

AÇÃO ADSORVENTE DA BAUXITA SOBRE ÓLEO ISOLANTE NOVO

Geraldo Eduardo da Luz Júnior, João Mariz Guimarães Neto e José Machado Moita Neto*

Departamento de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Federal do Piauí, Campus da Ininga, 64049-550 Teresina - PI

Recebido em 18/5/04; aceito em 29/9/04; publicado na web em 17/2/05

ADSORBING ACTION OF BAUXITE ON NEW INSULATING OIL. Samples of new insulating mineral oil, after contact with bauxite, were analyzed by visible spectrophotometry, impedance spectroscopy and their total acidity index was measured. The results of these analyses were compared to samples of new insulating mineral oil, which had not been in contact with bauxite. The comparison demonstrated that the bauxite didn't reduce the insulating capacity of the mineral oil and thus could be used to treat the oil *in situ* during the operation of an electric transformer.

Keywords: insulating oil; bauxite; transformer oil.

INTRODUÇÃO

Os transformadores elétricos são peças fundamentais em qualquer sistema de conversão ou transmissão de energia elétrica, em todas as partes do mundo. Possibilitam a obtenção de energia elétrica em baixa tensão, por questão de segurança, e em alta tensão, para transmissão em longas distâncias, diminuindo as perdas por dissipação de calor e, conseqüentemente, reduzindo os custos^{1,2}.

Esses equipamentos são constituídos, em sua maioria, por ferro, presente na carcaça e no núcleo; cobre, presente nas bobinas do núcleo; papel do tipo "kraft", isolante das bobinas de cobre; madeira, que serve de base de sustentação do núcleo (suporte mecânico); borracha, utilizada na vedação da tampa e óleo mineral isolante, no qual fica imerso o núcleo. A vida útil dos transformadores está diretamente ligada à qualidade dos seus componentes isolantes, principalmente a do papel de enrolamento³ e do óleo mineral isolante⁴.

Muitos são os fatores responsáveis pela perda de qualidade de um óleo isolante em serviço. No entanto, todos esses fatores se originam basicamente de dois: dos produtos da degradação da celulose^{3,5-10} e da própria oxidação do óleo^{4,11-14}. O "stress" térmico⁹, combinado com o "stress" mecânico e o elétrico, provoca a despolimerização da celulose do papel de isolamento^{6,15} com formação de óxidos de carbono, metano, etano, acetileno, água^{3,7,9,10,16} e compostos furânicos, tais como 2-furfural, 2-furfurol, 5-hidroximetil-2-furfural e o 5-metil-2-furfural^{13,8,9}, apresentados na Figura 1. O 2-furfural é o composto detectado em maiores concentrações com o envelhecimento progressivo do papel, pois é o mais solúvel no óleo mineral isolante^{3,9,10}, sendo, por isso, utilizado como um dos principais indicadores do nível de degradação do papel de isolamento^{8-10,17}. Os gases podem provocar descargas parciais, arcos voltaicos e superaquecimento^{6,7,16}, o que pode levar rapidamente à "queima" do equipamento elétrico. A água, que também pode estar presente no óleo, devido a falhas de vedação do equipamento, pode ser encontrada emulsionada com o óleo ou no estado livre¹⁸, tendo sua solubilidade elevada rapidamente com o aumento de temperatura. Principalmente no estado emulsionado, até mesmo em pequenas quantidades, alguns ppm, provoca diminuição da rigidez dielétrica do óleo e, portanto, a redução na capacidade isolante do mesmo¹⁸. As substâncias polares facilitam a transmissão de cor-

rente elétrica através do óleo, o que leva, também, a uma diminuição da rigidez dielétrica do mesmo e à conseqüente formação de arco voltaico.

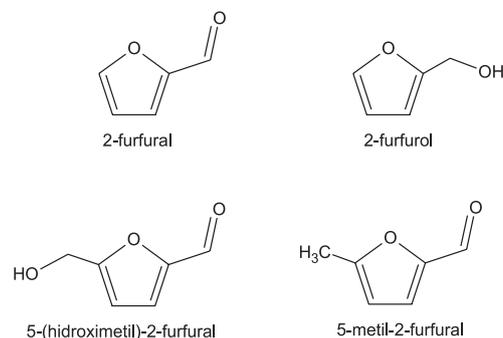


Figura 1. Compostos furânicos produzidos na degradação da celulose do papel de isolamento dos transformadores e detectáveis no óleo mineral isolante

Os óleos minerais isolantes embora naturalmente tenham propriedades antioxidantes, sofrem oxidação que leva à formação de substâncias ácidas e de borra¹². As reações de oxidação do óleo são aceleradas pela presença de íons de metais de transição, tais como o cobre⁴ e o ferro, pelo gás oxigênio dissolvido no óleo e pelo aumento de temperatura. Tais reações de oxidação ocorrem por via radicalar e geram, inicialmente, hidroperóxidos e peróxidos que, em seguida, dão origem a álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos, sabões metálicos, água¹¹ e borra, substância resinosa resultante da polimerização a partir de ácidos e outros compostos polares¹⁶. Para desacelerar o processo de oxidação do óleo, acrescentam-se substâncias inibidoras de oxidação¹³, que podem ser de três tipos: coletores de radicais ("radical scavengers"), desativadores metálicos e, decompositores de hidroperóxidos¹³. Alguns desses compostos foram discutidos por Bowman e Stachowiak¹³ e estão apresentados na Figura 2.

Quando ocorre "queima" de um transformador, os seus enrolamentos de cobre podem ser refeitos e novamente isolados com papel do tipo "kraft". Da mesma forma, em muitos casos, o óleo mineral isolante pode ser regenerado através de tratamento físico e/ou químico, sendo que o mais utilizado é o processo físi-

*e-mail: jmoita@ufpi.br

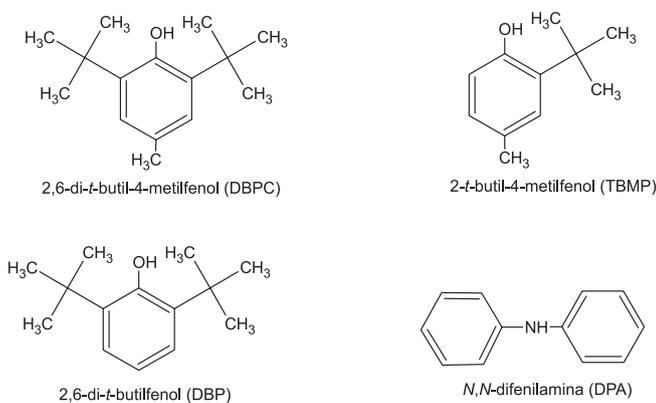


Figura 2. Exemplos de substâncias utilizadas como inibidores de oxidação do óleo mineral isolante

co-químico que utiliza bauxita ou algum argilo mineral^{11,19} para adsorver impurezas polares e outros produtos de oxidação presentes no óleo pelos métodos de percolação ou contato.

Devido à importância desses aparelhos elétricos, tanto a nível econômico como social, existem vários estudos no sentido de compreender os mecanismos de degradação do óleo^{4,10,12,13,17,20,21} e da celulose do papel de isolamento^{3,5-10,15,22} a fim de identificar os diversos tipos de falhas que ocorrem em um transformador durante o serviço. Da mesma forma, diversos trabalhos já foram realizados com o intuito de desenvolver sensores capazes de monitorar a qualidade do óleo isolante *in situ* para prevenir danos maiores²³.

O tratamento do óleo mineral isolante *in situ* continuamente desde o início da operação do transformador tem sido pouco utilizado, pois o tempo médio de vida é de um transformador supera 10 anos. A concessionária de energia elétrica do Piauí (CEPISA), no entanto, tem registrado casos de transformadores que queimaram com apenas 2 anos de uso. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a ação da bauxita, uma mistura mineral²⁴ utilizada como adsorvente na regeneração de óleos minerais isolantes², sobre amostras de óleo mineral isolante novo (nunca utilizados), permitindo assim uma avaliação preliminar da viabilidade técnica de tratamento *in situ* com bauxita.

PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente foram constituídos em duplicata dois sistemas fechados, um contendo apenas 30 mL de óleo isolante novo naftênico e inibido (I), e outro contendo, além dos 30 mL do mesmo óleo isolante novo, 4 g de bauxita vermelha, seca em estufa por 2 h a 105 °C (II). Tal bauxita, foi fornecida pela CEPISA, assim como o óleo e é proveniente das jazidas de Poços de Caldas - MG. O elevado teor de bauxita nos sistemas foi utilizado para magnificar qualquer efeito. Os sistemas foram montados em ampolas de vidro de aproximadamente 50 mL, fabricadas na oficina de vidraria da UFPI e, em seguida, foram purgados superficialmente com nitrogênio gasoso por 5 min, sendo posteriormente fechados com filme comercial de PVC, a fim de minimizar o contato entre a superfície do óleo e o oxigênio. As amostras de óleo desses sistemas tiveram seus índices de acidez total determinados após aproximadamente 1 ano, utilizando a metodologia descrita na norma D 974-01 da ASTM²⁵.

Após aproximadamente 15 dias, observou-se que as amostras de óleo do sistema II apresentavam uma leve coloração amarela, que se intensificou com o tempo, o que não foi observado nas amostras de óleo do sistema I. Tal fato poderia apresentar duas possíveis explicações: a existência de substâncias na bauxita capazes de con-

taminar o óleo, alterando sua coloração ou, a bauxita poderia estar adsorvendo os inibidores de oxidação presentes no óleo e, assim, acelerar a oxidação do mesmo.

Para avaliar a presença de contaminantes na bauxita capazes de contaminar o óleo isolante e alterar sua coloração, uma amostra de bauxita foi colocada em contato com água destilada. Outras duas amostras de bauxita foram colocadas em contato com hexano e nujol, separadamente, para avaliar a presença de possíveis contaminantes apolares passíveis de contaminar o óleo novo e alterar sua coloração. O nujol foi utilizado devido à sua semelhança com o óleo mineral isolante.

A avaliação da segunda possibilidade foi realizada através do acompanhamento cinético da alteração da cor do óleo mineral isolante do sistema II por meio de medidas de absorvância em 425 nm, comprimento de onda no qual há máxima absorvância do sobrenadante da mistura óleo/bauxita. Para isso, foram montadas mais duas amostras do sistema II, nas mesmas condições que as anteriores e foi utilizado um espectrofotômetro modelo U - 3000 da Hitachi.

Para analisar a ação da bauxita sobre a propriedade isolante do óleo mineral foram constituídos quatro sistemas contendo 30 mL de óleo mineral isolante novo em erlemeyer de 125 mL. Em três deles, o óleo foi mantido em contato com diferentes massas de bauxita. No primeiro, foi utilizado 0,77 g de bauxita; no segundo, 1,54 g (dobro da massa de bauxita do primeiro sistema); e no terceiro, 3,08 g (dobro da massa de bauxita do segundo sistema). A amostra de bauxita utilizada foi previamente aquecida durante 2 h a 70 °C e, em seguida, resfriada em dessecador. O quarto sistema continha apenas a amostra de óleo novo.

Depois de constituídos, os sistemas foram fechados com filme comercial de PVC e mantidos em escuro por aproximadamente 2 meses, à temperatura ambiente (cerca de 30 °C). Depois desse período, as amostras de óleo isolante foram analisadas por espectroscopia de impedância com aquisição de 50 pontos em um intervalo de frequência de 0,1 Hz a 10 MHz com uma amplitude de 1 V. A pesquisa foi realizada utilizando-se um analisador de impedância modelo SI 1260 da Solartron.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas extrações com solventes apolares (hexano e nujol) e polar (água) não houve mudança na coloração quando em contato com a bauxita. Este resultado excluiu a possibilidade do óleo estar extraíndo alguma substância da bauxita capaz de modificar sua coloração. Diante desse fato, passou-se a trabalhar com a segunda possibilidade, a de que a bauxita estaria adsorvendo os inibidores de oxidação presentes no óleo e, assim, acelerando a oxidação do mesmo. Por este motivo, foi realizado o acompanhamento cinético da alteração da coloração do óleo através de medidas espectrofotométricas em 425 nm.

O gráfico apresentado na Figura 3 indica que o desenvolvimento da coloração amarela no óleo do sistema II é devido a uma reação de ordem zero; esse fato sugere uma alteração no próprio óleo, uma vez que a velocidade da alteração independe da concentração dos reagentes. Essa alteração pode ser explicada pela oxidação do óleo pelo oxigênio. O oxigênio responsável pela oxidação pode ter sido o que já se encontrava dissolvido no próprio óleo e o que se encontrava no ar, que transpôs a barreira do filme de proteção. Como a bauxita deve ter adsorvido os antioxidantes presentes, este fato contribuiu para o processo de oxidação do óleo. Essa explicação foi corroborada pelo desenvolvimento da mesma coloração (absorvância máxima no mesmo comprimento de onda) nas amostras de óleo do sistema I após aproximadamente 60 dias.

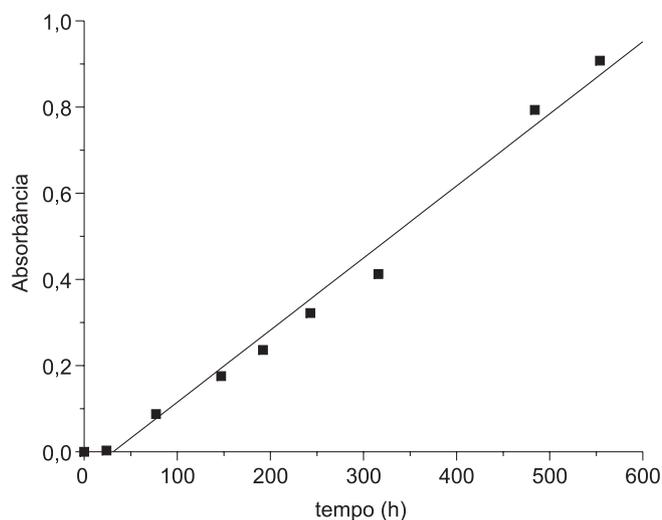


Figura 3. Absorbância em 425 nm do óleo mineral isolante em contato com bauxita versus o tempo de contato, em h

Tabela 1. IAT e desvio padrão do óleo isolante dos sistemas I e II, após 1 ano, em mg de KOH/g de óleo

Sistemas	IAT	Desvio padrão	Desvio padrão relativo (%)
I	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-6}$	0,20
II	$2,91 \cdot 10^{-3}$	$7,07 \cdot 10^{-5}$	3,40

Os resultados apresentados na Tabela 1 demonstram que a característica do óleo dos dois sistemas encontra-se abaixo do limite máximo estabelecido pela ASTM D 974-01²⁵ e que não há uma diferença significativa da acidez entre as amostras. Tal evidência leva-nos a crer que da mesma forma que a bauxita adsorve os inibidores de oxidação do óleo, provocando um aumento na velocidade de oxidação - fato evidenciado pelo desenvolvimento da coloração amarela do óleo - ela também é capaz de adsorver os produtos de tal oxidação, o que explica os resultados apresentados na Tabela 1.

O resultado da análise do efeito da bauxita sobre a capacidade isolante do óleo mineral isolante por espectroscopia de impedância, que está apresentado na Figura 4, revelou que esta técnica de análise somente é capaz de distinguir as amostras de óleo analisadas à baixa frequência, onde o efeito de translação das moléculas polares, ou cargas, se sobrepõe ao movimento de rotação dos dipolos de tais moléculas. Em alta frequência, o inverso ocorre. Isso explica, aliado ao fato da quantidade de moléculas polares no óleo ser muito pequena comparada às moléculas de constante dielétrica quase nula, o fato de tal técnica não distinguir as amostras de óleo em alta frequência e o fazer em baixa frequência.

Ainda, analisando a Figura 4, é possível observar que as amostras de óleo que estavam em contato com a bauxita apresentavam valores de impedância sempre mais elevados, à baixa frequência, que o óleo que não ficou em contato com a bauxita. Tal observação encontra explicação no fato da bauxita ter adsorvido os inibidores de oxidação, que são substâncias polares (Figura 2) presentes no óleo; o que, a princípio, torna o óleo menos polar, mais isolante, embora aumente sua vulnerabilidade à oxidação. Além dessas observações, foi possível observar, ainda, que a quantidade de bauxita em contato com o óleo não interfere significativamente no valor da impedância do mesmo.

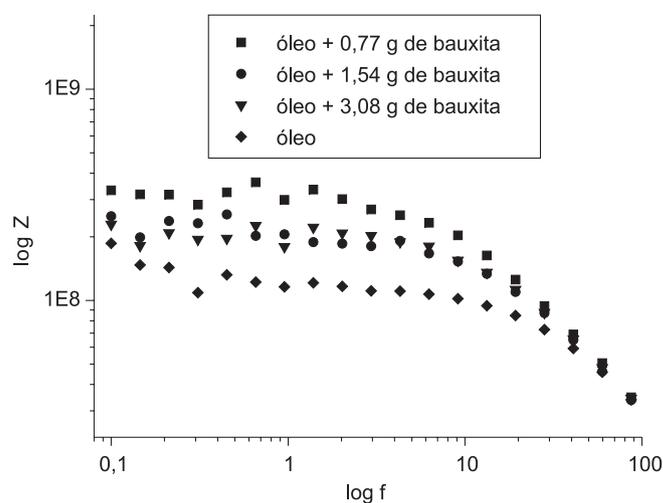


Figura 4. Impedância (Z) das amostras de óleo isolante com e sem bauxita versus a frequência (f), ambas em escala logarítmica

Vale a pena ressaltar que, embora o tempo de contato entre o óleo e a bauxita tenha sido apenas de 2 meses, o óleo que esteve em contato com a bauxita já se encontrara amarelado, o que é uma evidência que o óleo sofreu alguma reação.

Esses resultados corroboram com a idéia de que a bauxita, embora adsorva os inibidores de oxidação do óleo, tornando-o mais susceptível à oxidação, também é capaz de adsorver os produtos dessa oxidação, mantendo o óleo com características isolantes semelhantes à de um óleo novo, como pode ser visto através das medidas do índice de acidez total do óleo na Tabela 1 e das medidas de impedância apresentadas na Figura 4. Portanto, a bauxita não reduz a capacidade isolante do óleo mineral, possibilitando sua utilização *in situ* como adsorvente de compostos polares formados durante a vida útil dos transformadores.

CONCLUSÃO

A aceleração da oxidação do óleo mineral em contato com a bauxita ocorreu devido à depleção dos inibidores de oxidação (compostos polares) adsorvidos pela bauxita. Contudo, a ação da bauxita manteve o índice de acidez total das amostras de óleo analisadas dentro dos limites fixados em norma técnica. Tal resultado, aliado aos resultados da análise por espectroscopia de impedância, mostra que a bauxita não reduz a capacidade isolante do óleo mineral.

REFERÊNCIAS

1. Ference Júnior, M.; Lemo, H. B.; Stephenson, R. J.; *Curso de Física, Eletromagnetismo*, Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1973; Fitzgerald, A. E.; Kingsley Jr., C.; Kusko, A.; *Máquinas elétricas: conversão eletromecânica de energia, processos, dispositivos e sistemas*, Ed. McGraw-Hill do Brasil Ltda: São Paulo, 1978; Martigone, A.; *Transformadores*, Ed. Globo: Porto Alegre, 1977.
2. Moura, C. R. S.; Carreteiro, R. P.; *Lubrificantes e Lubrificação*, Ed. Técnica LTDA: Rio de Janeiro, 1987.
3. Scheires, J.; Camino, G.; Tumiatti, W.; Avidano, M.; *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1998**, 259, 19.
4. Jada, A.; Chaou, A. A.; Bertrand, Y.; Moreau, O.; *Fuel* **2002**, 81, 1227.
5. Emsley, A. M.; Ali, M.; Heywood, R. J.; *Polymer* **2000**, 41, 8513.
6. Heywood, R. J.; Stevens, G. C.; Ferguson, C.; Emsley, A. M.; *Thermochim. Acta* **1999**, 332, 189.
7. Leblanc, Y.; Gilbert, R.; Duval, M.; Hubert, J.; *J. Chromatogr.* **1993**, 633, 185.
8. Leblanc, Y.; Gilbert, R.; Jalbert, J.; Duval, M.; Hubert, J.; *J. Chromatogr., A* **1993**, 657, 185.

9. Levchik, S.; Scheirs, J.; Camino, G.; Tumiatti, W.; Avidano, M.; *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *61*, 507.
10. Macalpine, J. M. K.; Zhang, C. H.; *Electric Power Systems Research* **2001**, *57*, 173.
11. Assis Filho, F.; Fleming, J. R.; Serra, E. T.; *Resumos do 16º Seminário Nacional de Produção Transmissão de Energia Elétrica*, Campinas, Brasil, 2001.
12. Bowman, W. F.; Stachowiak, G. W.; *Tribol. Int.* **1996**, *29*, 27.
13. Bowman, W. F.; Stachowiak, G. W.; *Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineering* **1999**, *May*, 22.
14. Segal, V.; Nattrass, D.; Raj, K.; Leonard, D.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *201*, 70.
15. Ali, M.; Emsley, A. M.; Herman, H.; Heywood, R. J.; *Polymer* **2001**, *42*, 2893.
16. Silva, I. N.; Souza, A. N.; Souza, M. G. Z. N.; *Resumos do 15º Seminário Nacional de Produção Transmissão de Energia Elétrica*, Foz do Iguaçu, Brasil, 1999.
17. Bosworth, T.; Setford, S.; Heywood, R.; Saini, S.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *450*, 253.
18. <http://www.usbr.gov/power/data/fist3-5/vol3-5.pdf>, acessada em Janeiro 2005.
19. Silva, A. C. M.; Dantas, T. N. C.; Barros Neto, E. L.; Cavalcante Jr., C. L.; *Ind. Eng. Chem. Res* **2002**, *41*, 3042.
20. Mas, P.; Paillat, T.; Moreau, O.; Touchard, G.; *Journal of Electrostatics* **2001**, *51-52*, 488; Wagner, J. P.; Clavijo, F. R.; *Journal of Electrostatics* **2000**, *50*, 31.
21. Redelius, P.; *Termochim. Acta* **1985**, *85*, 327; Wahab, M. A. A.; Hamada, M. M.; Zeitoun, A. G.; Ismail, G.; *Electric Power Systems Research* **1999**, *51*, 61.
22. Varma, A. J.; Kulkarni, M. P.; *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *77*, 25.
23. Chon, Y. K.; Sun, J. H.; Izumi, K.; Takahshi, T.; Chung, S. J.; Yoon, J. Y.; Kweon, D. J.; *Summaries of the Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, Montreal, Canada, 1996; Bodzenta, J.; Burak, B.; Gacec, Z.; Jakerbik, W. P.; Kochowski, S.; Urbanczyk, M.; *Sens. Actuators, B* **2002**, *87*, 82; Macalpine, M.; Zhiqiang, Z.; Demokan, M. S.; *Electric Power Systems Research* **2002**, *63*, 27; Rausch, M.; Kaltenbacher, M.; Landes, H.; Lerch, R.; *Journal of Sound and Vibration* **2002**, *250*, 323; Deng, J.; Xiao, H.; Huo, W.; Luo, M.; May, R.; Wang, A.; Liu, Y.; *Optics & Laser Technology* **2001**, *33*, 305; Mansishev, A. V.; Du, Y.; Lesieutre, B. C.; Zahn, M.; *Journal of Electrostatics* **1999**, *46*, 109.
24. Barrand, P.; Gadeau, R.; *Enciclopedia del Aluminio*, Ed. Urmo: Bilbao, 1975, cap. II; Heulbut Jr, C. S.; Klein, C.; *Manual of mineralogy*, John Wiley: New York, 1977; Leprevost, A.; *Química Analítica dos Minerais*, LTC: Rio de Janeiro, 1975; http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132000000200005&lng=en&nrm=isso, acessada em Abril 2004; Sahin, S.; *Hydrometallurgy* **1997**, *44*, 185; Santos, P. S.; *Ciência e tecnologia de argilas*, 2ª ed., Edgard Blücher: São Paulo, 1992, vol. 2; Zivkovic, Z. D.; Stabac, N. D.; Sestak, J.; *Termochim. Acta* **1994**, *233*, 97.
25. D 974-01 *Standart test method for acid and base number by color-indicator titration*, American Society for Testing and Materials (ASTM).