animais, como por exemplo, os flavonoides, os derivados de ácidos cerâmicos e as proteínas hidrolisadas.

2.4 Passivadores de metais

A passivação do metal é recomendada para impedir a corrosão dos condutores de cobre que estão em transformadores de potência. O funcionamento de um apassivador é a formação de uma camada não permeável na superfície metálica impedindo a continuação da corrosão do metal (CHAMBERLAIN, 1996). Foram sugeridos em transformadores, inicialmente, na década de 60 por J.J. Melchior e I.W. Mills., após escrever um artigo na qual eles necessitavam de um desativador de metal (apassivador) para reduzir o efeito catalítico do cobre, a quantidade de íons de cobre no óleo e conseqüentemente oxidar o óleo (LEWAND, 2006).

Os apassivadores são compostos por dois tipos de básicos, os compostos a base de enxofre e os compostos a base de nitrogênio. No caso do apassivador utilizado neste estudo é o Irgamet 39 (N,N-bis 2-etilhexil-4-metil-1h-benzotriazol-1-metanamina), figura 5. Esse apassivador a base de nitrogênio, é um derivado do TTA (Tolutriazol)(LEWAND, 2006). A escolha do Irgamet como o apassivador de metal desse estudo foi devido ao seu uso comum nos transformadores de potência.

Figura 4 – Molécula do Irgamet 39

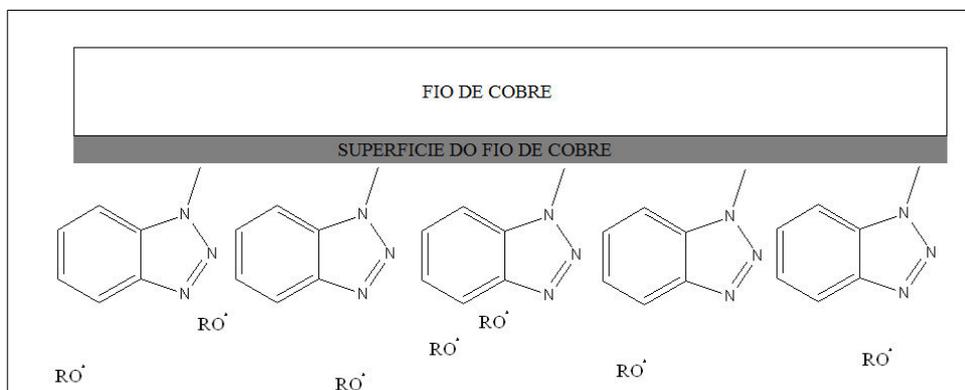


Fonte: Autor (Prog ChemDraw)

A figura 4 mostra a molécula do apassivador Irgamet 39 com fórmula empírica $C_{20}H_{31}N_4$.

Na figura 5 o apassivador Irgamet 39 adere à superfície do fio de cobre através dos elétrons livres do átomo de nitrogênio, constituente do Irgamet, impedindo o ataque dos radicais livres gerados pelo óleo isolante.

Figura 5 – Irgamet atuando na proteção do fio de cobre



Fonte: Autor (prog ChemDraw)

3 MATEIRAIS E MÉTODOS

As características físico-químicas (densidade, viscosidade e ponto de fluidez) do óleo isolante foram analisadas antes de iniciar os ensaios da estabilidade oxidativa. Depois foram realizados ensaios de estabilidade oxidativa com a amostra de óleo com ou sem a adição de antioxidante, apassivador e catalisador. Em seguida foram realizadas, com o óleo oxidado, as análises no espectrômetro, no infravermelho (FTIR) e de índice de acidez total (IAT).

3.1 Materiais

Para este estudo foram utilizados o óleo mineral isolante, antioxidante, um apassivador e um rolo de fio de cobre que serão listados abaixo:

- Óleo Mineral Isolante;
- Antioxidante BHT (DBPC);
- Apassivador Irgamet 39;
- Fio de cobre esmaltado;

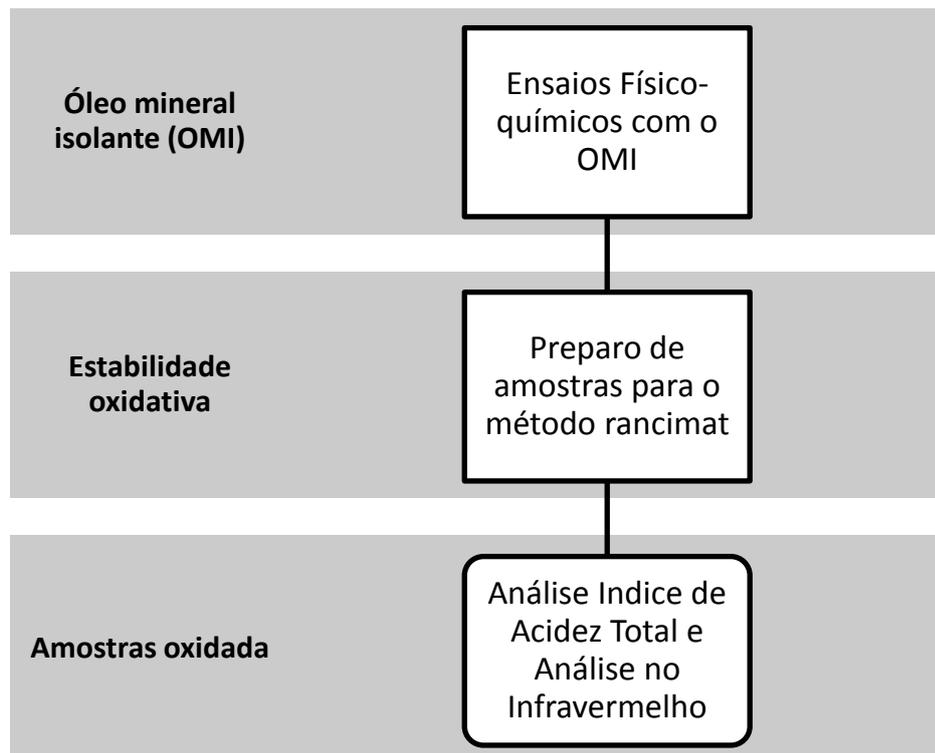
- Equipamento Rancimat 893 Metrohm biodiesel.

O óleo mineral isolante naftênico hidrogenado foi obtido na Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor), localizada em Fortaleza-CE, uma das refinarias pertencentes à Petrobras S/A. Um litro de amostra de óleo mineral foi coletado e armazenado em um frasco de vidro âmbar de um litro para evitar contato com a luz e mantido a temperatura ambiente.

O antioxidante, o apassivador e o fio de cobre foram adquiridos no Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL), localizado no Bloco 1010, da Universidade Federal do Ceará (UFC), em Fortaleza.

Na figura 6 é apresentado o plano de análises realizadas com o OMI.

Figura 6 – Roteiro de análises do OMI.



Fonte: Autor

Com esses materiais a disposição, foi elaborado um roteiro de preparo de amostras para o método Rancimat, a partir da amostra de OMI na qual será mostrada na tabela 1. Os ensaios são realizados em três temperaturas diferentes

(110°C, 120°C e 140). Cada ensaio tem uma massa total de cinco g e em cada uma possui um antioxidante (BHT) e um apassivador (Irgamet 39). Além disso, cada ensaio é preparado com uma concentração diferente de antioxidante e de apassivador.

Os ensaios chamados de “E1” são aqueles em que o sistema reacional possui a amostra de óleo isolante, sem a presença de catalisador, nem BHT e nem Irgamet. Os ensaios chamados de “E2” são aqueles em que possui a amostra de óleo isolante, com a presença de catalisador, mas com a ausência de BHT e Irgamet. Os ensaios chamados de “E3” são aquele em que possui o óleo mineral, o catalisador, 200 ppm de BHT e 8 ppm de Irgamet. Os ensaios chamados de “E4” são aqueles em que possui o óleo mineral, o catalisador, 500 ppm de BHT e 8 ppm de Irgamet. Os ensaios chamados de “E5” são aquele em que possui o óleo mineral, o catalisador, 800 ppm de BHT e 8 ppm de Irgamet.

Tabela 1 – Roteiro de preparo da composição dos ensaios para o Rancimat.

Temperatura	Nome do ensaio	Presença de catalisador	Concentração de BHT (ppm)	Concentração de Irgamet (ppm)
110°C	E1	Não	0	0
	E2	Sim	0	0
	E3	Sim	200	8
	E4	Sim	500	8
	E5	Sim	800	8
120°C	E1	Não	0	0
	E2	Sim	0	0
	E3	Sim	200	8
	E4	Sim	500	8
	E5	Sim	800	8
140°C	E1	Não	0	0
	E2	Sim	0	0
	E3	Sim	200	8
	E4	Sim	500	8
	E5	Sim	800	8

Fonte: Autor.

Os ensaios E1 são usados como um modelo base para os ensaios E2, E3, E4 e E5, para cada uma das temperaturas. Nos ensaios E2, E3, E4 e E5, são usados 10 cm de fio de cobre como um catalisador do processo de oxidação. O fio de cobre não entra na medida da massa total da amostra e esse tamanho foi

escolhido como padrão, pois na forma de espira, o fio de cobre fica totalmente submerso no sistema.

3.2 Caracterização do Óleo Mineral Isolante

Antes de preparar a amostra para os ensaios no Rancimat, foram realizados os ensaios de caracterização físico-química da amostra de OMI. Segundo a ANP, os limites estabelecidos para a Densidade, Viscosidade e ponto de fluidez, estão listados na tabela 2.

A densidade é um importante indicador de qualidade para os óleos minerais isolantes e de acordo com a norma NBR 7148, mediu-se a densidade da amostra a 20°C.

Tabela 2 – Especificações físico-químicas para o óleo mineral isolante naftênico.

Densidade (g/cm ³) 20°C	Viscosidade Cinemática máxima (mm ² /s)			Ponto de Fluidez máxima
	20°C	40°C	100°C	
0,8610 – 0,9000	25,0	12,0	3,0	-39,0°C

Fonte: Autor (adaptado da ANP)

A análise de viscosidade é uma medida que determina resistência oferecida pelo óleo ao escoamento. A densidade e a viscosidade da amostra de óleo foram realizadas usando o equipamento Stabinger Viscometer - SVM 3000 Anton Paar.

Primeiro, a amostra de óleo foi injetada no equipamento até que não houvesse a presença de bolhas em seu tubo de plástico. Depois o equipamento foi progdo para medir a densidade a 20°C. Terminado a medida da densidade, programou-se o equipamento para medir a viscosidade do óleo a 20°C, 40°C e a 100°C de acordo com a norma NBR 10441.

A análise do ponto de fluidez é importante para verificar a temperatura na qual o OMI flui quando sujeita ao resfriamento sob as condições determinadas pelo teste. O teste avalia o desempenho das condições de uso em que o OMI é submetido a baixas temperaturas. A análise do ponto de fluidez foi realizada usando o equipamento CPP 5G da ISL de acordo com a norma NBR 11349.

Para a análise do ponto de fluidez, colocou-se a amostra de óleo no recipiente do próprio CPP 5G até a marca já padronizada. Depois colocou-se o recipiente com o óleo no equipamento e fechou-se com a tampa do equipamento. Programou-se o equipamento para realizar a análise de ponto de fluidez.

3.3 Método modificado de avaliação da estabilidade oxidativa no Rancimat

A estabilidade oxidativa de óleos isolantes é determinada pela norma ASTM D2440 na qual mede a resistência do óleo a oxidação sob condições de envelhecimento acelerado. A estabilidade à oxidação é medida pela tendência dos óleos a forma de lamas e de produtos ácidos durante a oxidação. Esse método é aplicado a óleos novos, tanto inibido como o não inibido, na qual a amostra é oxidada a uma temperatura de 110°C na presença de um catalisador de cobre, fazendo borbulhar oxigênio por 164h.

De acordo com essa norma, não há correspondência comprovada entre o desempenho do óleo neste teste e em serviço, mas esse teste pode ser usado como um teste de controle para avaliação de inibidores e da consistência da estabilidade à oxidação do óleo.

Para a avaliação da estabilidade oxidativa dos ensaios, foi utilizado o equipamento Rancimat modelo 893 Professional Biodiesel (METROHM Pensalab, Swiss made) que determina a estabilidade oxidativa de biodiesel e misturas de biodiesel aplicando a amostra uma temperatura constante e um fluxo de ar constante. Nesse equipamento, será medida a estabilidade oxidativa dos ensaios analisando a temperatura, a presença e a ausência de catalisador, a presença de apassivador de metais e a concentração do antioxidante.

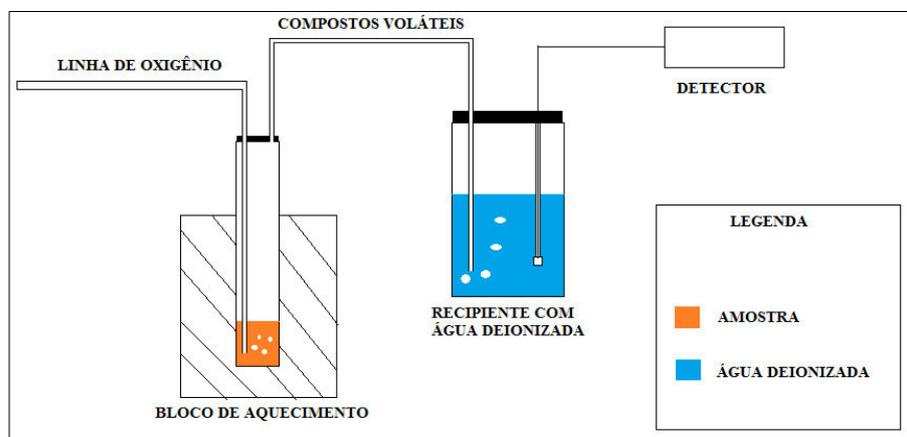
As temperaturas que foram estudadas são a de 110°C (a mesma da norma), 120°C e 140°C. Essas duas últimas temperaturas foram escolhidas, pois se sabe pela literatura que o aumento da temperatura do óleo, aumenta a cinética da reação de oxidação e com isso há uma redução no tempo de indução. Logo, essas modificações na temperatura irão confirmar o que se sabe na literatura e como afetará.

A escolha de uma quantidade total de 5 g para todos os ensaios foi para facilitar na adição de pequenas quantidades de antioxidantes e de apassivadores nos ensaios. E o tamanho de 10 cm de fio de cobre foi escolhido, pois é uma quantidade suficiente para ficar totalmente imerso na amostra, em todos os ensaios.

A amostra (figura 7) é colocada no vaso de reação do equipamento e nesse vaso, um tubo de ar longo é colocado na parte interna alcançando a amostra. Nesse tubo longo é acoplada uma barreira de espumas. No vaso de vidro para medição da condutividade elétrica, é colocada água deionizada e em seguida é colocada uma tampa que contém uma célula que mede a condutividade da água. Uma mangueira Iso-Versinic é usada para conectar o vaso de reação e o vaso de vidro.

O tubo de ar longo injeta o gás oxigênio, com uma vazão de 10L por horas diretamente na amostra. O oxigênio, ao entrar em contato com a amostra de OMI, gera compostos voláteis que são conduzidos através da mangueira Iso-Versinic para o vaso contendo água deionizada.

Figura 7 – Esquema do equipamento Rancimat



Fonte: Autor.

A água deionizada é a água livre de compostos orgânicos e de cargas iônicas inorgânicas possuindo uma condutividade muito próxima de 0 μS . Os compostos voláteis quando se dissolvem na água deionizada, geram cargas que modificam a condutividade elétrica da água deionizada.

3.4 Preparo dos ensaios para o Rancimat

Uma solução A, de 1000 ppm de Irgamet em óleo isolante, foi previamente preparada colocando-se 0,01 g de apassivador Irgamet em um béquer e depois adicionando-se 10 g de óleo mineral isolante puro. A solução foi bastante agitada para ter a certeza de uma boa homogeneização.

Uma solução B, de 1000 ppm de BHT em óleo isolante, foi previamente preparada colocando-se 0,2 g de BHT em um béquer e depois adicionando-se 200 g de óleo isolante puro. Essa solução teve que ser levada ao agitador magnético devido ao fato de o BHT não dissolver facilmente no óleo isolante.

Para os ensaios realizados com catalisador, foi adicionado 10 cm de fio de cobre, previamente descascado, enrolados na forma de espiras, lavados com água destilada, depois com Hexano e em seguida secados na mufla a 120°C.

Cada ensaio realizado nesse estudo teve uma massa total de 5,0 g. Essa massa foi escolhida para que tivesse um volume suficiente para cobrir o catalisador. Após o preparo dessas soluções, foram elaborados alguns cálculos para realizar as diluições das soluções para que os ensaios possuam as concentrações desejadas.

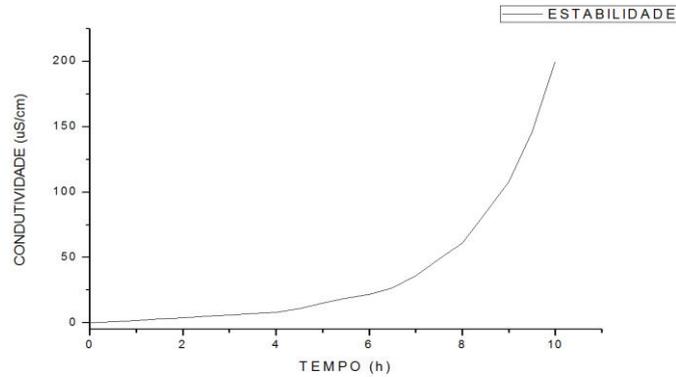
Para os ensaios brancos e não inibido, mediu-se apenas os 5,0 g de amostra de óleo isolante. Para os ensaios E3, E4 e E5 são necessários colocar no vaso de reação 0,04 g de solução A; para ensaios E3 é necessário adicionar 1,0 g de solução B; para os ensaios E4 é necessário adicionar 2,5 g de solução B e para ensaios E5 é necessário adicionar 4,0 g de solução B. Dependendo da concentração do ensaio, adicionou-se um volume de amostra de óleo isolante de forma a completar os 5,0 g dos ensaios.

O vaso de reação com a amostra preparada e o fio de cobre é fechado com sua tampa contendo o tubo de ar longo. Depois conectou-se uma mangueira para inserir o oxigênio, em seguida o sistema é conectado a mangueira Iso-Versinic que conduz os compostos voláteis para o vaso de vidro para medida de estabilidade contendo 80 mL de água deionizada e fechada com sua tampa contendo a célula de condutividade elétrica. Após esses procedimentos, acionou-se o equipamento dando início a medida da estabilidade oxidativa clicando START no software STABNET.

No software STABNET é mostrada um gráfico que relaciona o tempo em horas e a condutividade elétrica em μS . Quando a amostra analisada atinge 200 μS

ou 164 horas, a célula da respectiva amostra para de aquecer e é interrompido o gás oxigênio.

Gráfico 1 – Gráfico representativo (condutividade vs tempo)



Fonte: Autor (Origin 8)

O gráfico 1 mostra o gráfico representativo do STABNET, na qual tem um ponto de inflexão em 6,5 horas, indicando que nesse tempo a amostra começa a oxidar. Esse rápido aumento da condutividade após o ponto de inflexão é causado pelos compostos orgânicos voláteis que ao se dissolverem na água, sofrem uma dissociação, formando íons. Esses compostos orgânicos voláteis são, em geral, os peróxidos, ácidos carboxílicos e os ésteres.

Quando o ensaio atinge um dos critérios estabelecidos pelo método, as amostras oxidadas são armazenadas em um frasco âmbar de 20 mL ou em um frasco transparente de 20 mL e estocada em uma caixa para impedir a influência da luz, para posteriores análises no FTIR e IAT.

3.5 Avaliações com os ensaios oxidados

Os parâmetros de avaliação dos ensaios de óleo oxidado foram o infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e o índice de acidez total (IAT).

3.5.1 Avaliação no Infravermelho com Transformada de Fourier

O equipamento utilizado para a avaliação do Infravermelho dos ensaios oxidados foi o modelo Nicolet IS5 da Thermo Scientific (figura 8). Os espectros de absorção foram obtidos usando uma pastilha de KBr, resolução de 4 cm^{-1} , na região compreendida entre $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. Nesse equipamento foi adaptado um dispositivo ATR (*Attenuated Total Reflectance*) que permite a leitura de amostras de difícil manuseio.

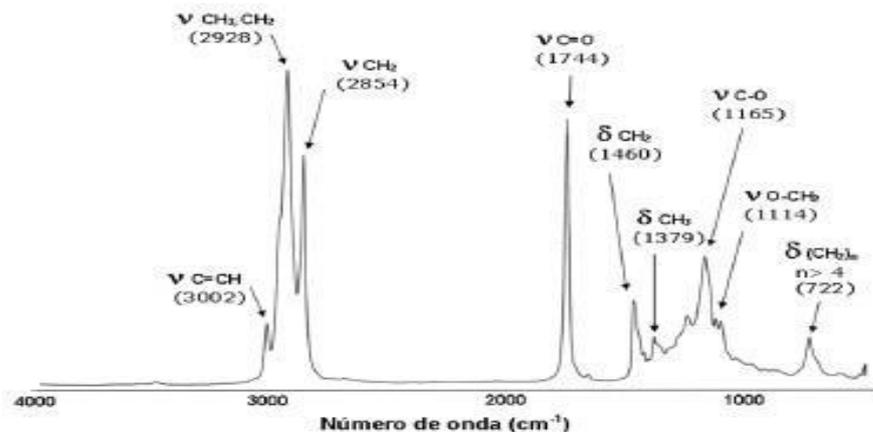
Figura 8 – Espectrômetro de infravermelho com o acessório ATR



Fonte: Autor

Esta técnica detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto que está sendo analisado. A absorção da frequência ou comprimento de onda depende da massa relativa dos átomos, da constante de força de ligação e da geometria da molécula, ou seja, cada grupo químico absorve energia vibracional em determinado valor, independentemente do restante da molécula (SILVERSTEIN, 1997). A figura 9 mostra um exemplo de um espectro de infravermelho com algumas bandas destacadas.

Figura 9 – Modelo de um espectro de infravermelho do óleo de amêndoas



Fonte: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n5/v32n5a44.pdf>

Com isso, a técnica de Infravermelho permite verificar a composição da amostra de óleo antes da oxidação e comparar com a composição dos ensaios oxidados. O procedimento para a análise é colocar uma gota do ensaio (E1, E2, E3, E4 ou E5) na célula de ATR e ativar o software do equipamento para fazer a leitura. Após algum tempo o resultado é calculado.

3.5.2 Avaliação do índice de acidez total

Uma solução alcoólica de KOH 0,1 M foi previamente preparada pesando-se 1,6123 g de pastilhas de KOH (87% de pureza) em um béquer de 100 mL e dissolvendo-as em álcool isopropílico P.A. Para ajudar na dissolução do KOH em álcool isopropílico, foi colocada no béquer uma barra magnética e o sistema foi levado a um agitador magnético. Após a dissolução completo do KOH, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e foi completada para esse volume com álcool isopropílico.

Após o preparo da solução, a mesma foi padronizada com Biftalato de potássio. 0,02 g de Biftalato foram pesados e dissolvidos com 10 mL de água destilada. Para indicar o ponto de equivalência da titulação, foi adicionado duas gotas da solução indicadora fenolftaleína. Em seguida calculou-se o fator de correção da concentração da solução de KOH, que será utilizada na equação 1. A solução de KOH padronizada foi armazenada em um frasco de plástico de 1 litro.

A solução indicadora de α -Naftolbenzeína foi preparada pesando-se 0,04 g do reagente α -Naftolbenzeína (pó vermelho) em um béquer, depois adiciona-se uma pequena quantidade de metanol suficiente para dissolver o reagente. Em seguida, transfira para um balão de 100 mL e complete com metanol P.A. até o menisco.

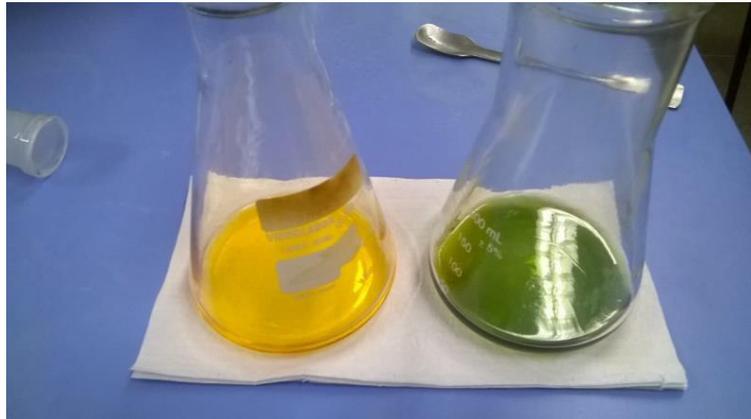
A solução solvente (Tolueno, álcool isopropílico e água) é preparada adicionando em um balão de 1000 mL, 500 mL de Tolueno, em seguida adiciona-se 495 mL de álcool isopropílico e depois 5 mL de água deionizada.

Antes de iniciar a titulação com as amostras de óleo oxidado, é realizada uma titulação com o branco. Coloca-se 25 mL de solução solvente em um erlenmeyer de 250 mL e depois adiciona-se 4 gotas de solução indicadora α -

Naftolbenzeína. Depois titula-se com a solução de KOH 0,1 M. Anota-se o volume de KOH gasto. Esse volume de KOH gasto será o V_B da equação 1.

Para realizar a análise de índice de acidez, 0,1000 g do ensaio de óleo oxidado é pesado em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, o óleo oxidado é dissolvido em 25 mL de solução solvente e depois são adicionadas 4 gotas de solução indicadora α -Naftolbenzeína. A solução terá uma cor amarela devido a solução indicadora.

Figura 10 – Sistema antes da titulação (amarelo) e o sistema depois da titulação (verde)



Fonte: Autor.

A solução descrita acima é titulada com a solução de KOH 0,1 M com auxílio de uma bureta, e quando a solução amarela muda para a cor verde (figura 10) indica que o ponto de equivalência da análise foi encontrado. Anota-se o valor de volume gasto de KOH. Esse valor será o V_A da equação 1.

Para calcular o índice de acidez utiliza-se a equação 1. A unidade do IAT é mg de KOH/g de amostra.

$$\text{IAT} = \frac{(V_A - V_B) \times 56,11 \times \text{fator de correção} \times 0,1}{\text{massa da amostra}} \quad (\text{Equação 1})$$

4 Resultados e discussões

Os resultados da caracterização físico-química do óleo isolante de base naftênica que estão dispostos na tabela 3 indicam que a amostra analisada está dentro dos padrões das normas das quais o regulamento técnico N° 4/2008 da ANP se trata. Com esses resultados obtidos foi permitida a continuidade do estudo.

Tabela 3 – Resultados da caracterização físico-química do óleo mineral isolante naftênico.

	Densidade (g/cm ³) á 20°C	Viscosidade Cinemática do óleo (mm ² /s)			Ponto de Fluidez do óleo
		20°C	40°C	100°C	
Especificado pela ANP	0,0861 – 0,9000	< 25,000	<12,000	< 3,000	> -39,0°C
Resultado obtido da amostra	0,8915	21,824	10,519	2,499	-54,0°C

Fonte: Autor

Os resultados obtidos na estabilidade oxidativa através do método Rancimat modificado foram comparados de acordo com a temperatura e de acordo com a concentração de antioxidantes.

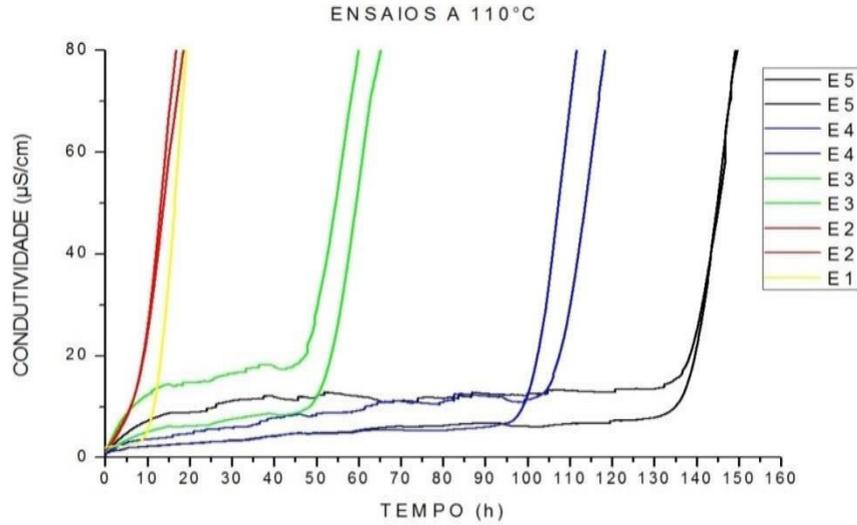
A tabela 4 mostra que nos ensaios realizados em temperatura de 110°C, o tempo de indução para o ensaio E1 foi em torno de 16,8 h, para o ensaio E2, o tempo de indução foi de 8,9 h, para os ensaios E3 o tempo de indução ficou em torno de 50,2 h, para os ensaios E4 o tempo de indução foi em torno de 107h e para os ensaios E5, o tempo de indução foi em torno de 139 h.

Tabela 4 - Tempo de indução dos ensaios á 110°C

Ensaio	Tempo de indução (h)
E1	16,8
E2	8,9
E3	50,2
E4	107,0
E5	139,0

Fonte: Autor

O gráfico 2 mostra o comportamento da estabilidade ao longo dos ensaios na temperatura de 110°C.

Gráfico 2–Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios em temperatura de 110°C

Fonte: Autor.

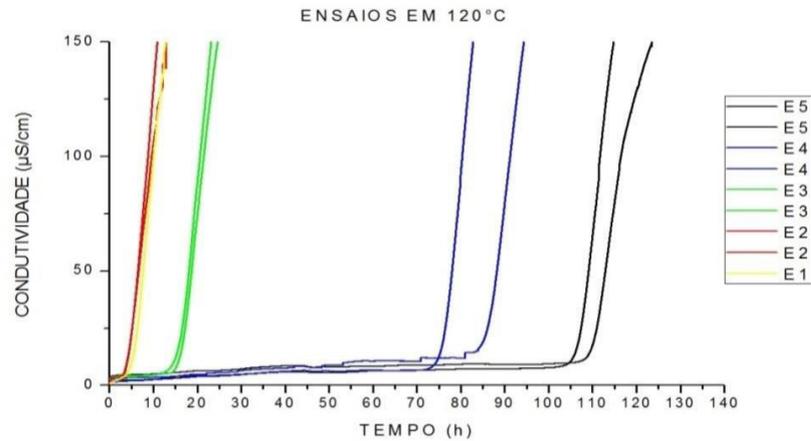
A tabela 5 mostra que nos ensaios realizados na temperatura de 120°C, o tempo de indução médio para o ensaio E1 foi de 5,53 h, para o ensaio E2, o tempo de indução médio foi de 3,1 h, para o ensaio E3, o tempo médio foi de 16,0 h, para os ensaios E4 o tempo médio foi de 81,0 h e para os ensaios E5, o tempo médio foi de 108,7 h.

Tabela 5 - Tempo de indução dos ensaios á 120°C

Ensaio	Tempo de indução (h)
E1	5,5
E2	3,1
E3	16,0
E4	81,0
E5	108,7

Fonte: Autor

O gráfico 3 mostra o comportamento da estabilidade ao longo do ensaio na temperatura de 120°C.

Gráfico 3 - Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios em temperatura de 120°C

Fonte: Autor.

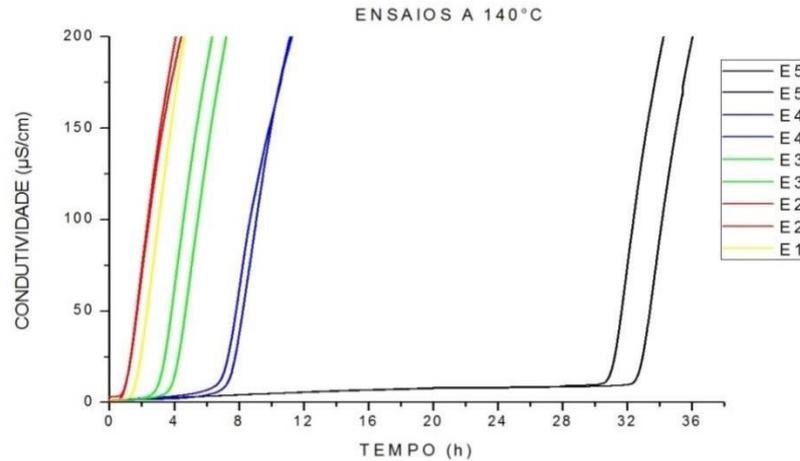
A tabela 6 mostra que nos ensaios realizados na temperatura de 140°C, o tempo de indução médio dos ensaios E1, E2, E3, E4 e E5, são respectivamente, 1,6 h, 0,9h, 3,4 h, 6,3 h e 31,9 h.

Tabela 6 - Tempo de indução dos ensaios á 140°C

Ensaio	Tempo de indução (h)
E1	1,6
E2	0,9
E3	3,4
E4	6,3
E5	31,9

Fonte: Autor

O gráfico 4 mostra o comportamento da estabilidade ao longo do ensaio na temperatura de 140°C.

Gráfico 4 – Curva da estabilidade oxidativa dos ensaios a temperatura de 140°C

Fonte: Autor.

Dentre os resultados obtidos da estabilidade oxidativa em 110°C mostra que o ensaio E2 oxidou em um tempo menor do que o restante dos ensaios. O E2 também oxida rapidamente nas temperaturas de 120°C e 140°C. Essa rápida oxidação do E2 em relação aos outros ensaios, independentemente da temperatura, deve-se ao fato de que no E2 o óleo isolante está em contato com o catalisador e não está dopado com antioxidante nem apassivador de metal. Esse comportamento comprova que o catalisador influencia no tempo de indução da análise.

Outro fator importante a ser discutido é a comparação de um mesmo ensaio em diferentes temperaturas. A figura 11 mostra cinco gráficos, cada um representando um ensaio em diferentes temperaturas. Na figura 11a dos ensaios E1, mostra que quanto aumenta a temperatura do ensaio, reduz o seu tempo de indução, ou seja, quando variamos a temperatura do ensaio de 110°C até 140°C, o tempo de indução reduz de 16 h para 1,6 h. Nas figuras 11b, 11c, 11d e 11e dos ensaios E2, E3, E4 e E5, respectivamente, mostram também que quando aumentamos a temperatura, o tempo de indução fica menor. De fato, esse comportamento era esperado, pois com aumento da temperatura e mantendo a composição do ensaio haverá um aumento cinético da degradação do óleo isolante.

Figura 11 – Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios E1, E2, E3, E4 e E5 em diferentes temperaturas.

Figura 11a - Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios E1

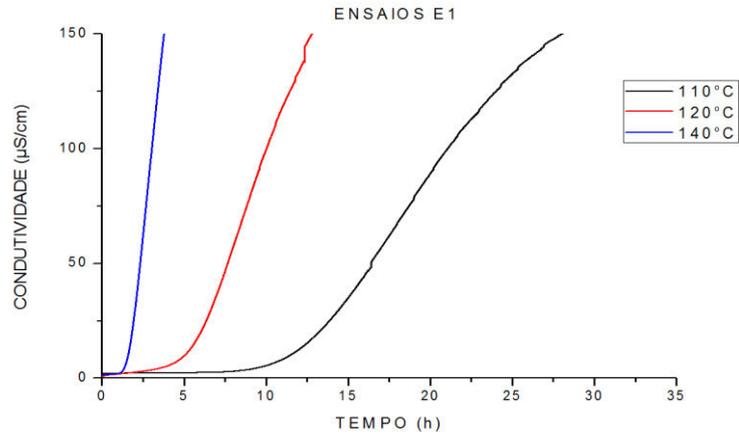


Figura 11b - Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios E2

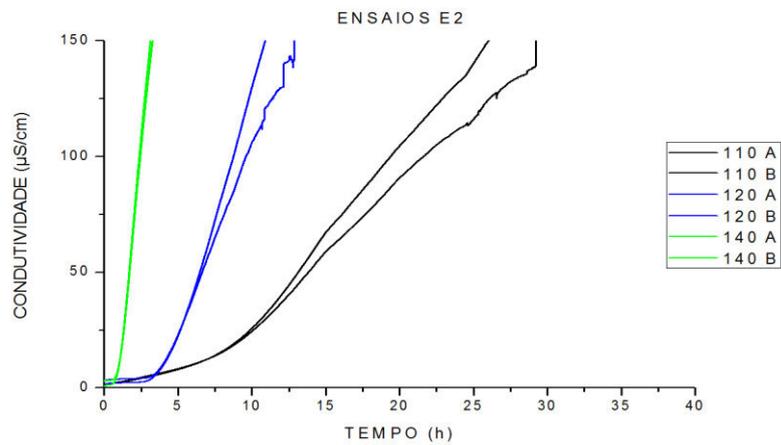


Figura 11c - Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios E3

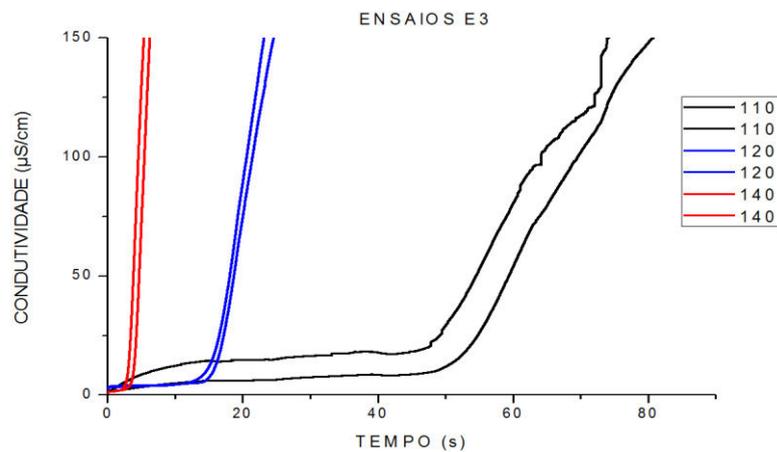


Figura 11d - Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios E4

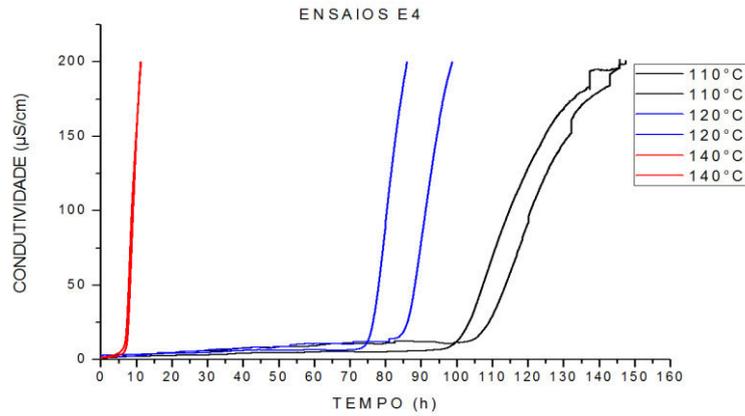
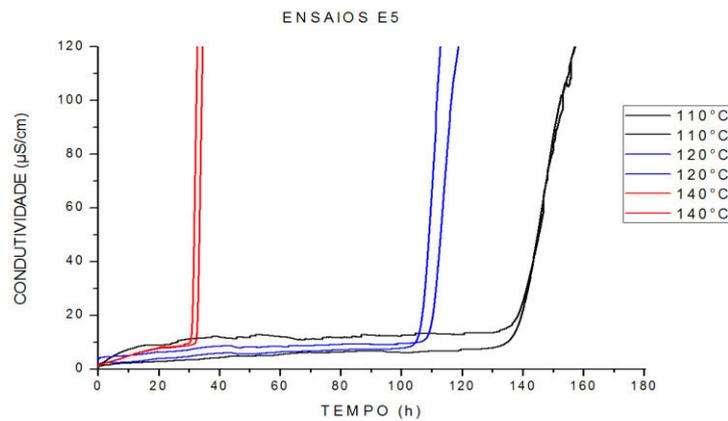


Figura 11e - Curvas da estabilidade oxidativa dos ensaios E5



Fonte: Autor

A tabela 7 mostra, de forma resumida, os resultados dos cinco ensaios nas três temperaturas estudadas.

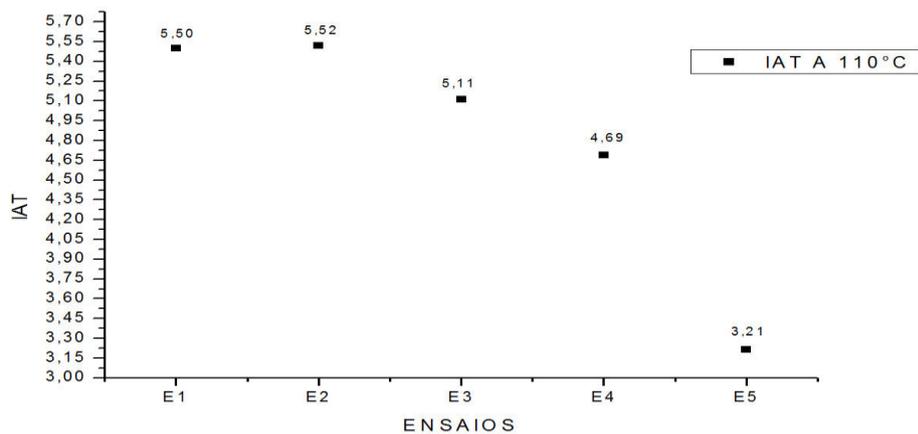
Tabela 7 – Resumo de todos os resultados do tempo de indução

Temperatura	Tempo de Indução (h)				
	E1	E2	E3	E4	E5
110°C	16,8	8,9	50,2	107,0	139,0
120°C	5,5	3,1	16,0	81,0	108,7
140°C	1,6	0,9	3,4	6,3	31,9

Fonte: Autor

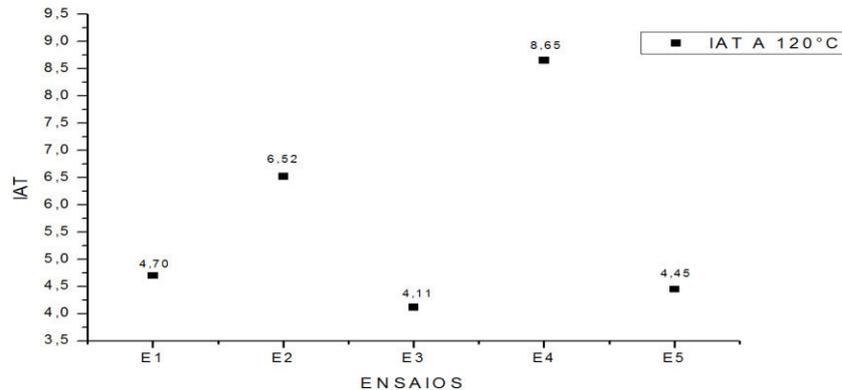
Os Índices de acidez dos ensaios foram obtidos em duplicas e a partir delas foi calculado o valor médio. Para os ensaios á 110°C (gráfico 5), o índice de acidez diminui com o aumento da concentração de antioxidante, pois a presença de antioxidante no óleo faz com que a degradação do óleo seja mais branda e consequentemente tenha uma baixa formação de compostos ácidos. Além da presença do antioxidante, a presença do apassivador inibe que o catalisador induza na formação de compostos ácidos no óleo. É observado também que, para essa temperatura, o índice de acidez do E2 é maior do que o E1. Isso pode ser explicado pelo fato de que no E2 há a presença de catalisador e o E1 não possui, pois, a presença do catalisador fará com que o óleo tenha uma degradação mais violenta e que uma maior quantidade de compostos ácidos seja formada.

Gráfico 5 – Resultados de índice de acidez dos ensaios á 110°C



Fonte: Autor

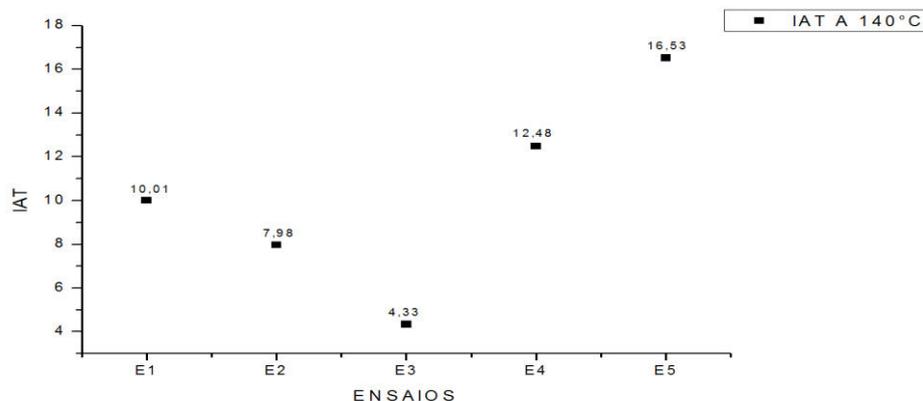
Os índices de acidez nos ensaios a 120°C possui uma série de fatores que somados podem explicar o comportamento do gráfico gerado (gráfico 6).

Gráfico 6 - Resultados de índice de acidez dos ensaios á 120°C

Fonte: Autor

Comparando o índice de acidez de E1 com E2 veremos que a presença do catalisador no óleo faz com que a degradação do óleo no E2 seja maior do que o óleo no E1. O ensaio E3 possui um índice de acidez menor do que em relação aos outros ensaios, pois em relação aos ensaios E1 e E2, o antioxidante e o apassivador contidos no E3 protegem o óleo de uma oxidação rápida. Em relação a E4 e E5, o E3, embora contenha uma concentração de oxidante menor do que E4 e E5 tem o tempo de indução mais baixo, fazendo com que o ensaio passe bem menos tempo recebendo injeção de ar e aquecimento. O índice de acidez do ensaio E4 foi o maior dentre os outros ensaios, pois o tempo de indução de E4 está mais próximo de E5 do que de E3, fator esse que indica que o antioxidante e apassivador protegeram o óleo do ensaio E4 por um bom tempo e quando todas as moléculas de antioxidante e de apassivador acabaram o óleo degradou-se violentamente e conseqüentemente houve maior concentração de compostos ácidos. O ensaio E5 teve um índice de acidez baixo por tem uma concentração de oxidante maior e por ter um tempo de indução próximo ao do E4.

O gráfico 7 mostra os resultados do índice de acidez dos ensaios com óleo a 140°C.

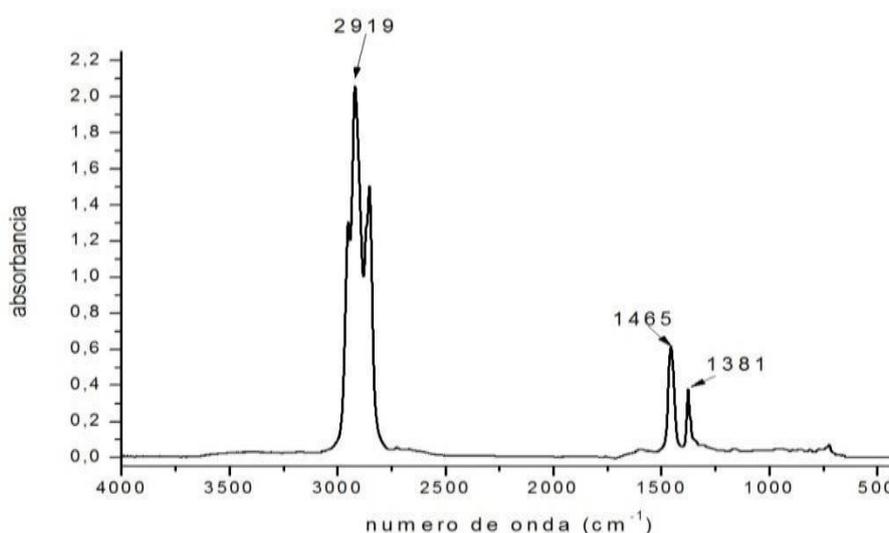
Gráfico 7 - Resultados de índice de acidez dos ensaios á 140°C

Fonte: Autor

Observa-se nesse gráfico que os valores do índice de acidez tiveram um declínio de E1 a E3 e de E3 a E5 o valor do índice de acidez aumentou. Avaliando a curva em declínio, isto é, de E1 a E3, temos que E2, mesmo possuindo catalizador e com a ausência de proteção antioxidante e apassivadora, teve um tempo de indução menor do que os outros ensaios. Mesmo a temperatura do ensaio sendo muito alto, o tempo de permanência do E2 na análise foi baixa, induzindo a amostra a possuir um índice de acidez menor do que E1, que teve um tempo de permanência maior, e maior do que E3, que possui a proteção de antioxidante e apassivador. Avaliando a curva ascendente, isto é, de E3 a E5, temos que esse comportamento é causado pela variação da concentração de antioxidante no ensaio, ou seja, aumentando a concentração de antioxidante, aumenta o tempo de permanência do ensaio na análise e conseqüentemente aumenta o índice de acidez do ensaio.

O gráfico 8 mostra o espectro de infravermelho obtido a partir da análise da amostra de óleo mineral não oxidada.

As bandas entre 3000 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} observado no gráfico indica que a amostra de óleo possui moléculas com estiramento da ligação C – H de carbono sp^3 . A banda em 1456 cm^{-1} indica que a amostra possui moléculas com dobramento C – H de metileno ($-\text{CH}_2-$). A banda em 1376 cm^{-1} indica a presença de dobramento C – H de metila ($-\text{CH}_3$) nas moléculas da amostra. Observa-se também que no espectro da amostra de óleo não oxidada a ausenciada banda em 1713 cm^{-1} , indicando que a amostra não possui moléculas com a ligação C = O (ácidos carboxílicos, esterres, aldeídos e cetonas).

Gráfico 8 – espectro de infravermelho da amostra de óleo isolante não oxidada

Fonte: Autor

De fato, na amostra de óleo não oxidada, existem apenas moléculas de hidrocarbonetos, confirmando a sua composição não possui moléculas com compostos carbonílicos.

A figura 12 mostra os espectros infravermelho dos ensaios oxidados a 110°C. Nota-se nesses espectros o aparecimento de compostos carbonílicos (C=O) devido a a presença da banda em 1713 cm⁻¹. Integrando a área da banda em 1713 cm⁻¹ em cada um dos gráficos (figuras 12a, 12b, 12c, 12d e 12e), encontrou-se que a área em E1 foi de 13,2; a área em E2 foi de 3,3; a área em E3 foi de 9,8; a área em E4 foi de 12,5 e a área em E5 foi de 5,3 (tabela 8).

Tabela 8 – Área integrada da banda em 1713 cm⁻¹ dos ensaios em 110°C

Banda	Área da banda				
	E1	E2	E3	E4	E5
1713 cm⁻¹	13,2	3,3	9,8	12,5	5,3

Fonte: Autor

Comparando E1 com E2, observa-se que a quantidade de compostos carboxílicos formados em E1 é maior do que em E2. Isso se deve pelo fato de E2 ter um tempo de indução menor e por possuir um catalisador que quebra as moléculas de óleo com facilidade gerando radicais. Esses radicais reagem com a molécula de

oxigênio tornando-se compostos voláteis como cetonas e aldeídos que escapam do sistema reacional indo para o recipiente com água deionizada.

No ensaio E1, por não possuir um catalisador, não há uma quebra de moléculas na mesma intensidade que E2, mas o aquecimento da amostra gera radicais pesados que ao entrar em contato com o oxigênio se transformam em compostos carboxílicos que ficam no sistema reacional.

Comparando-se a área da banda 1713 cm^{-1} dos ensaios E3, E4 e E5 nota-se que E4 a maior área, seguido de E3 e depois E5. A baixa quantidade de compostos carboxílicos em E5 é devido à ação protetora do antioxidante em sinergia com o efeito protetor do apassivador. No espectro do E3 (figura 12 c) observam-se, além da banda em 1713 cm^{-1} , as bandas em 1274 cm^{-1} e em 1168 cm^{-1} que indicam a presença de estiramento da ligação C – O que podem ser de cetona, ésteres e ácidos carboxílicos. A presença dessas bandas confirma que o E3 possui uma quantidade de compostos carboxílico maior do que E5. O ensaio E4 possui uma maior quantidade desses compostos em relação ao ensaio E3 devido ao tempo de indução de E4 ser maior do que o de E3. O tempo de indução do E4 favoreceu para que os radicais formados no óleo reagissem uns com os outros gerando compostos carboxílicos de cadeia longa, presos ao ensaio.

Figura 12 – Espectros de infravermelho das amostras dos ensaios à 110°C

Figura 12a – Espectro de infravermelho de E1 a 110°C

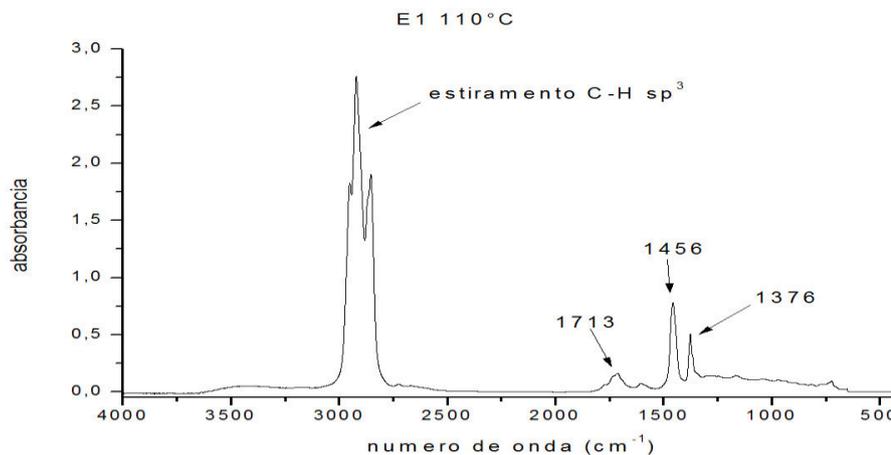


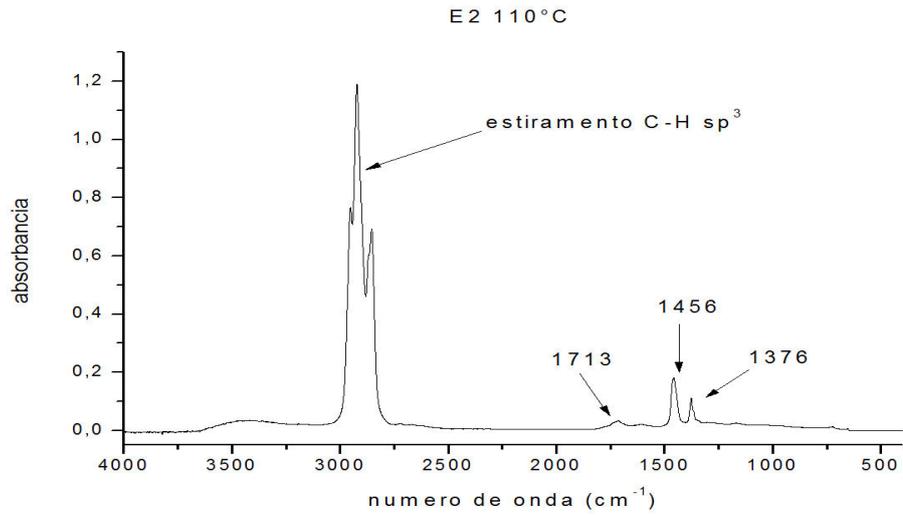
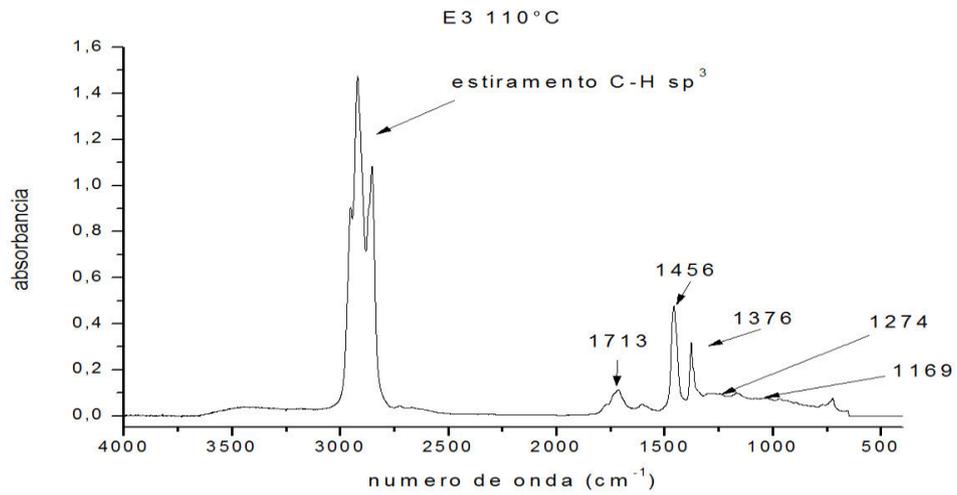
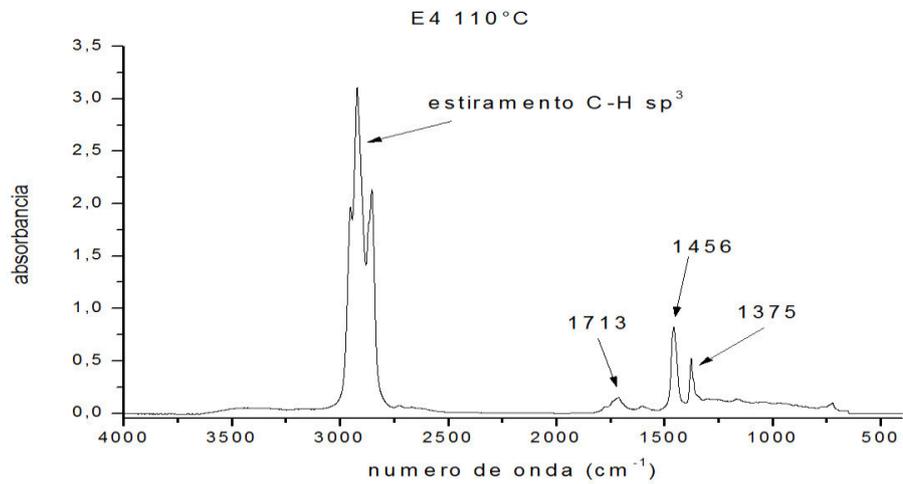
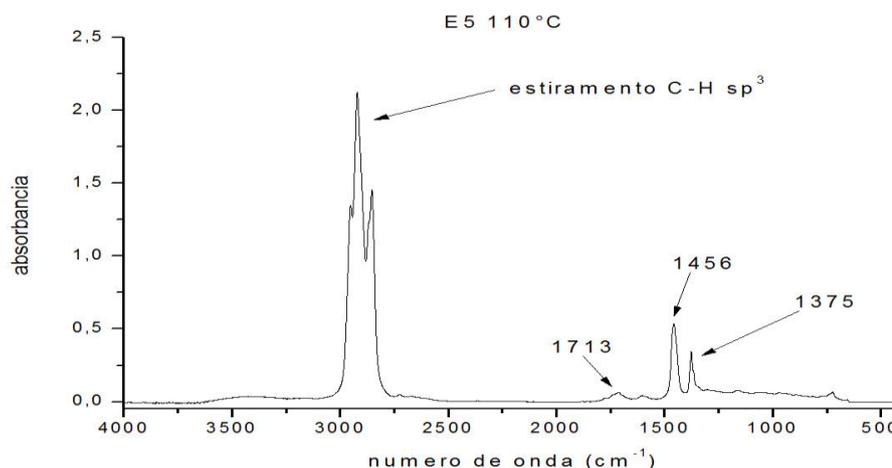
Figura 12b – Espectro de infravermelho de E2 a 110°C**Figura 12c – Espectro de infravermelho de E3 a 110°C****Figura 12d – Espectro de infravermelho de E4 a 110°C**

Figura 12e – Espectro de infravermelho de E5 a 110°C

Fonte: Autor

A figura 13 mostra os espectros infravermelhos dos ensaios oxidados á 120°C. Nos cinco espectros (figuras 13a, 13b, 13c, 13d e 13e), observa-se o aparecimento mais intenso, do que nos espectros infravermelho dos ensaios á 110°C, de picos sobrepostos entre 1300 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} . Nessa faixa aparecem os estiramentos C – O de ésteres e ácidos carboxílicos e os dobramentos C – CO – C de cetonas. Aparecem também picos em 3000 – 2840 cm^{-1} em 1713 cm^{-1} , em 1456 cm^{-1} , em 1376 cm^{-1} e em 720 cm^{-1} , representando o estiramento C – H sp^3 , dobramento C – H de metileno, dobramento C – H de metila e cadeia longa, respectivamente.

Integrando-se a área da banda em 1713 cm^{-1} no cinco espectros, obteve-se 13,2, 15,7, 4,9, 13,6 e 7,4, em E1, E2, E3, E4 e E5, repectivamente (tabela 9).

Tabela 9 – Área integrada da banda em 1713 cm^{-1} dos ensaios em 120°C

Banda	Área da banda				
	E1	E2	E3	E4	E5
1713 cm^{-1}	13,2	15,7	4,9	13,6	7,4

Fonte: Autor

Dentre os ensaios nessa temperatura, o E1 e E2, a banda de E2 é maior do que E1, pois a temperatura e a presença do catalisador favoreceram a formação de uma maior quantidade de compostos carboxílicos. Isso pode ser confirmado comparando-se a área da banda em 720 cm^{-1} dos ensaios. Em E2 esse pico é de

6,7 e em E1 a área é de 6,2. Isso mostra que a quantidade de compostos carboxílicos de alta massa molar (volatilidade baixa), é maior em E2.

Comparando a área da banda de 1713 cm^{-1} dos ensaios E3, E4 e E5, nota-se que há uma maior quantidade de compostos carboxílicos em E4. A banda em 720 cm^{-1} , analisados nos espectros dos ensaios, confirma que há presença de uma maior quantidade de compostos de cadeia longa E4 do que em E3 e E5. A área da banda em 720 cm^{-1} para os ensaios E3, E4 e E5 foram de 3,8, 4,7 e 4,2. O tempo de indução do ensaio E4 foi muito mais elevado do que o do E3 e isso contribuiu para que o ensaio tivesse tempo suficiente para gerar radicais de alta massa molecular e que ao reagirem com o oxigênio gerasse molécula carboxílicas de alta massa molar. O ensaio E3 possui uma quantidade de compostos carboxílicos menor dentre os ensaios a 120°C com antioxidante e apassivador de metais, pois seu tempo de indução não foi suficiente para que os radicais de cadeia longa reagissem entre si.

Figura 13 – Espectros de infravermelho dos ensaios a 120°C

Figura 13a – Espectro de infravermelho de E1 a 120°C

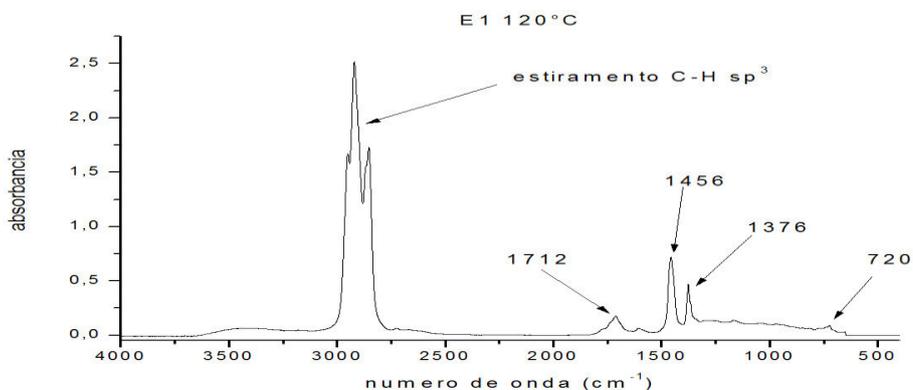


Figura 13b – Espectro de infravermelho de E2 a 120°C

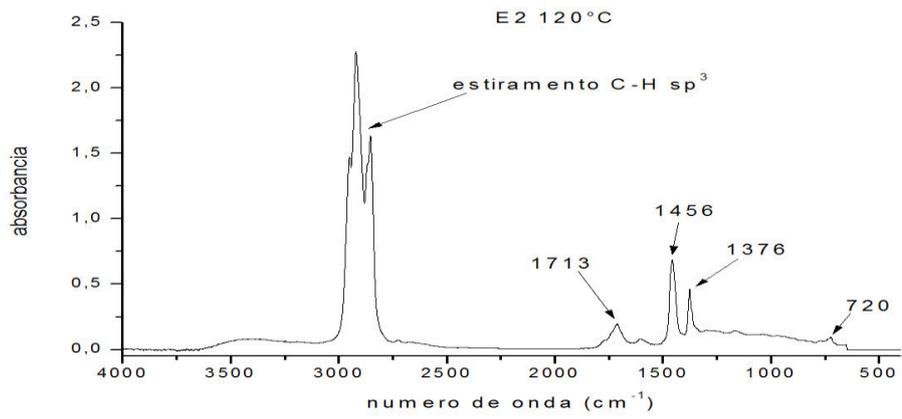


Figura 13c – Espectro de infravermelho de E3 a 120°C

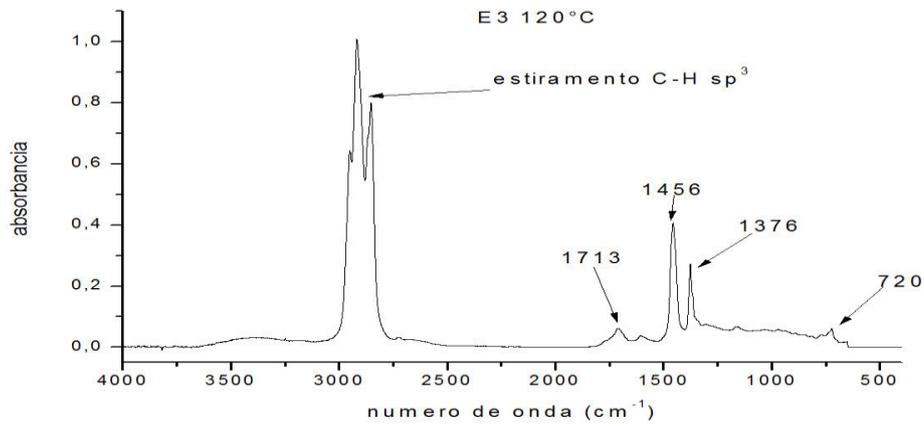


Figura 13d – Espectro de infravermelho de E4 a 120°C

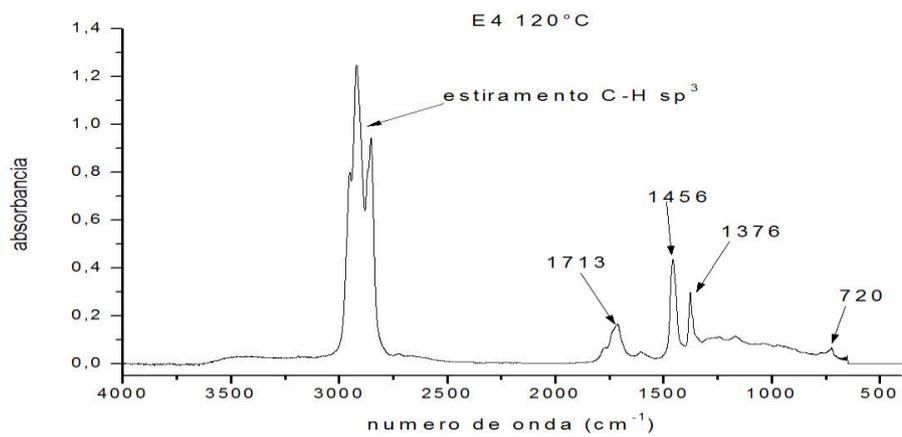
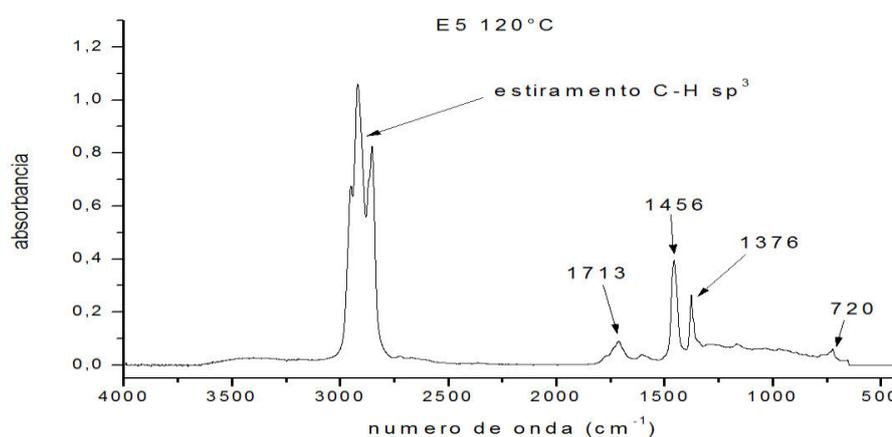


Figura 13e – Espectro de infravermelho de E5 a 120°C



Fonte: Autor

A figura 14 mostra os espectros infravermelhos obtidos dos ensaios oxidados á 140°C. Observa-se nesses espectros que a banda 3400-2400 cm^{-1} é mais intensa na temperatura de 140°C do que em 110°C e 120°C. Essa banda indica a presença de ácidos carboxílicos no ensaio, pois ela representa o estiramento O – H destas moléculas. É observado também o aumento da intensidade de absorbância das bandas entre 1000 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} . Nessa região há sobreposição de várias bandas que dificultam a identificação desses picos. As bandas 3000-2840 cm^{-1} , 1713 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , e 720 cm^{-1} , também estão presentes com uma maior intensidade.

A integração da área da banda em 1713 cm^{-1} dos espectros foram de 22,2, 8,1, 18,2, 23,3 e 17,0 para os ensaios E1, E2, E3, E4 e E5 (figuras 14a, 14b, 14c, 14d e 14e) respectivamente (tabela 10).

Tabela 10 – Área integrada da banda em 1713 cm^{-1} dos ensaios em 140°C

Banda	Área da banda				
	E1	E2	E3	E4	E5
1713 cm^{-1}	22,2	8,1	18,2	23,3	17,0

Fonte: Autor

Comparando os valores desse pico entre os espectros E1 e E2, observa-se que o catalisador presente e a elevada temperatura em E2 aumentam a quebra das moléculas grande do óleo, gerando radicais pequenos e que estes, em contato com o oxigênio, geram compostos voláteis que escapam do sistema reacional, reduzindo assim a quantidade de compostos carboxílicos no ensaio. Em E1, a ausência de catalisador não provoca a quebra de moléculas longas do óleo com a

mesma intensidade do que em E2. Dessa maneira, o oxigênio reage com as pontas dessas moléculas produzindo compostos carboxílicos de cadeia longa que interagem entre si através das forças de Van der Waals, impedido que a molécula escape do sistema reacional. Isso é confirmado com integração da área da banda em 720 cm^{-1} . Esse pico possui uma área de 7,7 em E1 e de 4,6 em E2.

Comparando a área da banda de 1713 cm^{-1} entre os ensaios E3, E4 e E5, observa-se que E5 possui menor quantidade pelo fato de contém uma maior concentração de antioxidante que reduz a formação de compostos carboxílicos de cadeia longa, que é indicado pela banda de pequena área em 720 cm^{-1} . A elevada temperatura induz a volatilização de compostos carboxílicos de cadeia pequena, contribuindo para uma menor quantidade de compostos carboxílicos. A banda em E4 é maior dentre os ensaios em 140°C , pois o seu tempo de indução foi duas vezes maior do que o E3 e cinco vezes menor do que o E5 indicando que nessa concentração de antioxidante e nessa temperatura, há uma condição favorável para a formação de compostos carboxílicos.

Figura 14 - Espectros de infravermelho dos ensaios á 140°C

Figura 14a – Espectro de infravermelho do ensaio E1 a 140°C

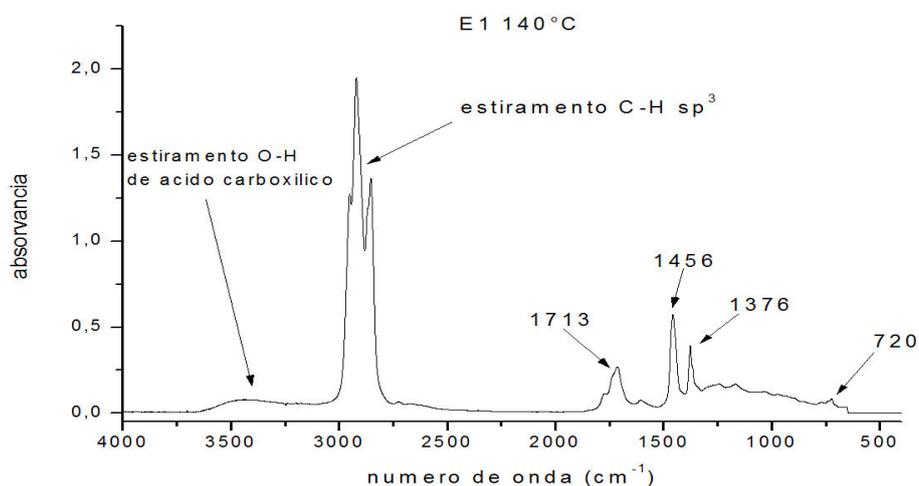


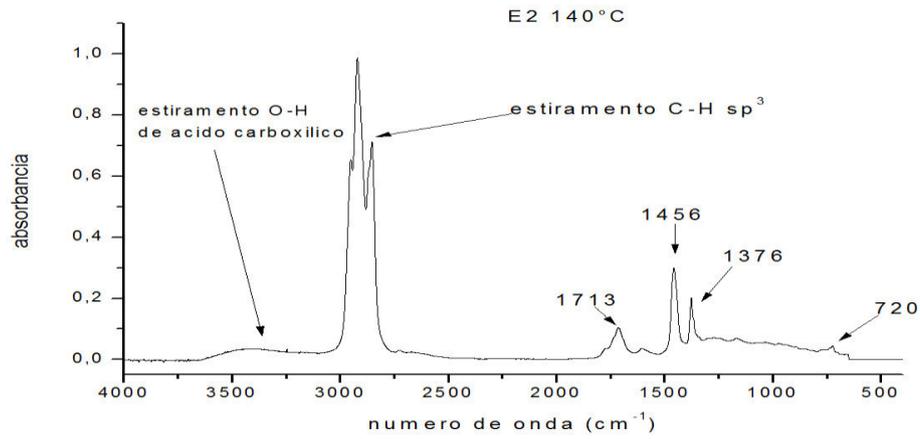
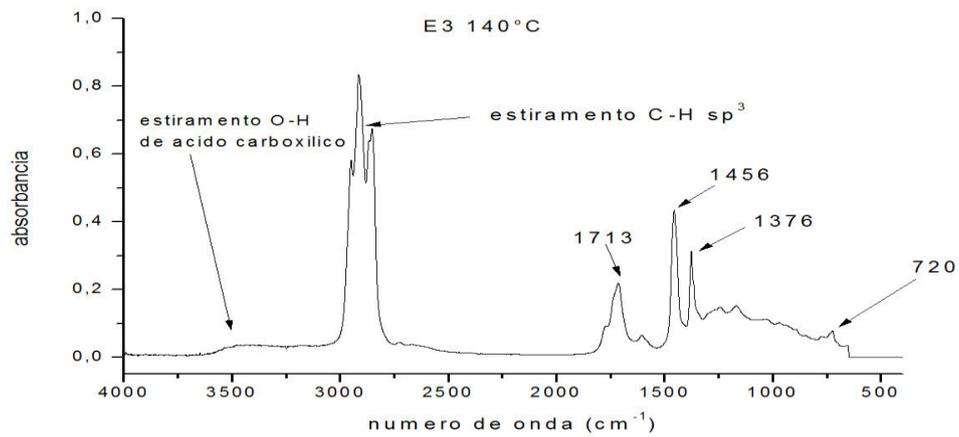
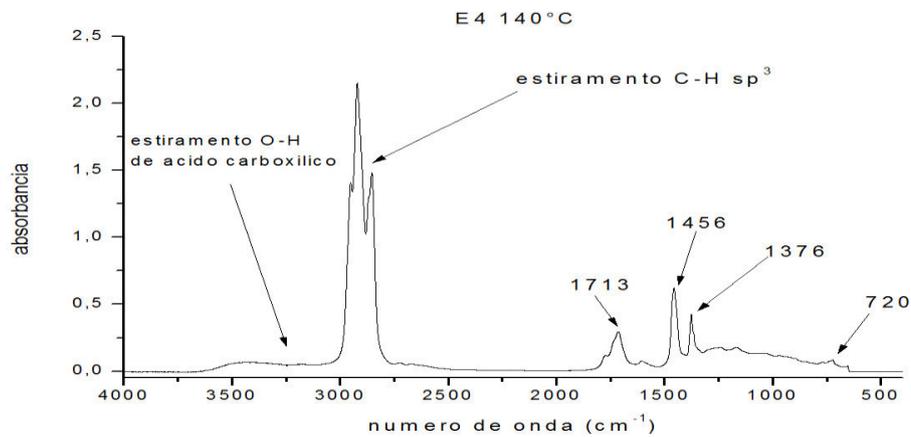
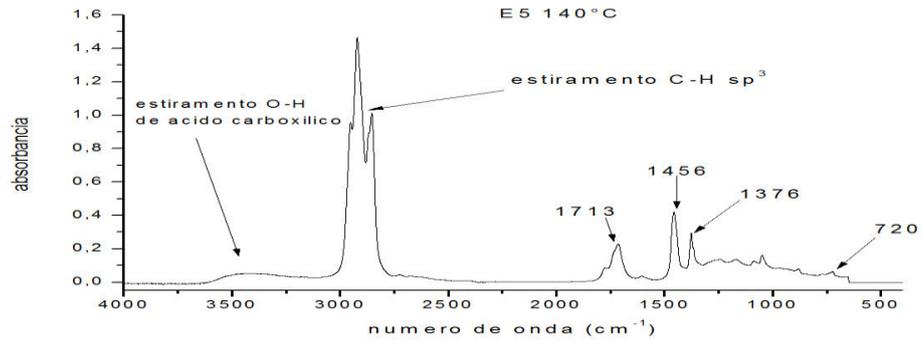
Figura 14b – Espectro de infravermelho do ensaio E2 a 140°C**Figura 14c** – Espectro de infravermelho do ensaio E3 a 140°C**Figura 14d** – Espectro de infravermelho do ensaio E4 a 140°C

Figura 14e – Espectro de infravermelho do ensaio E5 a 140°C

Fonte: Autor

5 Conclusão

Pode-se concluir que os fatores que contribuem para a redução do tempo de indução do óleo isolante determinado através do método rancimat modificado são o aumento da temperatura, a presença de catalisador e concentrações baixas de antioxidantes. A determinação do tempo de indução a 140°C com amostras dopadas com antioxidante são rápidas e com pouca variação de valores entre as duplicatas. Conclui-se também que a acidez dos ensaios oxidados a 140°C são maiores do que em 110°C e em 120°C. Com isso pode-se dizer que ao utilizar o óleo isolante em transformadores que funcionam com potência máxima, devem-se proteger as peças metálicas do equipamento para evitar a corrosão da mesma. Com as análises de FTIR conclui-se o aumento de produtos carboxílicos que podem ser ácidos e que não são voláteis não depende apenas da temperatura, ou apenas da concentração de antioxidante, mas do meio em que o óleo se encontra. Deve ser feita uma análise prévia das condições de trabalho do transformador para depois adicionar o óleo com as condições favoráveis de trabalho.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2440**. Standard Test Method for Oxidation Stability of Mineral Insulating Oil. West Conshohocken, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10441**: Produtos de Petróleo: Líquidos Opacos e Transparentes: Determinação da Viscosidade Cinemática e Cálculo da Viscosidade Dinâmica. Rio de Janeiro, 2014.

_____. **NBR 11349**. Produto de Petróleo: Determinação do Ponto de Fluidez. Rio de Janeiro, 2009.

_____. **NBR 14248**. Produtos de Petróleo: Determinação do Número de Acidez e basicidade. Rio de Janeiro, 2009.

AUREA, M. **Avaliação do ponto de névoa, fluidez e entupimento do óleo diesel combustível**. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Prog de Recursos Humanos–PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Petróleo e Engenharia Bioquímica, Natal/RN, Brasil, 2004.

BATISTA, F. S. C. L.; FONSECA, M. D. S.; RIOS, M. A. S. Avaliação da Degradação térmica e Oxidativa de um Fosfato Éster e de um Óleo Naftênico. **Revista Geintec**, v. 5, p. 2167-2180, 2015.

CAMARGO, D. BASSETTO, A.; Avaliação da Degradação da Vida Útil de Transformadores de Potência por Meio de Ensaio no Óleo Isolante. **Centro de Gestão Tecnologia e Inovação**, 2015.

DA SILVA, R.; SARAIVA, A.; SOUZA, A. K. Estudo do Processo de Passivação e Corrosão do Enxofre no Óleo Mineral Isolante. **Revista Engenharia Elétrica**, n. 2, 2014.

FARHOOSH, R. The Effect of Operational Parameters of Rancimat Method on the Determination of the Oxidative Stability Measures and Shelf-life Prediction of Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 84, p. 205-209, 2007.

FRAUCHERS-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. Corrosão e Agentes Antioxidantes. **Revista Virtual de Química**. v. 6. n. 2. p. 293-309, 2013.

HOLLER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Bookman, 2009.

MELO, A. M. B. *et al.* **Estudos de oxidação em compostos parafínicos e avaliação do desempenho de aditivos**. trabalho apresentado no VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Campinas, Campinas–São Paulo. 2005.

METROHM. **Standard Compliant Determination of the Oxidation Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends**. HERISAU/SUIÇA, 2012. Manual Operacional do Rancimat.

MILASH, M. **Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante**. 1. ed. Edgard Blücher Ltda, 1984.

MOURA, C. R. S; CARRETEIRO, R. P. **Lubrificantes e Lubrificação**. 1. ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 1975.

OMIDO, A. R. **Monitoramento da Degradação Térmica de Óleo Mineral Isolante de Transformador Utilizando Espectroscopia de Absorção de Fluorescência Uv-Vis**. Tese, UNESP, Prog de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia, ILHA SOLTEIRA, 2014.

PINE, S. H., HENDRICKSON, J. B.; CRAM, D. J.; HAMMOND, G. S. **Organic Chemistry**. 5. ed. MacGraw-Hill, 1987.

RABELO NETO, R. C.; AZEVEDO, D.; CAVALCANTE JÚNIOR, C. L. Thermo-oxidative stability of mineral naphthenic insulating oils: combined effect of antioxidants and metal passivator. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, p. 7428-7434, 2004.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidante Utilizado em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. *Revista Química Nova*, v. 29, n. 5, p. 755-760, 2006.
DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. *Revista Visão Acadêmica*, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

REVIE, R. W.; UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control: an introduction to corrosion Science and engineering**. 4. ed. Wiley Interscience, 2008.

SANTOS, A. C. C.; **Análise da Estabilidade Termo-Oxidativa do Biodiesel de Soja na Presença de Antioxidantes Naturais por Diferentes Técnicas de Extração**. Dissertação, UNIOESTE, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Prog de Pós-graduação Strictus Sensu em Bioenergia, Toledo/PR, 2014.

SILVA, D. C. **Avaliação da Interação de Materiais Internos do Transformador com Fluidos Isolantes Tipo Éster Naturais e Óleos Minerais**. Dissertação, UFPR, Setor de Tecnologia, Prog de Pós-graduação em Engenharia, Área de Concentração em Engenharia e Ciências de Materiais. Curitiba/PR, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Spectrometry Indentification of organic Compounds**. 6. ed. John Wiley & Sons Inc., 1997.

SOARES, M. A. P. L. **Elementos para a Gestão do Ciclo de Vida de Transformadores Eléctricos de Potência**. Dissertação, FEUP, Mestrado Integrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores Major Energia. Porto/Portugal, 2011.