



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

DAVID GOMES FERNANDES

**ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE
ATRAVÉS DO MÉTODO DE RANCIMAT MODIFICADO**

FORTALEZA

2017

DAVID GOMES FERNANDES

ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE ATRAVÉS
DO MÉTODO DE RANCIMAT MODIFICADO

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Petróleo. Área de concentração: Processos Químicos.

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

FORTALEZA

2017

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)

G613e Gomes Fernandes, David.
Estudo da Estabilidade Oxidativa de Óleo Mineral Isolante Através do Método de Rancimat Modificado / David Gomes Fernandes. – 2017.
38 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Óleo Mineral Isolante. 2. Antioxidantes. 3. Apassivadores de Metais. I. Título.

CDD 665.5092

DAVID GOMES FERNANDES

ESTUDO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE ATRAVÉS
DO MÉTODO DE RANCIMAT MODIFICADO

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

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

Eng. Antônio Arruda Pontes Filho
Petrobrás S/A

Eng. Vanessa Fernandes de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Joab e Ruth.
Aos meus irmãos, Rafael, Breno e Joab.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos, pelo apoio durante toda a vida, se mostrarem sempre preocupados e dispostos a me ajudar e criarem condições para chegar até aqui.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna, por se mostrar prestativo e atencioso e ter me aceitado como orientando.

Ao engenheiro Arruda, por ter contribuído com ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao meu amigo Maxwell Maia, pela ajuda no início e ao longo de todo o trabalho.

À minha melhor amiga Beatriz Maia pela companhia, descontrações e apoio de todas as horas.

Aos meus grandes amigos José Augusto, Sara Duarte e Naassom Wagner, pelos ensinamentos e bons momentos durante toda a graduação.

A todos amigos que conheci na graduação que me ajudaram durante estes anos.

Aos amigos da Xazam, Matheus Fernandes, Rene “Leszyer” e Matheus “Trantz” pelos momentos de risadas e descontração.

À minha amiga de longa data Naiara Duque, pelos momentos de alegrias durante tantos anos.

Aos meus amigos Lucas Timbó, Évila, Larissa, Wilson, Lara, Ariane, Igor e demais membros do NPL e grupo GPSA que deram apoio desde que integrei o laboratório.

À Gizelle, Raquel, Renan, Thiago, professor Cícero e todos meus amigos integrantes do grupo Wu Dang Kung Fu.

Ao Wellington Ivo, Lucas Bruno, Leonardo Martins e demais amigos pessoais.

“ Se você não conseguir na primeira, pode me contar como é? ” (Braun)

RESUMO

As perdas de energia elétrica que ocorrem nos sistemas de distribuição correspondem de 14 a 20% da energia gerada. Parte dessas perdas de energia deve-se a falhas nos transformadores de energia devido ao mal isolamento. Para que essas perdas sejam minimizadas os componentes isolantes dos transformadores devem ser preservados ao máximo. Para isso são utilizados óleos contendo aditivos que minimizam sua oxidação e sua consequente perda de propriedades importantes. Neste trabalho foi estudada a estabilidade oxidativa de óleo mineral isolante através do método do Rancimat Modificado, comparando resultado utilizando diferentes aditivos. Observou-se a influência da temperatura e dos aditivos na oxidação do óleo, além de compostos ácidos formados nas amostras oxidadas através de índice de acidez e espectro de infravermelho. Através dessas análises, observou-se uma superioridade no uso de Benzotriazol como apassivador de metais.

Palavras-chave: Óleo mineral isolante. Antioxidantes. Apassivadores de metais.

ABSTRACT

The losses of electricity that occur in the distribution systems correspond from 14% to 20% of the generated energy. Part of these losses are due to failures in the power transformer due to bad insulation. For these losses to be minimized the insulation components of transformers must be preserved to the maximum. For that are used oils having additives that decrease its oxidation and its consequential loss of important properties. In this work was studied the oxidative stability of insulating mineral oil using the Modified Rancimat method, comparing results using different additives. It was observed the influence of temperature and additives in the oil oxidation, besides the acidic compounds formed in the oxidized samples through acid number and infrared spectrum. Through this analysis was observed a superiority in the use of Benzotriazole as metal passivator.

Keywords: Insulating mineral oil. Antioxidants. Metal passivators.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de cadeias de hidrocarbonetos	17
Figura 2 – Reação entre BHT e radical livre presente no óleo isolante	18
Figura 3 – Molécula de Irganox L115	19
Figura 4 Moléculas de BTA (a) e Irgamet 39 (b)	19
Figura 5 – Equipamento para análise de infravermelho com transformada de Fourier	24
Figura 6 – Curvas de oxidação para amostras de óleo sem aditivos	25
Figura 7 – Curvas de oxidação para amostras dopadas com Irganox L115 e BTA a 110 °C (a), 120 °C (b) e 140 °C (c)	27
Figura 8 – Tempos de indução médios para amostras de óleo dopadas com Irganox L115 e BTA	28
Figura 9 – Curvas de oxidação para amostras dopadas com Irganox L115 e Irgamet 39 a 110 °C (a), 120 °C (b) e 140 °C (c)	30
Figura 10 – Tempos de indução médios para amostras de óleo dopadas com Irganox L115 e Irgamet 39	30
Figura 11 – Espectro de infravermelho da amostra de óleo isolante oxidada com 800 mg/kg de Irganox L115 e 8 mg/kg de Irgamet 39 a 140 °C	32
Figura 12 – Curvas de oxidação para amostras dopadas com 8 mg/kg de Irgamet 39	34
Figura 13 – Curvas de oxidação para amostras dopadas com 8 mg/kg de BTA	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Limites definidos para Óleo Mineral Isolante	20
Tabela 2	– Caracterização do óleo mineral naftênico	25
Tabela 3	– Tempos de indução para as amostras de óleo sem aditivos	25
Tabela 4	– Índice de acidez médio para amostras com antioxidante e apassivadores a 110 °C	31
Tabela 5	– Índice de acidez médio para amostras com antioxidante e apassivadores a 120 °C	32
Tabela 6	– Índice de acidez médio para amostras com antioxidante e apassivadores a 140 °C	33
Tabela 7	– Períodos de indução médio para amostras de óleo dopadas com BTA e Irgamet 39	35
Tabela 8	– Índice de acidez médio para amostras com apassivadores	35

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

μS	Microsiemens
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional de Petróleo
BHT	Benzil-hidroxi-tolueno
BTA	Benzotriazol
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier)
IAT	Índice de Acidez Total
KOH	Hidróxido de Potássio
Lubnor	Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste
M	Molar
NBR	Norma Brasileira Registrada
NPL	Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
OMI	Óleo Mineral Isolante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivos gerais	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Transformadores de potência	15
3.2	Óleo mineral isolante	16
3.3	Antioxidantes	17
3.4	Oxidação	17
3.5	Apassivadores de metais	19
4	MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1	Materiais	20
4.2	Métodos	20
4.2.1	<i>Caracterização do OMI</i>	20
4.2.2	<i>Avaliação da estabilidade oxidativa no Rancimat</i>	21
4.2.3	<i>Avaliação do OMI oxidado</i>	22
4.2.3.1	<i>Índice de acidez total</i>	22
4.2.3.2	<i>Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1	Análise de óleo sem aditivos	24
5.2	Ensaio com óleo aditivado de antioxidante e apassivadores de metais	26
5.3	Ensaio com óleo aditivado de apassivador de metais	33
6	CONCLUSÃO	36
	REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), em 2008, cerca de 95% da população brasileira tinha acesso à energia elétrica, sendo ela distribuída por 99% dos municípios do país, sendo o serviço de infraestrutura mais universalizado.

A energia elétrica consumida é gerada em usinas, e transmitida através de cabos de distribuição até os consumidores finais. De acordo com a ANEEL, a energia recebida pelos consumidores será sempre inferior à energia fornecida pelos agentes supridores. Essa diferença é atribuída às perdas de energia. Essas perdas podem acontecer na rede básica, que ocorrem entre a geração de energia e os limites do sistema de distribuição, ou na rede de distribuição, que ocorrem no sistema de distribuição em si, principalmente na transformação de energia. Essas perdas geralmente correspondem de 14% a 20% da energia gerada.

Um dos problemas a que podem estar associadas as perdas de energia é a oxidação dos óleos minerais isolantes (OMI) presentes nos transformadores. Segundo Arantes (2005), a função de um óleo isolante em transformadores é a de garantir isolamento elétrico entre suas partes energizadas e a de permitir a refrigeração interna destas partes por meio da transferência de calor. Quando o óleo se encontra oxidado, portanto, existe deficiência no isolamento e na refrigeração do sistema, o que pode acarretar no aumento da ineficiência nos processos que ocorrem devido a formação de arcos voltaicos.

Segundo Rittner (2002), a utilização de antioxidantes é uma boa forma de melhorar a estabilidade oxidativa dos óleos isolantes, impedindo o aparecimento precoce dos problemas relacionados à oxidação. Aos OMI também são adicionados os apassivadores de metais. De acordo com Melo (2005) A função dos apassivadores de metais é formar filmes estáveis sobre as superfícies metálicas em contato com o óleo, evitando a ação catalisadora do mesmo sobre o óleo em uso.

Para estudar o comportamento oxidativo dos OMI, serão feitas ensaios utilizando o método do Rancimat modificado, que irá acelerar a oxidação do óleo para as devidas análises. Nas análises, serão usadas combinações de antoxidante e apassivadores diferentes, de modo a caracterizar o comportamento do óleo utilizando cada um deles. Serão feitas ainda análises de índice de acidez total (IAT), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), viscosidade e densidade. Ao método se dá o nome de Rancimat modificado pois é utilizado um fio de cobre imerso no óleo a ser analisado, diferente do método comum de Rancimat, para simular o ambiente de um transformador de potência.

Os resultados obtidos poderão ser de grande importância para o estudo da longevidade dos OMI de transformadores, podendo diminuir as perdas através da utilização de óleos que melhor resistam ao que lhes é exigido.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Estudar o método do Rancimat modificado para avaliar a oxidação de OMI.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar a ação de um antioxidante e diferentes apassivadores na oxidação do óleo.
- Verificar sinergias entre apassivadores e o antioxidante utilizado.
- Avaliar o impacto da concentração de antioxidante presente na oxidação do óleo.
- Analisar a influência da temperatura no processo de oxidação.
- Caracterizar a amostra oxidada para comparação com o óleo não oxidado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Transformadores de potência

A energia necessária para uso nas mais diversas instalações deve ser distribuída na tensão ideal para uso. Para essa correta distribuição, são utilizados os transformadores de potência.

Segundo Gozzi (2011), transformador é uma máquina elétrica estática, que altera a tensão e a corrente elétrica para valores adequados de acordo com a aplicação específica do projeto. Uma das várias aplicações dos transformadores é nas usinas geradoras de energia. Isso faz com que consumidores que necessitam de diversos valores de tensão sejam atendidos.

De acordo com Nogueira (2009), o tempo de vida de um transformador está relacionado com o seu sistema de isolamento, seu material de isolamento e o processo de fabricação do material.

Os materiais isolantes em um transformador geralmente são papel isolante e óleo mineral. O OMI é onde ficam imersos a bobina e o núcleo do transformador e embora se saiba de materiais com propriedades térmicas e dielétricas melhores que as do OMI, nenhum outro combina as duas com um custo benefício tão bom. Devem-se evitar formas de contaminação do óleo isolante com metais ou outros materiais oxidantes para que não ocorra uma perda mais rápida de suas características dielétricas.

Todos os isolantes têm um tempo de vida útil, que é fortemente influenciado pela temperatura de operação. Quanto mais exigido do transformador, maior é o aquecimento, e mais rápido os isolantes vão se degradando. Segundo Rodriguez (2017) Parte da energia perdida durante o processo de conversão é em forma de calor devido à resistência das bobinas. Esse calor é um dos responsáveis por degradar o material isolante. Isso se intensifica com o contato com o cobre, que serve de catalisador para o processo, e com o oxigênio, que causa essa oxidação. Com ocorrência da oxidação, as propriedades isolantes dos materiais são modificadas, ocasionando perdas grandes de rendimento no transformador, trazendo prejuízo da operação e exigindo a substituição do equipamento.

3.2 Óleo mineral isolante

Os óleos minerais isolantes são utilizados em equipamentos do setor elétrico como transformadores, chaves a óleo, geradores e capacitores. Segundo Melo (2005), sua função é resfriar e evitar a formação de um arco voltaico entre os condutores elétricos do equipamento. Segundo Nogueira (2009), outra função é proteger a superfície interna da carcaça do equipamento. Suas bases são formadas por cadeias de hidrocarbonetos lineares (parafínicos), cíclicas (naftênicos) e aromáticos. Eles são classificados em parafínicos ou naftênicos, a depender da predominância em sua composição, como mostra a Figura 1.

Para cumprir bem o seu papel, o óleo deve estar livre de humidade e contaminantes, além de baixa viscosidade para que consiga fluir no equipamento, de forma a resfriar da melhor forma possível. Possui uma cor bem clara, assim, seu escurecimento pode indicar oxidação e o fim da vida útil do óleo, por alterar sua capacidade de resfriamento e de isolamento.



Figura 1 – Tipos de cadeias de hidrocarbonetos.

Fonte: Autor.

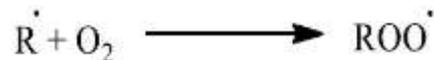
3.3 Oxidação

Conforme Neto (2004), a oxidação é causada principalmente pela presença de oxigênio, metais e humidade. Segundo Speigh (2002), as condições de oxidação criam compostos voláteis indesejáveis no óleo, que alteram suas propriedades e danificam o transformador.

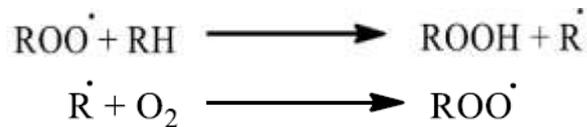
De acordo com Melo (2005), a oxidação dos óleos se processa por um mecanismo de radicais livres, catalisada por metais e favorecida pela temperatura, afetando largamente as propriedades desses óleos, agravando o desempenho do mesmo e conseqüentemente do equipamento em serviço.



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



Os peróxidos, por sua vez, reagem com outras moléculas de óleo, que formam novos radicais livres que vão gerar novos peróxidos, continuando a cadeia de oxidação.



Esses novos compostos gerados vão diminuir a transferência de calor do óleo e causar entupimentos dentro do equipamento, além de modificar a viscosidade e a capacidade isolante. Afim de diminuir a presença desses compostos indesejáveis, adicionam-se alguns compostos ao OMI, como os antioxidantes e apassivadores.

3.4 Antioxidantes

Antioxidantes são compostos que impedem a continuação da cadeia de oxidação.

Eles destroem os radicais livres inicialmente formados, dificultando que haja uma oxidação geral do material. Segundo Maleville (1996), os antioxidantes atuam de duas formas: como inibidores de radicais, impedindo que a reação de oxidação continue; ou como decompositores de hidroperóxidos, que reagem com os hidroperóxidos mais rapidamente que os radicais livres, impedindo a continuidade da reação.

Os antioxidantes são adicionados nos óleos para impedir sua oxidação, visto que a oxidação traz diversos prejuízos para a eficiência operacional do OMI. Assim, em vez de a oxidação ocorrer no óleo, o antioxidante que será afetado, até que ele seja completamente degradado.

Os OMI possuem naturalmente antioxidantes em sua composição, para impedir que a oxidação ocorra naturalmente, sem que ele esteja em uso. Entretanto, para que sua vida útil seja prolongada efetivamente em operação, devem ser adicionados mais inibidores, que atacarão os radicais livres formados com maior eficiência.

O verdadeiro problema se inicia quando não existe mais antioxidante para proteger o óleo. A oxidação começa a ocorrer livremente, afetando rapidamente as propriedades importantes do OMI.

Os antioxidantes primários doam um átomo de hidrogênio aos radicais peróxidos formados pelo contato do oxigênio com o óleo, impedindo que sejam tomados átomos do OMI, pela sua reação com os radicais ter maior velocidade, e virando um radical estável, que pode reagir com outra molécula de peróxido, atrasando ainda mais a reação de oxidação do óleo. Essa situação é ilustrada na Figura 2 com o Benzil-hidroxi-tolueno (BHT).

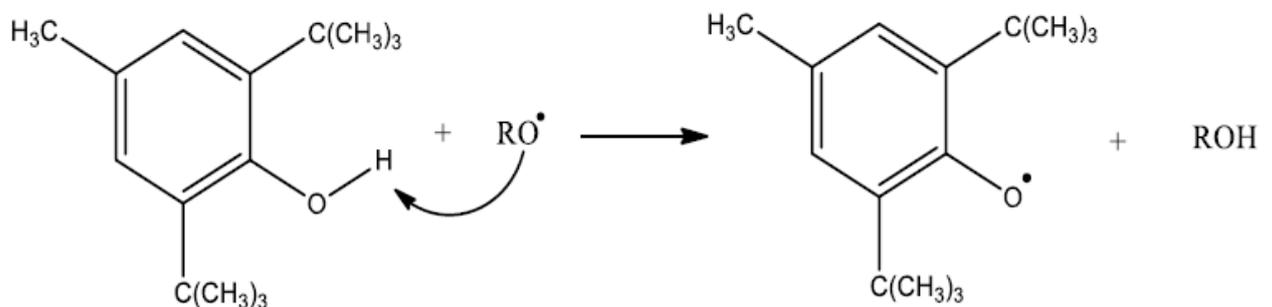


Figura 2 – Reação entre BHT e radical livre presente no óleo isolante.

Fonte: Autor.

Outros tipos de antioxidantes são os sinergistas, que aumentam a capacidade antioxidante dos aditivos primários; os removedores de oxigênio, que removem o oxigênio do

meio; os biológicos, que removem oxigênio ou compostos reativos de alimentos; os mistos, que são compostos de plantas e animais, derivados de ácidos cerâmicos e proteínas hidrolisadas.

Outro exemplo de antioxidante é o Irganox L115, variação do BHT, cuja molécula está ilustrada na Figura 3.

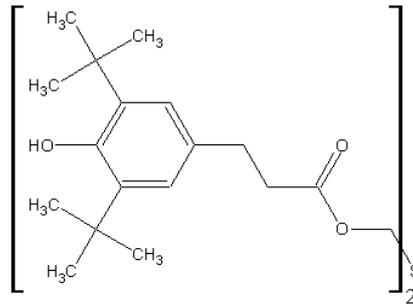


Figura 3 – Molécula de Irganox L115

Fonte: autor.

3.5 Apassivadores de metais

Os apassivadores de metais são utilizados para evitar a corrosão das partes metálicas do transformador de potência que estão em contato com o óleo isolante. Isso acontece porque há a formação de uma camada na superfície do metal que é impermeável, e protege o óleo do contato com o cobre.

Alguns exemplos são o BTA e o Irgamet 39, variação do BTA, que são mostrados na Figura 4.

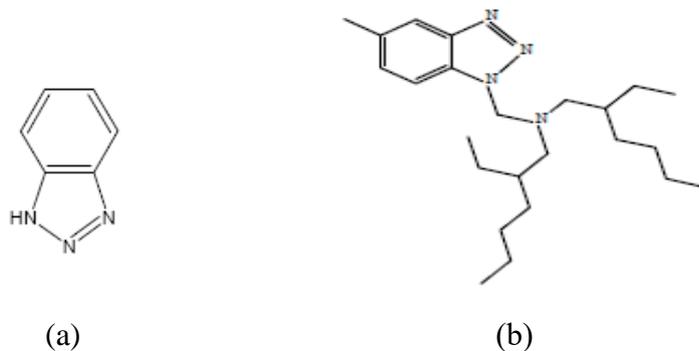


Figura 4 – Moléculas de BTA (a) e Irgamet 39 (b)

Fonte: Autor

Dessa forma, os apassivadores de metal conseguem proteger os hidrocarbonetos do óleo da ação catalítica que o metal induziria sobre eles. Isso faz com que as reações de oxidação não aconteçam tão rapidamente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para o ensaio oxidativo do OMI foram um óleo mineral isolante, o antioxidante Irganox L115, os apassivadores de metal Irgamet 39 e Benzotriazol (BTA), um fio de cobre esmaltado e o equipamento Rancimat 893 Metrohm Biodiesel.

O óleo utilizado foi um óleo NH10, obtidos da Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste (Lubnor), em Fortaleza - CE, pertencente à Petrobrás S/A. Os óleos eram guardados e armazenados em frascos de vidro âmbar de 1 litro.

Os antioxidantes, os apassivadores, o fio de cobre e o equipamento Rancimat utilizados pertenciam ao Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL), na Universidade Federal do Ceará (UFC), bloco 1010, em Fortaleza.

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização do OMI

Primeiramente, foram realizados testes de caracterização com os óleos minerais isolantes utilizados nos ensaios. Os limites definidos pela ANP (Agência Nacional de Petróleo) para densidade, viscosidade e ponto de fluidez estão presentes na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1 – Limites definidos para Óleo Mineral Isolante.

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.

A densidade, característica que define a massa de óleo presente em uma unidade de volume, foi medida seguindo a norma NBR 7148. Junto da viscosidade, que define a resistência do óleo ao escoamento, regulamentada pela norma NBR 10441, foi medida no equipamento Stabinger Viscometer – SVM 3000 Anton Paar.

Inicialmente, a amostra de óleo foi injetada no equipamento até que não houvesse presença de bolhas escoando pelo tubo, para que estivesse totalmente preenchido apenas por óleo. Em seguida, esperou-se que o equipamento fizesse a análise, injetando o refil de óleo quando requerido, até que a medição fosse finalizada. A amostra de óleo foi analisada nas temperaturas de 20 °C, 40 °C e 100 °C, para atender às exigências das normas de densidade e viscosidade.

O ponto de fluidez diz respeito à capacidade do óleo de continuar fluindo, ainda que em temperaturas muito baixas. Ela foi realizada no equipamento CPP 5G da ISL, regido pela norma NBR 11349. A amostra foi colocada em um tubo no equipamento, deixando este devidamente tampado e de forma que ele ficasse preso ao equipamento. O equipamento foi programado para que a temperatura da amostra baixasse gradativamente, enquanto ela era movida de um lado ao outro para verificar a fluidez da amostra.

4.2.2 Avaliação da estabilidade oxidativa no Rancimat

A estabilidade à oxidação é determinada através da capacidade de formação de ácidos durante o experimento. De acordo com a norma ASTM D2440, faz-se borbulhar oxigênio em uma amostra de óleo novo a 110 °C durante um tempo de 164 h.

O estudo foi feito através do equipamento Rancimat 893 Professional Biodiesel, que é utilizado para estudo de estabilidade oxidativa de biodiesel, mas que foi adaptado para o estudo de OMI, e provado eficiente, conforme feito anteriormente por Maia (2016).

Os tubos de ensaios utilizados nos experimentos eram preparados com uma mistura de um antioxidante, a concentrações de 200 mg/kg, 500 mg/kg e 800 mg/kg e um apassivador a concentração de 8 mg/kg na presença de um fio de cobre de cerca de 10cm totalmente submerso na mistura. Nos tubos há a presença de uma barreira de espumas e um tubo fino de vidro para a injeção de ar. A amostra foi colocada em um vaso de aquecimento presente no equipamento, aquecendo até as temperaturas de 110°C, 120°C ou 140°C, ligada a um recipiente com água deionizada por uma mangueira flexível Iso-Versinic.

Durante a realização do experimento, oxigênio era injetado na amostra de óleo continuamente a 10 L/h. Conforme a amostra de OMI ia oxidando, eram liberados compostos

voláteis que, através do tubo flexível, se depositariam no recipiente com água deionizada, onde havia um medidor de condutividade ligado ao equipamento. A presença desses compostos faz com que a condutividade da água aumente significativamente, o que era identificado nas medições. Esse foi o parâmetro utilizado para indicar a resistência à oxidação do óleo.

Foram preparadas soluções de Irgamet 39, BTA e Irganox L115 em OMI, inicialmente. As soluções de Irgamet 39 e BTA foram preparadas misturando-se 0,01g de um deles com 10g de OMI puro. Dessa forma, obteve-se duas soluções de apassivadores: uma solução de 1000mg/kg de Irgamet 39 e uma de 1000mg/kg de BTA.

Para a solução de antioxidante Irganox L115, foi utilizada 0,2g da substância, sendo misturadas a 200g de OMI puro. Assim, obteve-se uma solução de 1000mg/kg de Irganox L115.

Os fios de cobre utilizados como catalisadores nos ensaios eram descascados, lavados com água destilada e hexano, e em seguida secados em estufa.

Para todos os ensaios foi medida uma quantidade de 0,04 g de solução de 1000 mg/kg com um dos apassivadores, isso resultaria numa concentração, em 5g de amostra, de 8 mg/kg de apassivador. Para os ensaios com 200 mg/kg de antioxidante, foi utilizada 1,0 g de solução de 1000 mg/kg de antioxidantes. Para os ensaios com 500 mg/kg de antioxidante, utilizou-se 2,5 g de solução de 1000 mg/kg de antioxidante. Para os ensaios com 800mg/kg de antioxidante, utilizou-se 4,0 g de solução de 1000 mg/kg. Todos os ensaios tiveram sua massa completada até 5,0 g utilizando o OMI puro.

A amostra de 5,0 g era pesada em um tubo de ensaio com uma balança de precisão e posicionada no equipamento já aquecido, ligada a um recipiente contendo 80 mL de água deionizada. Em seguida, iniciava-se o fluxo de oxigênio dentro da amostra e o software utilizado (STABNET) era acionado para iniciar a elaboração do gráfico, resultado das medidas de condutividade da água. A parada acontecia quando o ensaio atingia 164 horas de análise ou 200 μ S/cm de condutividade.

Terminados os ensaios, as amostras bem-sucedidas eram armazenadas em pequenos frascos âmbar e estocados, para proteção contra oxidação da luz, para posteriores análises.

4.2.3 Avaliações do OMI oxidado

4.2.3.1 Índice de acidez total

Os índices de acidez total (IAT) das amostras oxidadas foram determinados utilizando uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,1M, que foi preparada

utilizando 0,179 g de KOH de pureza 87% em um béquer e dissolvida em metanol com auxílio de uma barra magnética e um agitador magnético. Em seguida, a solução foi colocada em um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado até essa marca com metanol.

Para a padronização da solução utilizou-se 0,2g de biftalato de potássio dissolvido em 10mL de água destilada e adicionou-se duas gotas de solução indicadora de fenolftaleína. Então a solução de KOH e metanol foi titulada na solução de biftalato de potássio e água e obtido o fator de correção da solução de KOH.

A solução indicadora utilizada para determinação dos IAT foi a de α -Naftolbenzeína. A solução indicadora foi preparada pesando-se 0,04g de α -Naftolbenzeína e dissolvendo-a com metanol em um béquer. A solução foi transferida para um balão de 100mL e o volume completado até essa marca.

O solvente utilizado para o óleo foi preparado utilizando, em um balão de 1L, 500mL de tolueno, 495mL de álcool isopropílico 5mL de água destilada.

Para os IAT das amostras oxidadas foi pesado 0,1g de cada em um erlenmeyer de 200 mL e adicionado 10 mL do solvente preparado. Adicionou-se 4 gotas da solução indicadora de α -Naftolbenzeína e titulada com a solução de KOH 0,1M. Observou-se mudança de cor na solução analisada, passando de amarelo para verde após a titulação, indicando o ponto de equivalência. Anotou-se então o volume consumido da solução de KOH 0,1M.

Para o cálculo do IAT se usou a Equação 1.

$$IAT = 56,10xMx\frac{(A-B)}{m'} \quad (\text{Eq 11})$$

4.2.3.2 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de infravermelho dá a possibilidade de verificar a composição do óleo antes e depois da oxidação e determinar que mudanças a oxidação trouxe na composição do óleo. O equipamento utilizado era do modelo Nicolet IS5 da Thermo Scientific (Figura 5). Uma gota da amostra de óleo oxidada foi colocada sobre uma lâmina transparente que foi colocada no equipamento para a análise que produziu resultados na região entre 4000 e 400 cm^{-1} .



Figura 5 – Equipamento para análise de infravermelho com transformada de Fourier.

Fonte: Autor

A uma temperatura superior ao zero absoluto, todos os átomos e moléculas encontram-se sob vibração constante em relação uns aos outros. A absorção de radiação infravermelha permite obter informações sobre estas vibrações, as quais são intrínsecas de cada átomo e molécula (GONÇALVES, 2012).

Nos ensaios foram acompanhadas as bandas de 1713 cm^{-1} , que identificam a presença de carbonila presente nos ácidos formados com a oxidação do óleo, e de 720 cm^{-1} , característica de compostos maiores. Quanto maior a área sob essas bandas, maior foi a oxidação do óleo.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análises de óleo sem aditivos

Inicialmente foi realizada a caracterização do óleo mineral isolante, para determinar se suas especificações se enquadram com as da ANP. Na Tabela 2 está o resultado que comprova que o óleo é realmente um OMI.

Tabela 2 – Caracterização do óleo mineral 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.

O óleo sem aditivos foi então analisado utilizando o Rancimat, para que se possa entender o impacto do não uso de aditivos e a influência da temperatura sobre o processo de oxidação. Na Figura 6 são mostradas as curvas obtidas pelo equipamento. Nota-se que o aumento da temperatura faz com que o período de indução diminua, por acelerar o processo da reação.

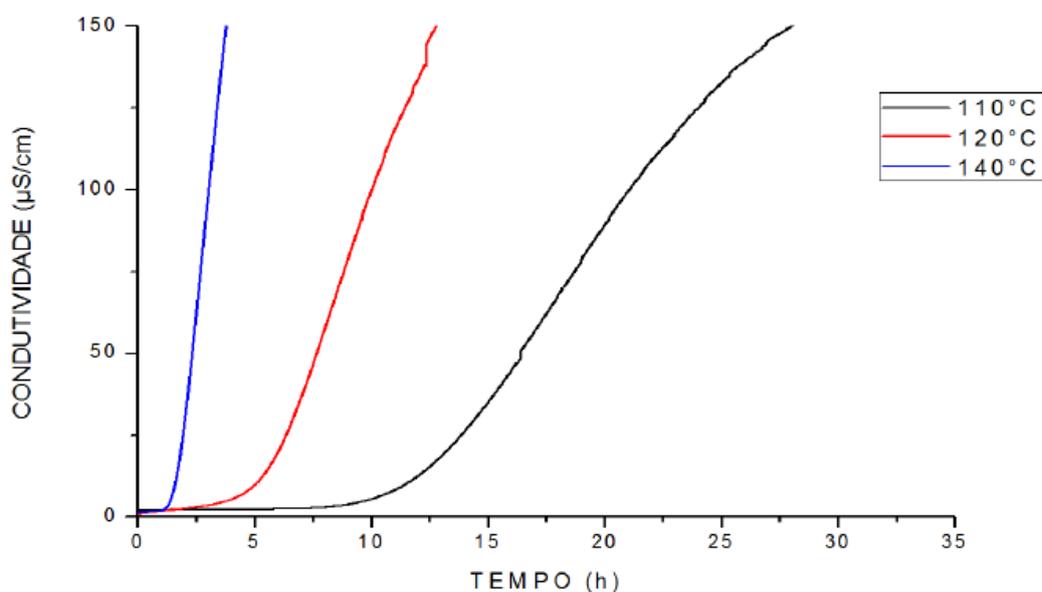


Figura 6 – Curvas de oxidação para amostras de óleo sem aditivos.

Fonte – Autor.

Os tempos de indução são mostrados na Tabela 3, ressaltando a grande influência da temperatura sobre a reação de oxidação e evidenciando a importância do uso de aditivos.

Tabela 3 – Tempos de indução para as amostras de óleo sem aditivos.

Temperatura	Tempo de indução (h)
110 °C	12,0
120 °C	5,5
140 °C	1,6

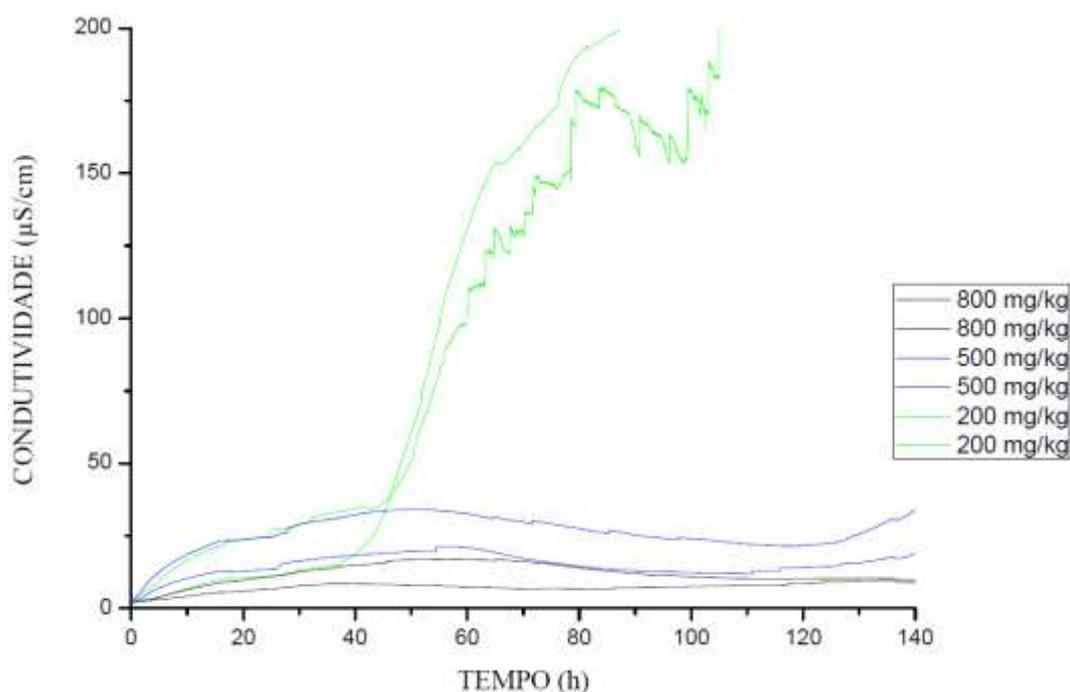
Fonte: Autor.

5.2 Ensaio com óleo aditivado com antioxidante e apassivadores de metais

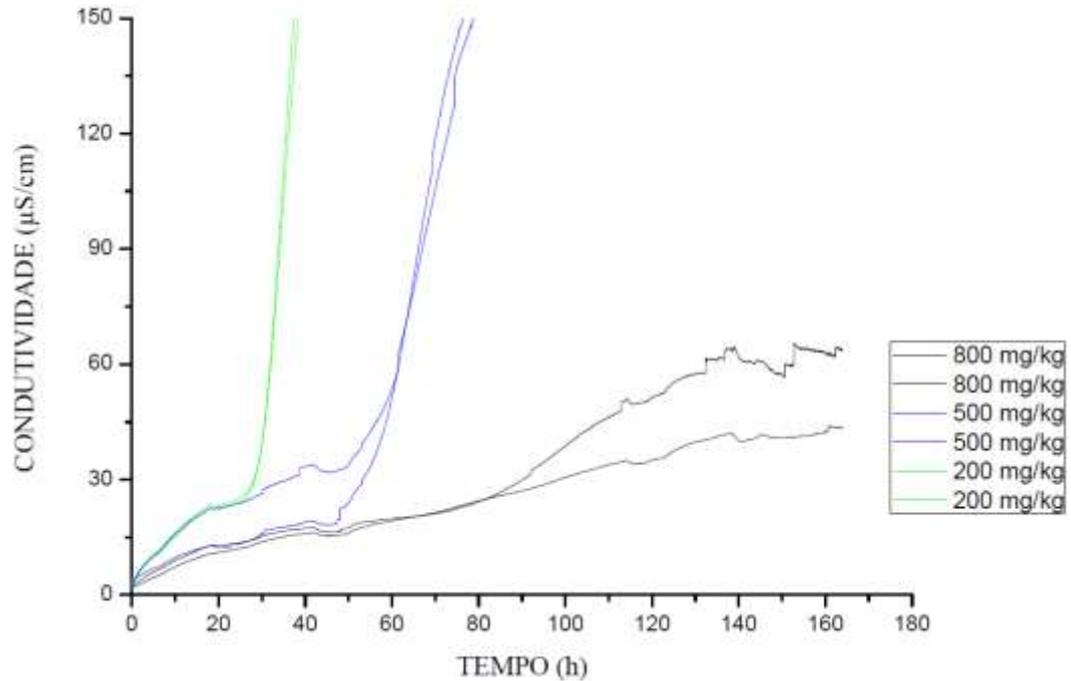
Os gráficos obtidos nos ensaios das amostras com Irganox L115 e BTA estão mostrados na Figura 7.

Quando se compara as curvas de óleo aditivado com as curvas do óleo sem aditivos, percebe-se uma enorme discrepância nos valores de período de indução. Enquanto o óleo sem aditivos a 110 °C atingia o período de indução em cerca de 12 horas, o óleo aditivado com a menor concentração de antioxidante estudada (200mg/kg) demorou mais de 40 horas para atingir o período de indução, sendo mais de três vezes maior.

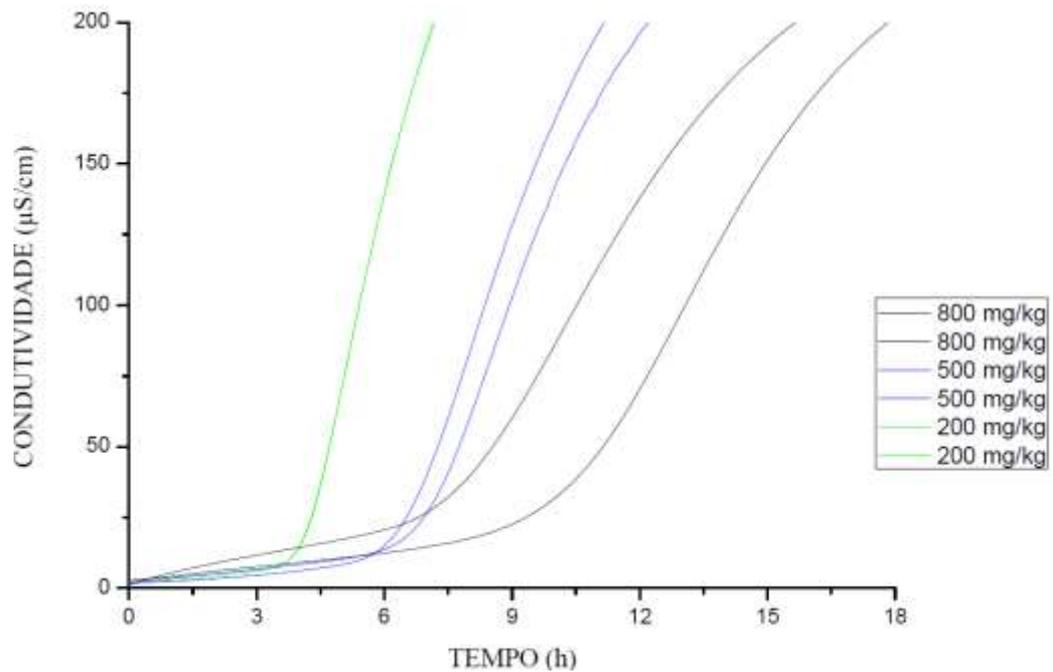
Para 140 °C, enquanto o óleo sem aditivos demorou 1,6 h para atingir o período de indução, o óleo aditivado com 200 mg/kg de antioxidante demorou mais de 4 horas, enquanto o óleo com 800 mg/kg teve seu tempo de indução superior a 8 horas. Dessa forma observamos o quão impactante é a presença de antioxidantes para a preservação dos óleos minerais isolantes.



(a)



(b)



(c)

Figura 7 – Curvas de oxidação para amostras dopadas com Irganox L115 e BTA a 110 °C (a), 120 °C (b) e 140 °C (c).

Fonte: Autor

Os tempos de indução para Irganox L115 e BTA, correspondentes aos gráficos mostrados, estão mostrados na Figura 8.

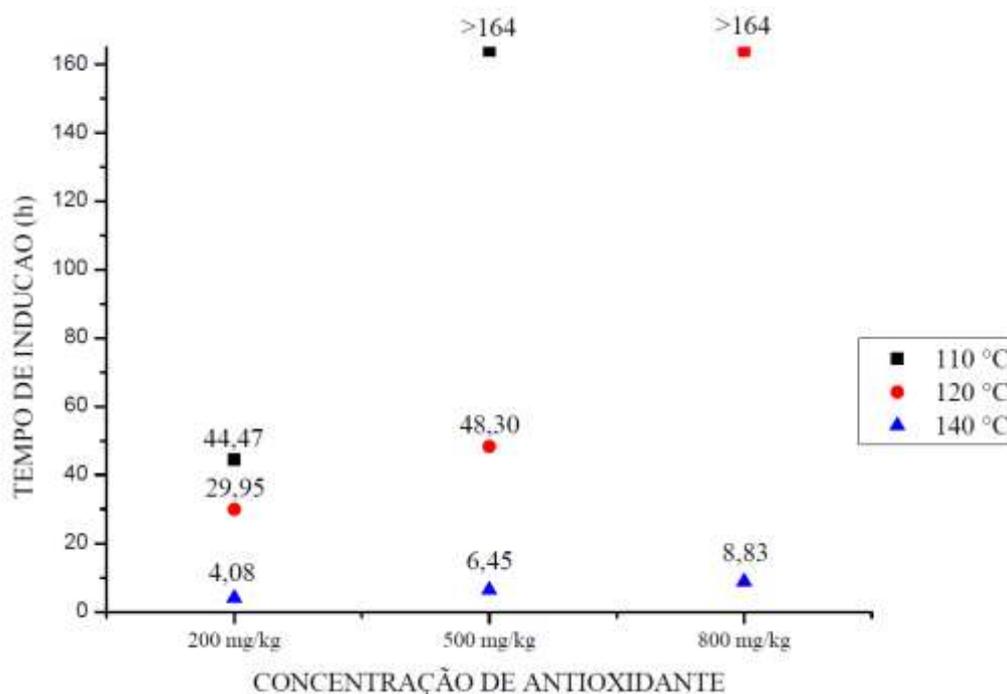
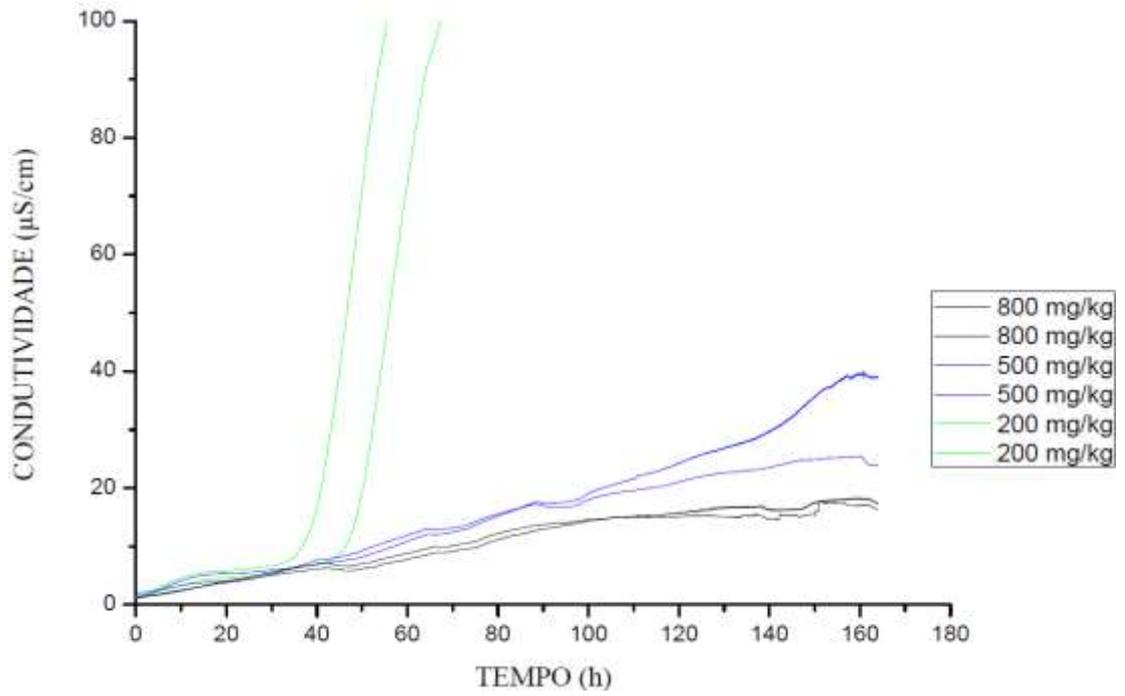


Figura 8 – Tempos de indução médios para amostras de óleo dopadas com Irganox L115 e BTA.

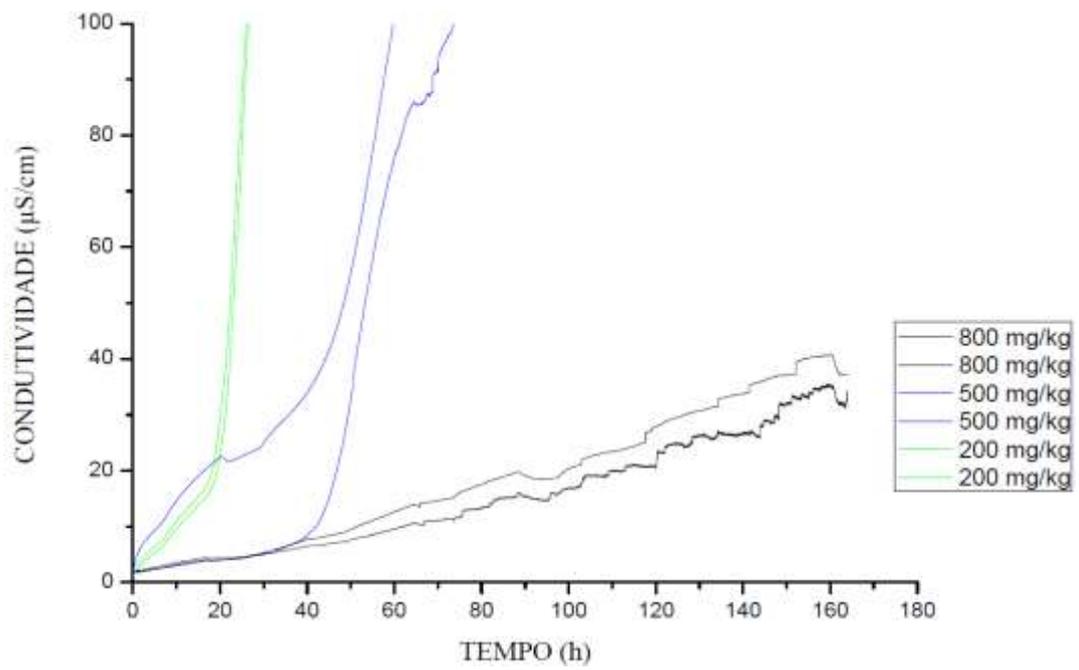
Fonte: Autor.

Pelo que se observa nos gráficos, quanto maior é a concentração de antioxidante no óleo, maior é o tempo de indução das amostras. Isso é explicado pelo fato de o antioxidante proteger o óleo, reagindo com o radical antes dele. Portanto, quanto mais antioxidante estiver presente, mais tempo demorará para que o óleo comece a oxidar. A Figura 8 permite comparar os tempos de indução para as diferentes temperaturas de ensaio, que, mais uma vez, tendem a diminuir quanto maior é a temperatura. Isso acontece porque a temperatura aumenta a velocidade das reações de oxidação, fazendo com que o óleo e o antioxidante se desgastem mais rápido. Observa-se que algumas amostras não atingiram o tempo de indução, pela velocidade da reação de oxidação ser tão baixa que o tempo de 164 h de ensaio não foi suficiente para que ocorresse. Essas amostras possuíam as maiores concentrações de antioxidante nas menores temperaturas de ensaio, sendo esperado delas os maiores tempos de indução.

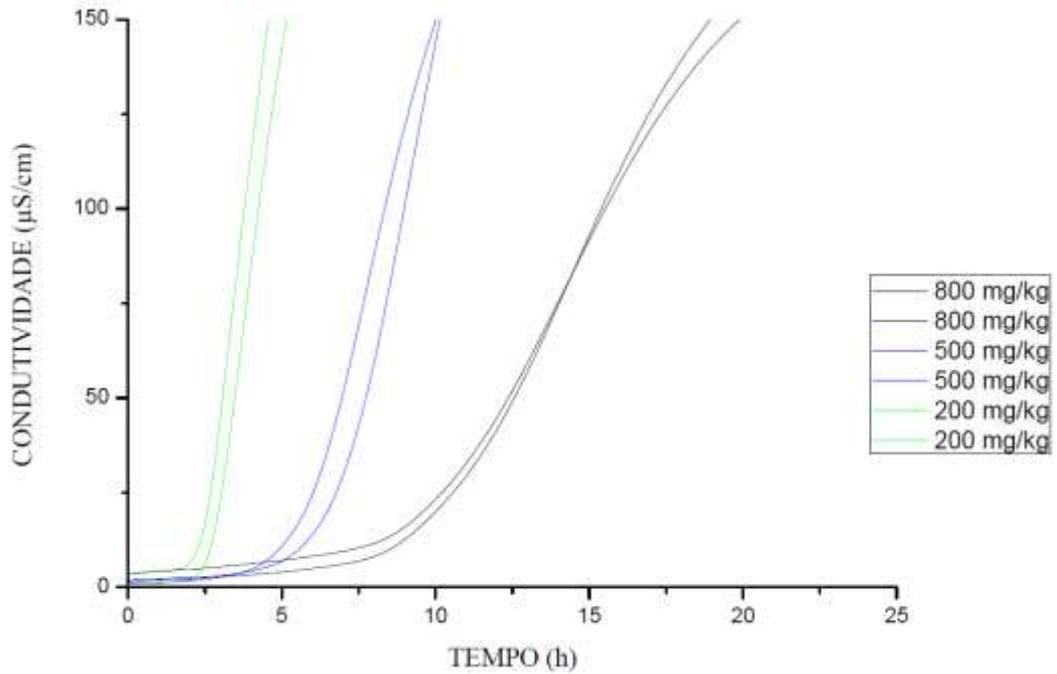
Na Figura 9 estão as curvas para a combinação de Irganox L115 e Irgamet 39 nas três temperaturas de ensaio.



(a)



(b)



(c)

Figura 9 – Curvas de oxidação para amostras dopadas com Irganox L115 e Irgamet 39 a 110 °C (a), 120 °C (b) e 140 °C (c).

Fonte: Autor

Os tempos de indução para Irganox e Irgamet 39, correspondentes aos gráficos mostrados, estão mostrados na Figura 10.

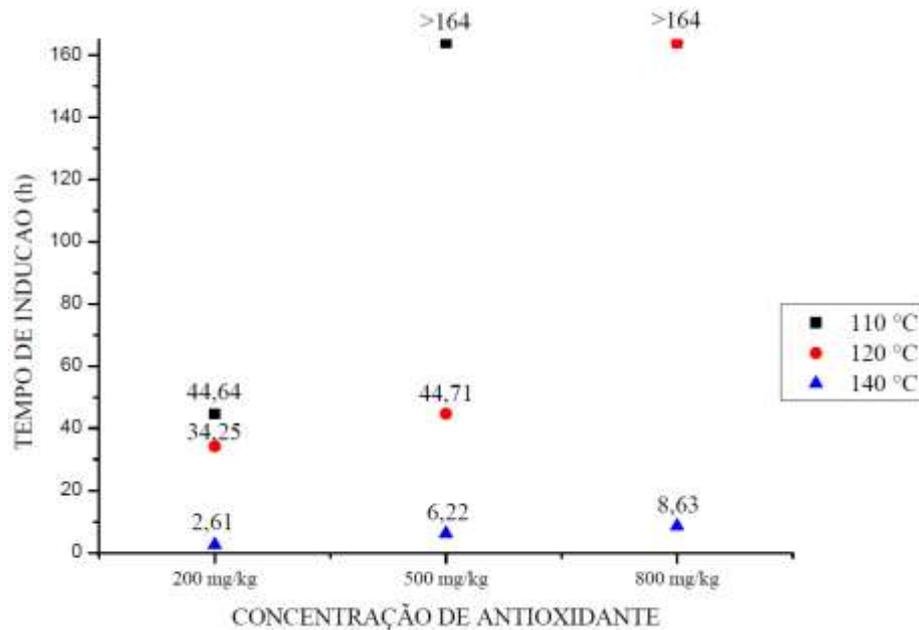


Figura 10 – Tempos de indução médios para amostras de óleo dopadas com Irganox L115 e Irgamet 39.

Fonte: Autor.

Vê-se que o comportamento da combinação de Irganox L115 e Irgamet 39 apresentou as mesmas tendências de aumento do tempo de indução das demais combinações, além de também apresentar amostras que não atingiram o tempo de indução.

Comparando o resultado das amostras, a 110 °C os diferentes apassivadores não se mostraram muito diferentes no o período de indução. A 120 °C, a amostra com BTA apresentou uma estabilidade oxidativa um pouco melhor quando a concentração de antioxidante era de 200 mg/kg, enquanto que a amostra com Irgamet 39 se mostrou superior com 500 mg/kg de antioxidante. A 140 °C a tendência foi bem uniforme. As amostras que possuíam BTA em vez de Irgamet 39 apresentaram melhores resultados.

Após ensaio no Rancimat, foi feita determinação do espectro de infravermelho e determinado o índice de acidez das amostras oxidadas. Na Tabela 4 estão os valores de índice de acidez das amostras com antioxidante e apassivadores a 110 °C. Para 200 mg/kg observamos os maiores valores devido à menor presença de antioxidante nas amostras. Para as amostras com 500 mg/kg e 800 mg/kg de antioxidante que não atingiram o período de indução, ainda houve formação de compostos ácidos, mas em quantidades bem baixas.

As amostras com Irgamet 39 com concentrações de 500 mg/kg e 800 mg/kg apresentaram maior índice de acidez pois, em suas análises de infravermelho, os valores de área sob a banda de 720 cm^{-1} foi maior que das amostras com BTA, sendo de 2,41 u.a. e 1,94 u.a., respectivamente, enquanto as amostras com BTA com mesmas concentrações de antioxidante apresentaram áreas de 1,57 u.a e 1,55 u.a. Um exemplo do espectro de infravermelho gerado está mostrado na Figura 11.

Tabela 4 – Índice de acidez médio para amostras com antioxidante e apassivadores a 110 °C.

Concentração de antioxidante (mg/kg)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	
	Irganox L115 e Irgamet 39	Irganox L115 e BTA
200	4,39	5,96
500	2,99	0,22
800	1,58	0,06

Fonte: Autor.

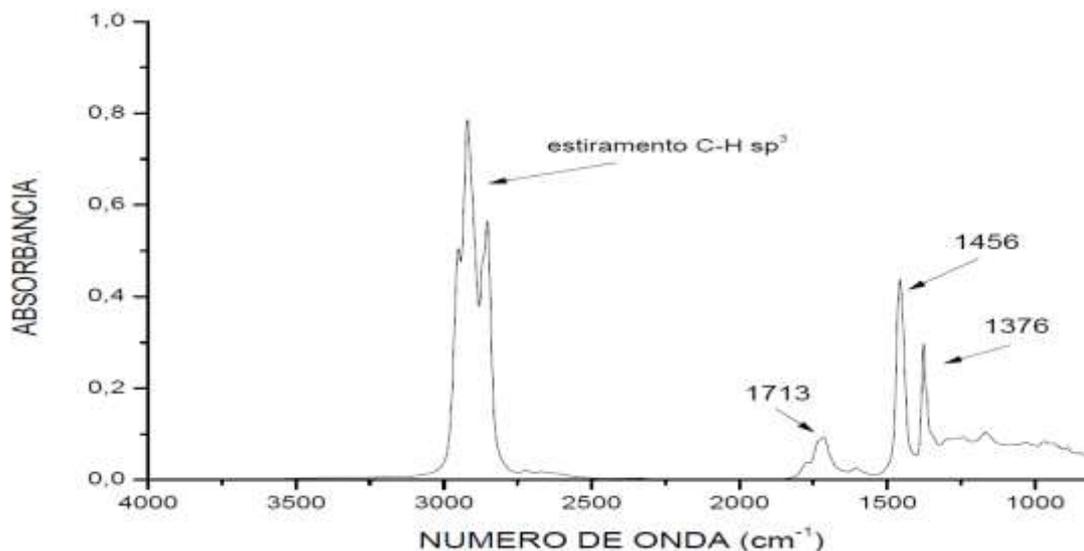


Figura 11 – Espectro de infravermelho da amostra de óleo isolante oxidada com 800 mg/kg de Irganox L115 e 8 mg/kg de Irgamet 39 a 140 °C.

Fonte – Autor.

Na temperatura de 120 °C, como observado na Tabela 5, o índice de acidez tende a diminuir com o aumento da concentração de antioxidante. Os valores de índice de acidez foram bem próximos com 200 mg/kg. Já a 500 mg/kg, houve maior valor para a amostra com BTA devido ao tempo de ensaio ter sido bem superior, refletindo também no seu espectro de infravermelho, com maiores áreas tanto na região de 1713 cm^{-1} , região típica da carbonila (2,62 u.a. para amostra com BTA e 2,08 u.a. para amostra com Irgamet 39), quanto na região de 720 cm^{-1} (2,94 u.a. para amostra com BTA e 2,68 u.a. para amostra com Irgamet 39). Para 800 mg/kg de antioxidante, os valores foram baixos pois as amostras não alcançaram o período de indução.

Tabela 5 – Índice de acidez médio para amostras com antioxidante e apassivadores a 120 °C.

Concentração de antioxidante (mg/kg)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	
	Irganox L115 e Irgamet 39	Irganox L115 e BTA
200	5,6	5,0
500	1,7	3,5
800	1,4	0,4

Fonte: Autor.

Para a temperatura de 140 °C, pelos valores de índice de acidez apresentados na tabela 6, o índice de acidez diminuiu com o aumento de antioxidante. Os valores com 500 mg/kg de antioxidante foram semelhantes, enquanto nas demais concentrações houve um maior índice de acidez nas amostras com BTA, apesar do menor período de indução. Isso é reflexo do maior tempo do ensaio da amostra. Os valores refletiram também no espectro de infravermelho das amostras oxidadas. Tanto a banda de 1713 cm⁻¹ quanto a banda de 720 cm⁻¹ foram maiores nas amostras com BTA (5,88 u.a. e 3,60 u.a. respectivamente, contra 4,94 u.a. e 2,48 u.a. das amostras com Irgamet 39).

Tabela 6 – Índice de acidez médio para amostras com antioxidante e apassivadores a 140 °C.

Concentração de antioxidante (mg/kg)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	
	Irganox L115 e Irgamet 39	Irganox L115 e BTA
200	8,2	13,2
500	5,3	5,4
800	1,7	2,8

Fonte: Autor.

5.3 Ensaio com óleo aditivado de apassivador de metais

Na Figura 12 estão as curvas para ensaios com o óleo aditivado apenas com apassivador Irgamet 39, com a concentração utilizada nos ensaios anteriores (8 mg/kg), de modo a observar o comportamento sem a presença do antioxidante.

Observa-se que o período de indução das amostras apenas com Irgamet 39 ficaram um pouco abaixo das amostras sem aditivos, mostrando, pelo menos na concentração utilizada, que seu impacto é muito pequeno sobre a amostra de óleo sem antioxidantes. Estudos mais detalhados devem ser realizados para determinar o real impacto dessas substâncias.

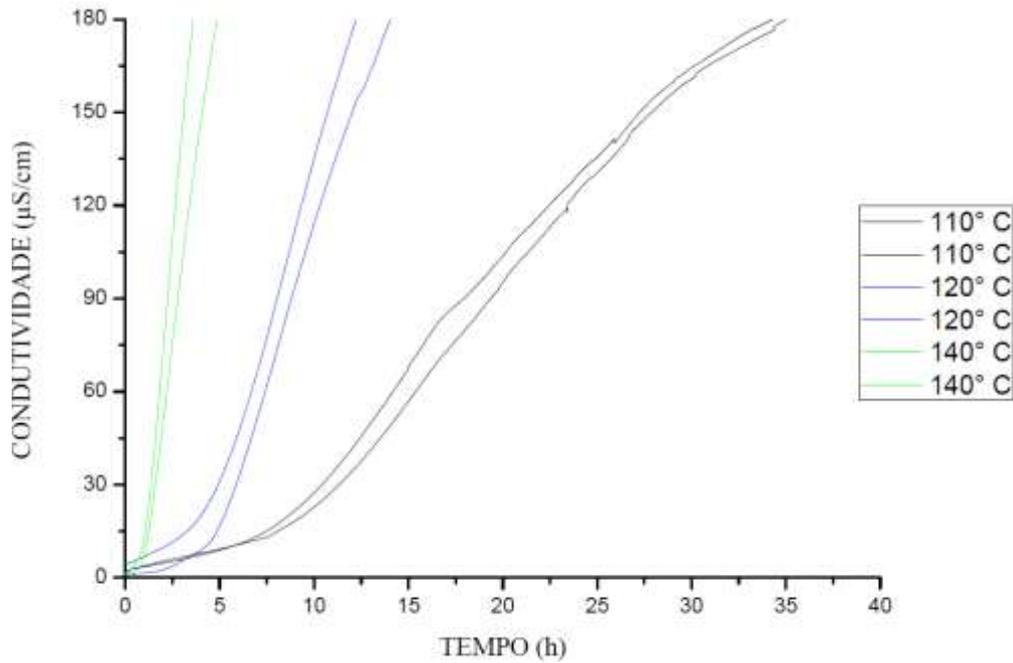


Figura 12 – Curvas de oxidação para amostras dopadas com 8 mg/kg de Irgamet
39.

Fonte: Autor.

Na Figura 13 podem ser vistas as curvas para o óleo apenas com a adição de BTA, na mesma concentração de 8 mg/kg, observando um impacto bem similar entre os dois passivadores sobre o óleo.

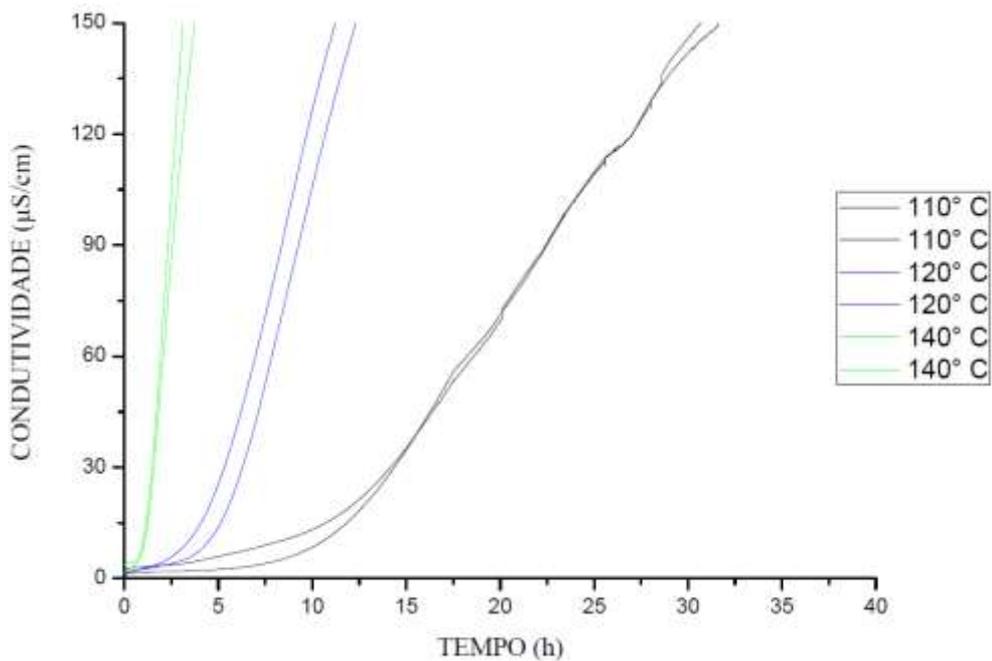


Figura 13 – Curvas de oxidação para amostras dopadas com 8 mg/kg de BTA.

Fonte: Autor.

Podemos observar novamente uma ligeira superioridade do BTA sobre o Irgamet 39 nas amostras analisadas. Seus períodos de indução foram sempre menores, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 – Períodos de indução médio para amostras de óleo dopadas com BTA e Irgamet 39.

Temperatura (°C)	Período de Indução (h)		
	BTA	Irgamet 39	Sem Aditivos
110	10,0	7,5	12,0
120	4,9	4,6	5,5
140	1,1	1,0	1,6

Fonte: Autor.

O índice de acidez das amostras com os apassivadores mostrados na Tabela 8 mostram maiores valores para BTA a 110 °C, por ter apresentado, em seu espectro de infravermelho, maior área na banda de 1713 cm^{-1} , de 7,4 u.a. contra 5,82 u.a. da amostra com Irgamet 39.

Já nas temperaturas de 120 °C e 140 °C, o índice de acidez foi maior nas amostras com Irgamet 39, pois a área da mesma banda era de 9,00 u.a. e 14,61 u.a., respectivamente, enquanto as amostras com BTA apresentaram áreas de 7,60 u.a. e 11,59 u.a. nas respectivas temperaturas. Em todos os casos, porém, os índices de acidez foram bem semelhantes.

Tabela 8 – Índice de acidez médio para amostras com apassivadores a 140 °C.

Temperatura (°C)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	
	BTA	Irgamet 39
110	5,5	4,7
120	5,9	7,0
140	14,4	15,2

Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

A presença de um antioxidante e dois apassivadores de metais foi estudada a diferentes temperaturas e concentrações. O apassivador Benzotriazol se mostrou mais eficiente em geral quando analisado em conjunto ao Irganox L115, atingindo tempos de indução maiores que a combinação com Irgamet 39. As amostras a 110 °C com 500 mg/kg e 800 mg/kg de antioxidante, combinado com qualquer apassivador, oxidam tão lentamente que seus períodos de indução são maiores que o tempo de ensaio. O mesmo ocorre para as amostras a 120 °C com 500 mg/kg de antioxidante.

O estudo da aditivação isolada com apassivadores de metal no óleo gerou resultados muito semelhantes, o que não nos permite concluir qual apassivador é superior na concentração estudada, com exceção dos ensaios à temperatura de 110 °C, onde o Benzotriazol conseguiu tempos de indução maiores. Os apassivadores, quando aditivados isoladamente, também não mudaram significativamente o valor período de indução com relação ao óleo sem aditivos, se mostrando necessário o uso de antioxidantes.

REFERÊNCIAS

- _____. **NBR 7148**. Produto de Petróleo: Determinação da Massa Específica. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **NBR 10441**. Produto de Petróleo: Determinação da Viscosidade Cinemática e Cálculo da Viscosidade Dinâmica. Rio de Janeiro, 2009.
- _____. **NBR 11349**. Produto de Petróleo: Determinação do Ponto de Fluidez. Rio de Janeiro, 2009.
- ANEEL. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 1.ed. Brasília: ANEEL, 2002. Disponível em: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf. Acessado em: 12/03/2017
- ARANTES, J. G. **Diagnóstico de falhas em transformadores de potência pela análise de gases dissolvidos e óleo isolante através de redes neurais**. Dissertação de Mestrado em Engenharia da Energia, Universidade Federal de Itajubá. 2005, 99 f.
- GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2012, 99 f.
- GOZZI, G. G. M.; PAREDE, T. M. S. **Eletrônica: máquinas e instalações elétricas**. 1 ed. São Paulo: Fundação Padre Anchieta, 2011.
- Lance, R.L. **Passivators, what they are and how they work**. NETA World 2006, Spring, 1–3.
- MAIA, M. **Estudo da estabilidade oxidativa de óleos isolantes utilizando o método Rancimat modificado**. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação). Universidade Federal do Ceará, Curso de Química, Fortaleza, 2016, 54f.
- MALEVILLE, X.; FAURE, D.; LEGROS, A.; HIPEAUX, J. C. **Oxidation of Mineral Base Oils of Petroleum Origin: The Relationship between Chemical Composition, Thickening, and Composition of Degradation Products**. Lubrication Science, 9, 60, 1996.
- 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, São Paulo. 2005.
- NOGUEIRA, D. S. **Transformadores de potência – teoria e aplicação: Tópicos essenciais**. 2009. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Curso de Engenharia Elétrica, Rio de Janeiro, 2009, 201f.
- 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.

RITTNER, H. **Tecnologia das matérias graxas**. 2 v. São Paulo, 2001.

Rodriguez, G. R. et al.; **Numerical and experimental thermo-fluid dynamics analysis of a power transformer working in ONAN mode**, Applied Thermal Engineering, 112, 1271-1280, 2017.