

ESTUDOS DE OXIDAÇÃO EM COMPOSTOS PARAFÍNICOS E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ADITIVOS

Melo, A. M. B.¹, Mota, F. A. S.¹, Dias, F. P.¹, Almeida, R. F.¹,
Luna, F. M. T.², Ribeiro, M. O. A.³ Cavalcante Jr., C. L.⁴, Azevedo, D. S. C.^{4*}

¹Estudante do Curso de Engenharia Química, ²Estudante de Mestrado do Curso de Engenharia Química, ³Técnica em Química, ⁴Docente DEQ/CT/UFC.

* UFC/DEQ/GPSA – Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção
Campus do Pici, bloco 709 - Fortaleza - CE - Cep.: 60.455-900
e-mail: aline@gpsa.ufc.br

RESUMO – Óleos minerais parafínicos são derivados do petróleo e podem ser utilizados no isolamento elétrico e resfriamento de equipamentos elétricos como reatores, transformadores, capacitores, etc. A estabilidade termo-oxidativa é um dos aspectos mais críticos na maioria das aplicações dos óleos isolantes, uma vez que está relacionada com a vida útil do óleo em serviço. Esta oxidação decorre da exposição do óleo a agentes como calor, oxigênio, metais e umidade. Os produtos provenientes da oxidação possuem um efeito adverso sobre o desempenho do transformador, causando entre outras coisas, aumento da viscosidade, perda da rigidez dielétrica e sujeira generalizada no sistema. Uma maneira de se retardar a oxidação é por meio da utilização de aditivos antioxidantes, os quais conferem ao óleo maior estabilidade oxidativa. Este trabalho apresenta um estudo cinético experimental das reações de oxidação de um composto parafínico representativo dos óleos minerais de base parafínica (n-hexadecano), de acordo com a norma ASTM D-2440.

INTRODUÇÃO

Os óleos minerais isolantes são amplamente utilizados em equipamentos do setor elétrico como transformadores, chaves a óleo, geradores e capacitores. Sua função é resfriar e evitar a formação de um arco voltaico entre os condutores elétricos do equipamento. A presença de compostos polares diminui a rigidez dielétrica do óleo, assim como o aumento da viscosidade reduz a circulação do óleo no equipamento,

prejudicando assim seu desempenho em serviço (Araújo, 1998).

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. Os principais produtos da oxidação dos óleos minerais isolantes são polares e podem formar gomas que diminuem a transferência de calor, causando

entupimentos e formação de depósitos (lamas). Estes aspectos apontam para a necessidade de buscar um meio de interromper ou retardar a oxidação do óleo em uso para aumentar sua vida útil e seu desempenho, reduzindo assim o custo de manutenção do equipamento. (Araújo, 1996)

Os aditivos são utilizados com a finalidade de prorrogar o tempo de vida útil dos óleos, assegurando assim maior e melhor desempenho do equipamento em questão. As vantagens observadas com estes aditivos são principalmente: uma boa estabilidade à oxidação, continuidade operacional do equipamento e, conseqüentemente, maior vida útil ao mesmo. Os principais aditivos utilizados nos óleos isolantes são os antioxidantes inibidores, apassivadores de metal e aditivos potenciais, entre outros. A presença dos antioxidantes inibidores tem como função interromper a série de reações em cadeia do processo oxidativo, iniciada pelos radicais hidroperóxidos (Maleville *et al.*, 1996). 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, enquanto os aditivos potenciais, que são substâncias inicialmente inativas, têm a característica de se converter durante a oxidação em compostos que exibem uma das propriedades dos grupos inibidores.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar a oxidação de um pseudo-composto representativo dos óleos minerais de base parafínica (n-hexadecano), buscando determinar a taxa de formação de classes de produtos de oxidação e estudar e avaliar a atuação de aditivos adicionados ao composto no processo oxidativo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Efetuuou-se um ensaio de oxidação acelerada com controle do fluxo de oxigênio e temperatura, segundo o método ASTM D-2440.

Ensaio de Oxidação Acelerada

Para a primeira batelada, utilizaram-se 8 tubos para o bloco de oxidação e, em cada um deles, foram colocados 25g do composto, juntamente com uma espiral de cobre, que atua como catalisador, sob um fluxo de oxigênio (1L/h) a uma temperatura constante de 100 °C.

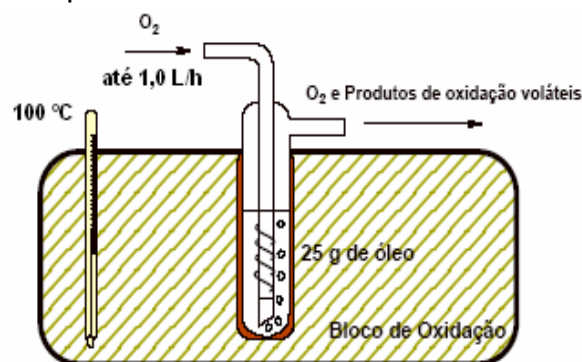
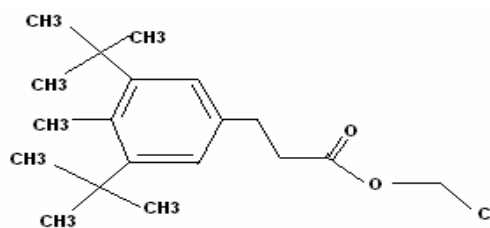


Figura 1: Representação do ensaio de oxidação do óleo.

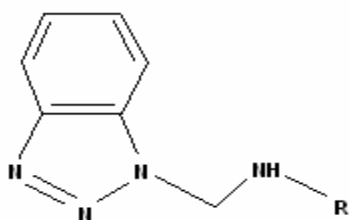
As amostras foram retiradas em intervalos de tempo iguais a 6, 12, 18, 24, 48, 72, 120 e 164 horas a fim de monitorarmos a cinética de oxidação. Para a segunda batelada, seguiu-se a mesma metodologia que para a primeira, com o acréscimo de dois aditivos comerciais. Para uma terceira batelada, foi adicionado aos tubos, com os mesmos componentes da segunda batelada, papel kraft (um pedaço para cada tubo, de dimensões 1,0 cm x 2,5 cm) para reproduzir os componentes de um transformador real e analisar o comportamento do óleo no equipamento.

Neste trabalho, utilizou-se um antioxidante inibidor (a) e um apassivador de metais (b), ambos comerciais, cujas estruturas estão

mostradas na Figura 2. Estes foram os melhores aditivos encontrados por Rabelo Neto (2004), e foram adicionados na proporção de 500 e 8 ppm, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 2: Estruturas moleculares do antioxidante (a) e passivador de metais (b) utilizados.

Análises do Índice de Acidez Total (IAT)

As análises de IAT consistem na medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo. Este indica a contaminação do óleo por outras fontes, bem como a oxidação em serviço. Este método consiste em diluir 1g de amostra de óleo em uma solução de tolueno, isopropanol e água (solução titulante) e titular com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,01M, tendo como indicador uma solução de α - naftol-benzeína. (ASTM D-3339)

Análises de Espectrometria ao Infravermelho (FTIR)

Foi utilizado um espectrofotômetro BIO-RAD FX-3000 FTIR, equi-

pado com um detector DTGS resfriado e dispositivo óptico de KBr. A faixa de varredura usada nas análises foi de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução espectral de 4,0 cm^{-1} . Em todos os casos, as amostras foram analisadas em uma célula de KRS-5 tendo um caminho óptico fixo de 2,0 mm. A oxidação do composto simples foi quantificada e calculada a área espectral da banda de carbonila em volta de 1700 cm^{-1} , que é a região onde compostos carboxilados absorvem a luz. Para calcular a área abaixo da banda de carbonila, o espectro do composto oxidado é subtraído do espectro do composto virgem.

Análises de Viscosidade

É a resistência do óleo ao escoamento contínuo e sem turbulências, inércias ou outras forças. Podemos determinar o efeito da oxidação do óleo em serviço pela condição de viscosidade que ele apresenta no equipamento. Quando muito oxidado, ocorrem problemas como má refrigeração e lubrificação do equipamento. O acompanhamento da viscosidade foi realizado na temperatura de 40°C com a utilização de um viscosímetro de Ostwald. (ASTM D-445)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após efetuadas as análises do índice de acidez total, construiu-se um gráfico para melhor entendimento do resultado, como mostrado na Figura 3.

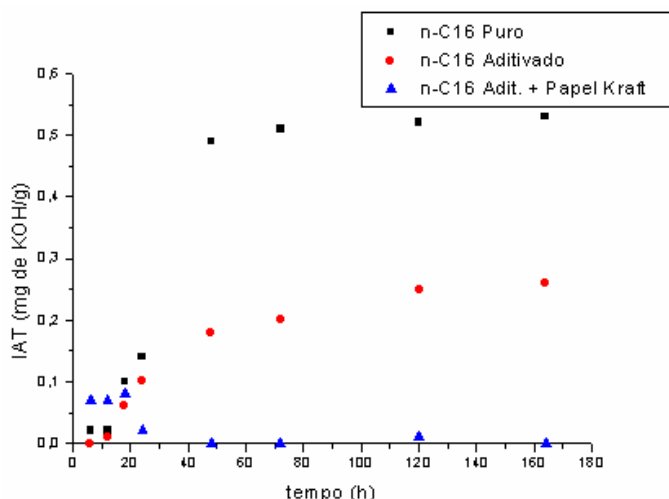


Figura 3: Evolução do IAT durante o ensaio de oxidação para as três bateladas estudadas.

A primeira batelada com apenas o composto puro mostra uma variação crescente da oxidação, atingindo um IAT constante após 72 horas de oxidação. Apesar do gráfico se apresentar crescente na oxidação da segunda batelada, o que se observa em comparação com a primeira é a redução da oxidação devido à atuação dos aditivos comerciais acrescentados nesta oxidação, o que já era previsto. Observa-se também uma constância no valor de IAT com 120 horas de oxidação. O que não se esperava era a baixa oxidação do óleo na terceira batelada, com valores bem inferiores, se comparados às outras duas oxidações aceleradas. Na presença de papel, o óleo deveria se oxidar mais que o óleo apenas com aditivos. Apesar da presença de aditivos, o papel atuaria como um oxidante, pois com o tempo ele se degrada, apresentando a água como um dos produtos dessa degradação. Sabe-se que a água é uma forte substância oxidativa. O que foi observado é que houve um aumento do IAT acima dos valores das bateladas anteriores nas primeiras 20 horas de oxidação, conforme esperado. No entanto, após 20 horas de oxidação o índice de acidez reduziu-se a praticamente zero,

indicando um desaparecimento (consumo) de compostos ácidos. Para confirmar os dados obtidos neste estudo, seria necessário efetuar análises de cromatografia gasosa para monitorar o consumo (degradação) do n-hexadecano.

A figura 4 ilustra três espectros FTIR obtidos a diferentes tempos de oxidação. Percebe-se que aumenta a área da banda de carbonila em torno de 1700 cm^{-1} , que é onde se encontram os compostos carboxilados.

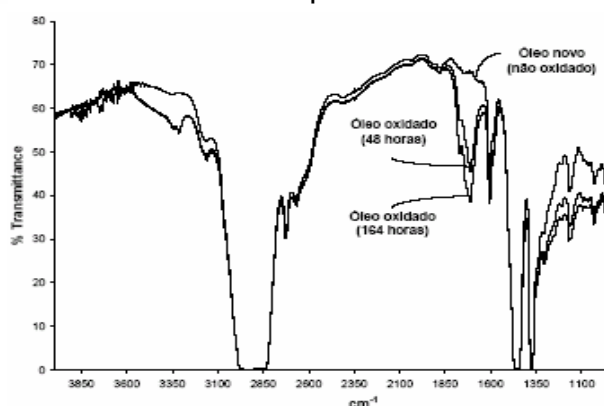


Figura 4: Ilustração de espectros de amostras de óleo isolante não oxidado e oxidado sem aditivos durante 48 e 164 horas.

Construiu-se um gráfico a partir dos dados obtidos pelas análises de FTIR. A figura 5 mostra a área da banda de carbonila (1700 cm^{-1}) como função do tempo de oxidação para cada uma das 3 bateladas estudadas.

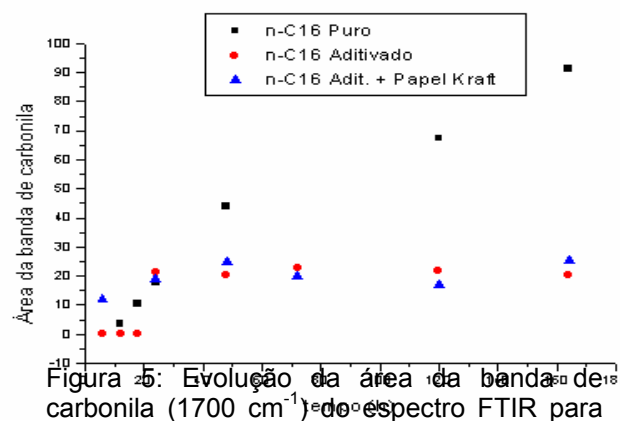


Figura 5: Evolução da área da banda de carbonila (1700 cm^{-1}) do espectro FTIR para as 3 bateladas estudadas.

Ao analisar o gráfico da Figura 5, observa-se que quando o composto

é oxidado puro, há uma crescente concentração de grupos carbonilas formados durante a oxidação. Na segunda e terceira bateladas há uma estabilização da concentração desses grupos, num valor inferior aos da primeira batelada. Entre elas não se observou diferenças significativas, pois os valores se alternam ao longo da oxidação.

A figura 6 traz os valores de viscosidade das amostras coletadas nas três bateladas. Para efeito de comparação, identificou-se a viscosidade do n-hexadecano não oxidado com uma linha contínua. Analisando o gráfico, observa-se uma flutuação dos pontos obtidos com as amostras, após sua análise no viscosímetro. Essa variação da viscosidade nas três bateladas encontra-se em torno 3,0 cSt, variando 6% para mais ou para menos. A análise de viscosidade das três bateladas, serviu para efeito comparativo com o n-hexadecano virgem.

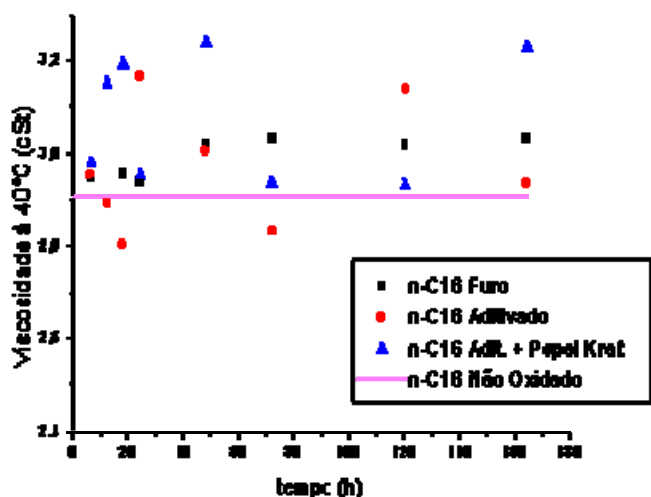


Figura 6: Evolução da viscosidade a 40°C durante o ensaio de oxidação para as 3 bateladas estudadas. A viscosidade do n-hexadecano não oxidado está indicado pela linha contínua.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram a ação dos aditivos comerciais aplicados neste estudo, demonstrada por meio da diminuição da acidez, e da concentração dos grupos carbonila em relação à oxidação do n-hexadecano puro. Em todas as análises realizadas, relacionadas à primeira e a segunda bateladas, os resultados obtidos mostram que a segunda batelada apresentou melhores resultados em relação à primeira, no qual foram aplicados os aditivos, assim como a redução na área da banda de carbonila, comprovando a redução de compostos carboxilados. Entretanto, observa-se alguns resultados inesperados na terceira batelada, na qual se adicionou papel kraft. Apesar de sua presença, os aditivos foram totalmente eficazes, principalmente na redução do IAT. Finalizado este trabalho, futuros estudos deverão ser realizados mais profundamente sobre a atuação do papel kraft durante a oxidação de óleos isolantes, com a inclusão de análises composicionais por cromatografia gasosa.

REFERÊNCIAS

- ASTM D-3339, *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Semi-Micro Color Indicator Titration*. 1998 Annual Book of ASTM Standards, Petroleum Products and Lubricants (I), 1998.
- ASTM D-445, *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids*. 1998 Annual Book of ASTM Standards, Petroleum Products and Lubricants (I), 1998.
- ASTM D-2440, *Standard Test Method of Oxidation Stability of Mineral Oil*. 1998 Annual Book of ASTM

- Standards, Petroleum Products and Lubricants (I), 1998.
- ARAÚJO, M.A.S., Adsorção Aplicada ao Refino de Óleos Lubrificantes Usados. Doutorado (Tese), 150 p. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.
- ARAÚJO, M. A. S., Óleos Básicos Lubrificantes, Apostila do curso básico de lubrificantes – PETROBRÁS, outubro/1998.
- 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.
- RABELO NETO, R. C.; LIMA, D. O.; PINHEIRO, T. D. S.; ALMEIDA, R. F.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS, M. S. G.; ARAÚJO, M. A. S.; CAVALCANTE Jr., C. L.; AZEVEDO, D. C. S., “Thermo-Oxidative Stability of Mineral Naphthenic Insulating Oils: Combined Effect of Antioxidants and Metal Passivator”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 7428-7434, 2004.

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao CNPq e ao Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção ao apoio financeiro e logístico.