

## REMOÇÃO DE COMPOSTOS OXIDADOS DE ÓLEOS ISOLANTES USADOS POR EXTRAÇÃO COM MICROEMULSÃO

A. Cristina M. Silva<sup>(1)</sup>, Wagner L. N. de Lima<sup>(1)</sup>, Tereza N. Castro Dantas<sup>(1)</sup>,  
Afonso A. Dantas Neto<sup>(1)</sup> e Célio L. Cavalcante Jr.<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Departamento de Engenharia Química – PRH-ANP-14

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Av. Senador Salgado Filho, s/n, Campus Universitário, Lagoa Nova

59.072-970, Natal, RN, Brasil – e-mail: tereza@quimica.ufrn.br

Rede N/NE de Pesquisa em Combustíveis e Lubrificantes

<sup>(2)</sup> Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará (UFC)

Campus do Pici, Bl. 709 - 60.455-760, Fortaleza, CE, Brasil

Tel: (55)(85)288-9611 - Fax: (55)(85)288-9601 – e-mail: celio@ufc.br

**Resumo** – A presença de compostos oxidados em um óleo isolante para transformador pode provocar falhas e descargas elétricas. Estes compostos são oriundos do processo termo-oxidativo. A remoção dos compostos oxidados garante uma extensão da vida útil do óleo isolante.

Compostos oxidados dos óleos isolantes são normalmente removidos via processo de adsorção em argilas ativadas. Este trabalho propõe-se a investigar a capacidade das microemulsões para extrair os compostos degradados do óleo isolante.

O tensoativo comercial Tensiofix 8426 e os álcoois isoamílico, octanol e butanol foram utilizados na extração dos compostos oxidados. As frações de óleos coletadas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ . Análises do Índice de Acidez Total (IAT) (ASTM-3339) e da cor ASTM (ASTM 1500) também foram realizadas.

Os resultados obtidos indicam que a extração com microemulsão é um método promissor na remoção de compostos oxidados do óleo isolante.

Palavras-Chave: Óleo Isolante, Compostos Oxidados, Extração, Microemulsão

**Abstract** – The presence of oxidated compounds in transformer insulating oil may cause failures and electric discharges. These compounds are derived from thermo-oxidative process. The removal of oxidated compounds can cause an increase in a commercial life cycle of insulating oil.

Normally, oxidated compounds of insulating oils are removed by adsorption process using activated clays. In this work one investigates the capacity of the microemulsion to extract the degradation products from insulating oil.

Commercial surfactant Tensiofix B8426 and the isoamyl, butanol and octanol alcohols were used in the extraction of oxidated compounds. Oil fractions collected were analyzed by infrared spectroscopy in the range 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . Total Acid Number (IAT) (ASTM-3339) and color ASTM (ASTM 1500) were done too.

The obtained results show that the extraction by microemulsion is a promising method to removal oxidated compounds from insulating oil.

Keywords: Insulating Oil, Oxidated Compounds, Extraction, Microemulsion

## 1. Introdução

Os óleos isolantes são lubrificantes especiais, derivados do petróleo, utilizados para isolar e resfriar equipamentos elétricos, principalmente transformadores.

O óleo isolante para transformador, durante sua utilização, sofre degradação termo-oxidativa, que resulta na formação de compostos polares oxigenados, nitrogenados e sulfurados. Estes compostos causam alterações nas propriedades do óleo, tais como perda das propriedades elétricas, aumento da acidez e aumento da viscosidade. Quando estas alterações são observadas, o óleo deve ser substituído, apesar de ainda possuir uma apreciável fração lubrificante. A remoção destes compostos permite que o óleo isolante oxidado possa ser novamente utilizado, sem causar prejuízo ao transformador.

É difícil de distinguir os produtos específicos oriundos do processo de oxidação, devido à diversidade de compostos formados. É mais fácil, entretanto, identificar a classe funcional dos mesmos. A oxidação do óleo produz peróxidos, aldeídos, ácidos, água, lamas e gases.

Tradicionalmente, técnicas analíticas têm sido usadas para monitorar a formação dos produtos de oxidação e, assim, as mudanças nas propriedades físicas do óleo de transformador. Por exemplo, índice de acidez total (IAT), tensão interfacial (TI) e viscosidade são parâmetros amplamente aceitos no monitoramento do processo de oxidação do óleo. Vários autores comentam a utilização da espectrofotometria de infravermelho como ferramenta para a detecção das mudanças nas condições químicas e físicas do óleo (Bowman e Stachowiak, 1996; Coates e Setti, 1985; Egorova, Zuseva e Zaitseva, 1978).

Uma característica básica estrutural de quase todos os produtos de oxidação é o grupo carbonila. Os espectros no infravermelho do óleo de transformador usado apresentam bandas características na região de 1700 a 1720  $\text{cm}^{-1}$  (Jovanovic, Skala, Marjanovic et alii, 1985). O espectro de um óleo novo não possui bandas dentro destes limites.

Nas últimas décadas, o uso de microemulsões em vários campos tem sido o foco de pesquisadores devido sua variedade de aplicações tecnológicas, por exemplo: como extração de metais, recuperação de poços petrolíferos, combustão, reações orgânicas, purificação de proteínas, solubilização de compostos polares, entre outras (Moulik e Paul, 1998). Microemulsão é um fluido isotrópico termodinamicamente estável, constituído da mistura de fase aquosa, fase oleosa, tensoativo e, em muitos casos também de um cotensoativo (Atwood and Florence, 1983 e Robb, 1982).

Neste trabalho, apresentam-se os resultados da extração utilizando microemulsão como solvente, a fim de avaliar sua capacidade de remoção dos compostos oxidados do óleo isolante de transformador.

## 2. Método Experimental

### 2.1. Fase Fluida

Utilizou-se uma amostra de óleo isolante usado, fornecido gentilmente por Construções Eletromecânicas S. A. (CEMEC), retirado de um transformador trifásico de 45 kV. As propriedades deste óleo encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do óleo isolante usado.

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO	RESULTADOS	ESPECIFICAÇÕES ÓLEO ISOLANTE NAFTÊNICO	UNIDADES
Cor ASTM	ASTM D 1500	3,3	1,0 (máx)	
Densidade a 20/4°C	ASTM D 1298	0,8777	0,861 a 0,900	$\text{g/cm}^3$
Distribuição de carbonos	ASTM D 3238		Sem Especificação	
Aromáticos		10,7		
Naftênicos		39,9		
Parafínicos		49,4		
Enxofre total	ASTM D 2622	0,11	Sem Especificação	
Índice de Acidez Total (IAT)	ASTM D 974	0,19	0,03 (máx)	mg KOH/g
Índice de Refração	ASTM D 1218	1,4845	Sem Especificação	
Índice de Viscosidade	ASTM D 445	51	Sem Especificação	

### 2.2. Tensoativo:

Empregou-se o tensoativo comercial Tensiofix B8426, fornecido gentilmente pela Agripec Química e Farmacêutica S.A.. Este tensoativo é uma mistura de tensoativos aniônico (alquil-aril-sulfonato de cálcio) e não iônico (alquil-aril-álcool polialcoxilado), n-butanol e diacetona álcool. As propriedades do tensoativo são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades tensoativo Tensiofix B8426

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO	RESULTADOS
Estado físico	MSDS, 91/155 EEC	Líquido Escuro
Aspecto	MSDS, 91/155 EEC	Viscoso
Odor	MSDS, 91/155 EEC	Butanol
Cor	MSDS, 91/155 EEC	Amarelo
PH	MSDS, 91/155 EEC	5 à 7
Faixa de ebulição	MSDS, 91/155 EEC	1 à 11°C
Ponto de fulgor	MSDS, 91/155 EEC	> 34°C
Densidade Relativa	MSDS, 91/155 EEC	1,02 à 20°C
Viscosidade à 50°C	MSDS, 91/155 EEC	450 mPa.s

Fonte: Agripec Química e Farmacêutica S.A

### 2.3. Diagramas de Fases

O diagrama de fases é utilizado para determinar as regiões de microemulsão para um dado sistema, composto de um tensoativo (T), um cotensoativo (C) (a uma razão C/T constante), uma fase aquosa e uma fase oleosa, representada por um diagrama pseudoternário.

O procedimento usado para a obtenção da região de microemulsão baseia-se na titulação da mistura cotensoativo/tensoativo e fase oleosa com fase aquosa, ou na titulação de um ponto de microemulsão com a fase aquosa ou com a fase oleosa. As regiões são caracterizadas por meio da mudança no aspecto físico do sistema, de acordo com a classificação de Winsor. A delimitação das regiões no diagrama pseudoternário é feita por meio das frações mássica de cada ponto.

Neste trabalho foi estudada a influência do cotensoativo e da razão de C/T na determinação da região de microemulsão.

### 2.4. Extração com Microemulsão

O estudo da extração foi realizado pelo método a contato simples e à temperatura ambiente. O sistema em estudo foi agitado por cerca de 10 minutos, em seguida mantido em repouso até completa separação das fases. Após a separação das fases, coletou-se a parte superior, onde se encontra o óleo tratado, da fase inferior onde se encontra os compostos oxidados. As frações de óleos coletadas foram analisadas quanto à cor ASTM, método (ASTM 1500), o Índice de Acidez Total (IAT), método (ASTM 3369) e analisadas por espectroscopia na região do infravermelho.

## 3. Resultados e Discussão

Procurou-se identificar a influência do cotensoativo na formação da região de microemulsão quando se utilizou o tensoativo Tensiofix B8426. Para tanto empregou-se como cotensoativo os álcoois: n-butanol, isoamílico e o octanol e como fase orgânica o querosene. Os resultados mais expressivos foram obtidos utilizando o butanol como cotensoativo, como pode ser verificado nas Figuras de 1, 2 e 3.

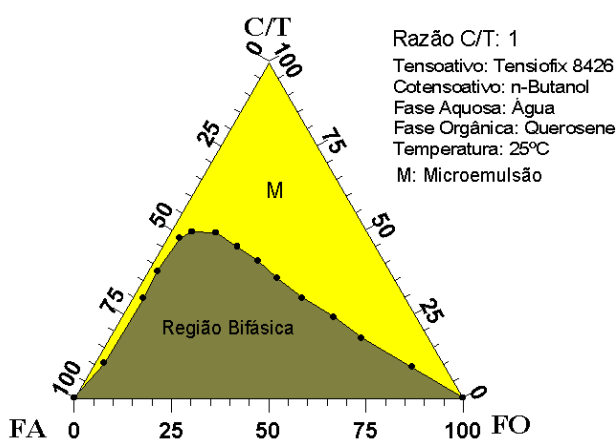


Figura 1: Diagrama pseudoternário do sistema: 8426/butanol/querosene/água

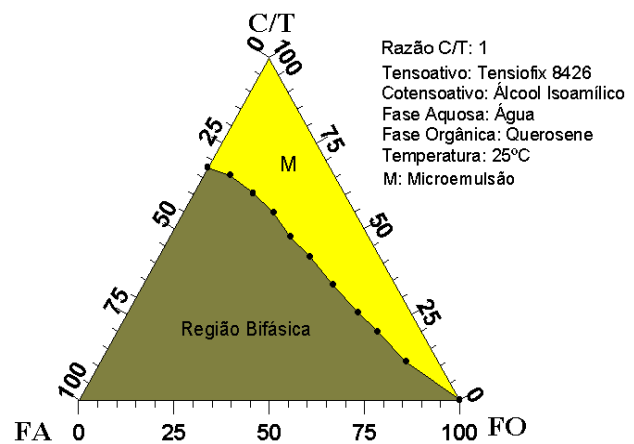


Figura 2: Diagrama pseudoternário do sistema: 8426/isoamílico/querosene/água

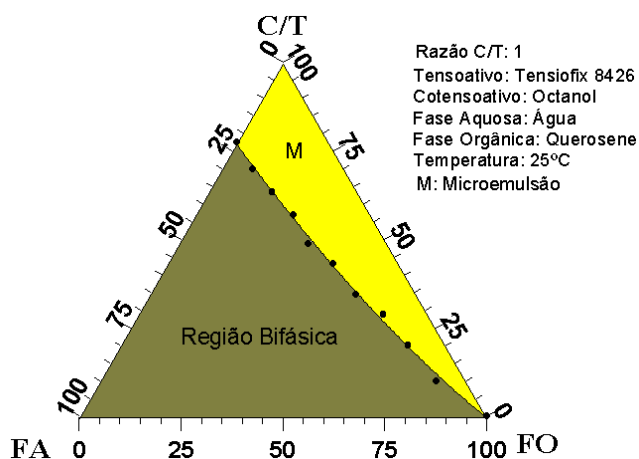


Figura 3: Diagrama pseudoternário do sistema: 8426/octanol/querosene/água

Após a delimitação das regiões de microemulsão, foi escolhido um ponto no diagrama pseudoternário de cada sistema e foi realizada a extração dos compostos oxidados do óleo isolante. Os pontos escolhidos foram os dos ensaios 4, 7 e 13, com as seguintes composições: 15% 8426 e álcool isoamílico, 5% de água e 80% de querosene; 15% 8426 e octanol, 5% de água e 80% de querosene e 15% 8426 e butanol, 5% de água e 80% de querosene.

As frações de óleo obtidas foram analisadas quanto ao IAT (Índice de Acidez Total). O IAT está diretamente relacionado com a quantidade de compostos oxidados contida no óleo, por isto a importância de estudar este parâmetro. A ASTM, American Society for Test Materials, recomenda que um óleo novo deva ter no máximo 0,03 mg KOH/g. O IAT das amostras foi medido antes e após a extração. Sendo o sistema 15% 8426 e butanol, 5% de água e 80% de querosene o que melhor removeu os compostos oxidados, uma vez que a redução do índice de acidez foi de 42%, como pode ser verificado na Tabela 3. A Figura 4 mostra uma comparação entre o óleo degradado e o óleo recuperado pelo processo de extração com microemulsão.

Tabela 3. Comparação entre o óleo usado e os óleos tratados

ENSAIOS	COR ASTM	IAT (mgKOH/g)	REDUÇÃO (%)
Óleo Usado	3,3	0,19	
4	2,5	0,15	21
7	2,3	0,14	26
13	2,3	0,11	42

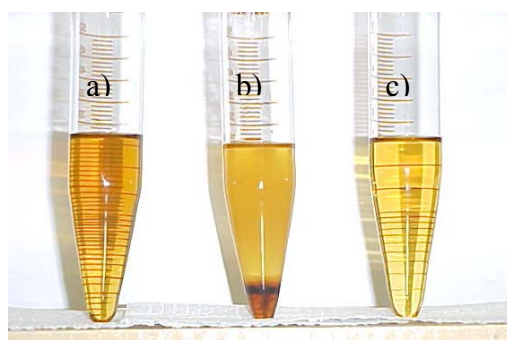


Figura 4. Comparação entre o óleo usado (a), óleo tratado (c) e extração com microemulsão (b).

As amostras coletadas também foram avaliadas quanto à cor ASTM e a altura da banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$ , obtida por meio de análise espectrofotométrica de infravermelho, onde a faixa de  $1700\text{ a }1760\text{ cm}^{-1}$  representa a região mais importante do espectro, para os estudos de oxidação de lubrificantes, pois nela absorvem os compostos contendo ligações C=O (deformação axial). Como pode ser observado nas Figuras 5, 6, 7 e 8.

Da análise das Figuras 5, 6, 7 e 8 pode-se comprovar que o óleo tratado com os sistemas contendo álcool isoamílico, octanol e butanol embora tenham promovido uma redução dos compostos oxidados associados ao grupo carbolina, a remoção não foi completa. O melhor resultado foi obtido com o sistema que tinha o butanol como cotensioativo, onde a banda característica do grupo carbolina desapareceu, coerente com o IAT.

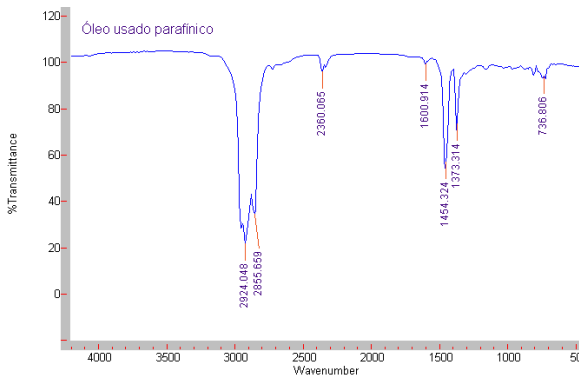


Figura 5. Espectro na região do infravermelho do óleo oxidado

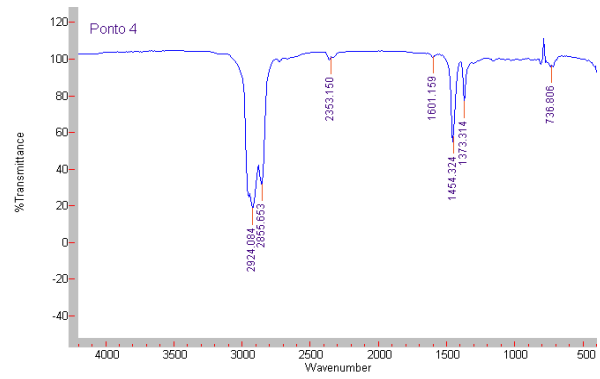


Figura 6. Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado no ensaio 4.

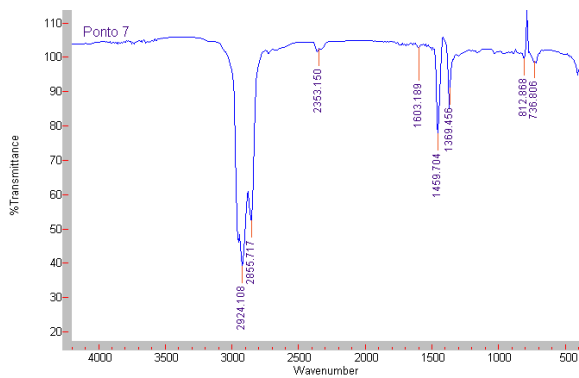


Figura 7. Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado no ensaio 7.

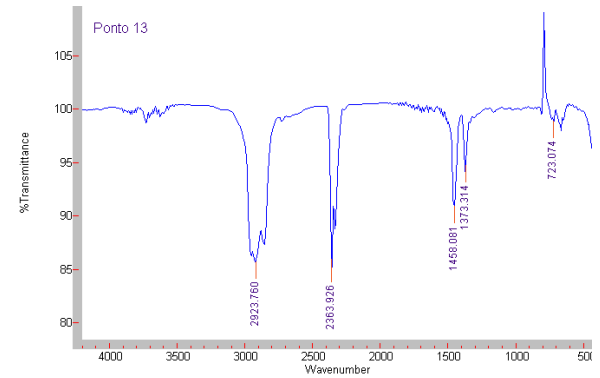


Figura 8. Espectro na região do infravermelho do óleo recuperado no ensaio 13.

O sistema utilizando butanol como cotensoativo foi o que apresentou melhor resultado, então resolveu-se estudar o efeito da concentração da mistura equimolar tensoativo/cotensoativo. Portanto novos pontos (12, 13 e 14) foram escolhidos com as seguintes composições: 10% 8426 e butanol, 5% de água e 85% de querosene, 15% 8426 e butanol, 5% de água e 80% de querosene e 20% 8426 e butanol, 5% de água e 75% de querosene. A Tabela 4 mostra a influência da concentração da mistura tensoativo tensiofix B8426 e do cotensoativo, butanol, no processo de extração dos compostos oxidados do óleo isolante de transformador. Analisando a Tabela 4 pode-se concluir que o melhor ponto para a extração continua sendo o ponto 13. Este resultado também foi confirmado pelas análises espectrofotométricas na região do infravermelho que mostraram a ausência de absorção do grupo carbonila. Neste estudo observou-se que os pontos 12 e 13 tiveram eficiência semelhante quanto à remoção dos produtos oxidados.

Tabela 4. Influência da concentração da mistura Tensiofix B8426 e butanol na extração de compostos oxidados.

ENSAIOS	COR ASTM	IAT (mgKOH/g)	REDUÇÃO (%)
Óleo Usado	3,3	0,19	
12	2,3	0,12	37
13	2,3	0,11	42
14	2,2	0,13	32

#### 4. Conclusões

O tensoativo Tensiofix B8426 apresentou maior região de microemulsão quando foi utilizado o butanol como cotensoativo e o querosene como fase orgânica a uma razão C/T = 1.

O sistema Tensiofix B8426 e butanol foi o que apresentou o maior percentual de diminuição no Índice de Acidez Total (IAT) de 0,19 para 0,11 mg KOH/g, este resultado não se encontra dentro os limite especificados para um isolante novo, mas é um indício de um sistema promissor.

Os testes realizados variando a concentração da mistura equimolar Tensiofix B8426 e butanol demonstrou que a melhor composição da microemulsão para a extração de compostos oxidados do óleo isolante de transformador é: 15% de Tensiofix B8426 e butanol, 5% de água e 80% de querosene.

#### 5. Agradecimentos

Os autores desejam agradecer a Agência Nacional de Petróleo – ANP-PRH-14, à CEMEC e à AGRIPPEC pelo fornecimento da matéria-prima.

#### 8. Referências

- ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T.. *Surfactants Systems*. 1ª.edição, London: Chapman and Hall, 1983.
- BOWMAN, W. F. e STACHOWIAK, G.W.. New Criteria to Assess the Remaining Useful Life of Industrial Turbine Oils. *Lubrication Engineers*, 52 (10), 745-750, 1996.
- COATES, J. P. e SETTI, L. Infrared Spectroscopic Methods for the Study of Lubricant Oxidation Products. *ASLE Transactions*, 29 (3), 394-401, 1985.
- EGOROVA, K. A.; ZUSEVA, B. S. e ZAITSEVA, A. N.. Mechanism of Action of Antioxidant Addives in Mineral Oils. *Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*, n. 7, 51-53, 1978.
- JOVANOVIC, N.; SKALA, D.; MARJANOVIC, M.; et alii, The Possibility of Zeolite Application in the Used Motor Oil Refining Process. *Zeolites*, 653-658, 1985.
- MOULIK, S. P. e PAUL, B. K.. Structure, Dynamics and Transport Properties of Microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 78, 99-195, 1998.
- ROBB, I. D.. *Microemulsions*. 1ª edição, New York: Plenum Press, 1982.