

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

KASSIA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO DE
COMPOSTOS CARBONILADOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO MINERAL
CONTAMINADO COM PCBs**

CURITIBA

2014

KASSIA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO DE
COMPOSTOS CARBONILADOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO MINERAL
CONTAMINADO COM PCBs**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro

Co-orientadora: Dr.^a Heloisa Nunes da Motta

CURITIBA

2014

S237d

Santos, Kassia dos

Desenvolvimento e avaliação de sistemas de extração de compostos carbonilados em amostras de óleo mineral contaminado com PCBs / Kassia dos Santos. – Curitiba, 2014.

82f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2014.

Orientador: Marilda Munaro -- Coorientador: Heloisa Nunes da Motta.

Bibliografia: p. 77-82.

1. Óleos minerais. 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 4. Bentonita. I. Universidade Federal do Paraná. II. Munaro, Marilda III. Motta, Heloisa Nunes da. IV. Título.

CDD: 665.4

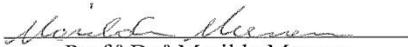


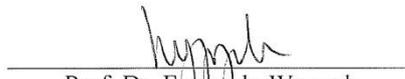
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e oito dias do mês de março de 2014, na Sala 01 do LACTEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima sexagésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Marilda Munaro (UFPR), Fernando Wypych (UFPR), Dimitrios Samios (UFRGS). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **KASSIA DOS SANTOS** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SISTEMAS DE EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONILADOS EM AMOSTRAS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE CONTAMINADO COM PCBs**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 28 de março de 2014.


Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro
Orientador


Prof. Dr. Fernando Wypych
Examinador


Prof. Dr. Dimitrios Samios
Examinador


Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais Ana e Josué.

Por todo amor, por quem sou.

AGRADECIMENTOS

A Deus por mais uma oportunidade de aprendizado alcançado.

Aos meus pais Ana e Josué e aos meus irmãos Clayton e Katia pelo amor, apoio e incentivo em todos os momentos. Ao Fernando por todo amor, carinho, incentivo e por fazer meus dias mais felizes.

A minha orientadora professora Dr.^a Marilda Munaro, por estar sempre disponível e disposta a ajudar, por tantas dúvidas esclarecidas, por todo conhecimento compartilhado, por possibilitar a realização deste trabalho. Agradeço pela confiança, amizade, paciência e incentivo em todos os momentos.

A minha co-orientadora Dr.^a Heloisa Nunes da Motta, pela disponibilidade e disposição em ajudar, pelas discussões e por todo incentivo durante a realização deste trabalho. Agradeço por acreditar em mim, pela amizade e compreensão durante todo esse período.

A pesquisadora Joseane Valente Gulmine pelas discussões e por todo conhecimento compartilhado, pelo auxílio em várias atividades, em especial nas análises de FTIR. Agradeço pela amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao técnico Martinho José Vichinheski pela paciência e auxílio em diversas atividades, pelas trocas de conhecimento e principalmente pela amizade.

Ao técnico Fernando Kanieski pelas análises de FTIR, pela disposição em ajudar e pela amizade.

Ao técnico Daniel Cachiolo por toda ajuda e amizade.

Aos pesquisadores Camila Mariana de Oliveira Wolski e Fábio Scussiato Richart pela ajuda nos ensaios de TGA.

A Daniel da Silva Costa por toda ajuda nas análises de DRX.

As minhas colegas de mestrado Larissa, Jéssica, Aline, Francyele e Débora pela amizade, pelos momentos de discussão e distração durante essa etapa de nossas vidas.

Ao departamento de materiais do LACTEC, em especial a divisão de química e materiais por ceder espaço e equipamentos para a realização deste trabalho.

A CTEEP pela bolsa de mestrado e por toda ajuda financeira necessária a realização deste trabalho.

A Ioto Internacional pela doação da argila bentonita sódica.

Ao LAMIR pela pulverização das amostras de argila.

Ao CNPq pelos equipamentos, materiais e incentivo para realização deste trabalho.

A UFPR em especial ao PIPE por permitir a realização deste trabalho.

Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei.

(1 Coríntios 13:2)

Nada é tão nosso, quanto os nossos sonhos.

Nietzsche

RESUMO

Bifenilas policloradas (PCBs) são substâncias com excelentes propriedades de isolamento térmico e elétrico, tendo sido muito utilizadas no setor elétrico como fluido isolante em transformadores e capacitores, em substituição ao óleo mineral isolante (OMI). Porém, verificou-se que são tóxicas e perduram no meio ambiente, sendo consideradas poluentes orgânicos persistentes (POPs). Por este motivo, o setor elétrico passou a substituir as PCBs presentes em seus equipamentos pelo OMI. Devido à falta de critérios técnicos durante a troca desses fluidos, houve contaminação desses óleos com PCBs, sendo, desta forma, necessária a quantificação de PCBs em OMI para permitir o descarte adequado do material contaminado. No processo de quantificação torna-se necessário o pré-tratamento da amostra para remoção de interferentes, principalmente devido à degradação do óleo em operação com formação de compostos carbonilados. Os materiais disponíveis comercialmente para essa finalidade não removem toda a oxidação do óleo e retém PCBs em sua estrutura. O presente trabalho avaliou diferentes materiais buscando a remoção de compostos carbonilados do OMI e investigou a interação desses materiais com as moléculas de PCBs. Para isso foram preparadas colunas de extração em fase sólida utilizando alumina, bauxita e as argilas atapulgita e bentonita sódica além do florissil (material sugerido por norma) como fase extratora. Amostras de OMI foram envelhecidas e a formação de compostos carbonilados foi verificada pela análise FTIR. Essas amostras passaram por colunas de extração com os diferentes materiais e, por meio do cálculo do índice de carbonilas no OMI envelhecido antes e após as extrações, verificou-se a remoção de cerca de 89% dos compostos carbonilados quando utilizadas atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florissil como fases extratoras. O comportamento desses materiais em relação a amostras de OMI contaminadas com PCBs foi avaliado, utilizando-se para isso OMI dopado com quantidades conhecidas de PCBs. As amostras foram analisadas por CG-DCE e verificou-se a diminuição da concentração de PCBs após as extrações, indicando a retenção dessas moléculas pelos materiais estudados, sendo que a menor retenção foi observada para a argila bentonita. Na tentativa de obter melhores resultados no pré-tratamento foi realizado o tratamento químico desta argila utilizando o sal benzoato de amônio, onde se observou a troca do íon sódio pelo amônio do sal pelas análises de DRX, FTIR e TGA e a forte adsorção do íon benzoato na superfície da argila. Foram realizados testes para avaliar o comportamento da argila com e sem tratamento, sendo para isso preparadas amostras de OMI novo e envelhecido dopados com diferentes concentrações de PCBs. Para as amostras de OMI novo a extração com a argila natural indicou a retenção de 30% das moléculas de PCBs na argila, mas para as amostras de OMI envelhecido essa quantidade variou devido à interação das moléculas de PCBs com os compostos polares presentes no óleo. A extração dessas amostras utilizando a argila tratada mostrou aumento da quantidade de PCBs retido na argila com o aumento da concentração da amostra.

Palavras chave: OMI. PCBs. Bentonita sódica natural. Benzoato de amônio.

ABSTRACT

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are substances with excellent thermal and electrical insulation properties which have been widely used in the electrical sector as insulating fluid for transformers and capacitors, replacing the insulating mineral oil (OMI). However, it was found that they were toxic and persist in the environment, being considered persistent organic pollutants (POPs). Therefore, the electrical sector had to replace the PCBs present in their equipment by OMI again but, by lack of technical criteria, much of the OMI was contaminated with PCBs. Since then, the quantification of PCBs in OMI has been performed to allow proper disposal of contaminated materials. During this procedure, pre-treatment of the sample is done prior to quantification to remove interfering material. This step is necessary because the OMI in operation in transformers and capacitors undergoes oxidative degradation processes, forming carbonyl compounds that interfere with the analysis of PCBs. The materials commercially available for this purpose are not 100% efficient and selective, not removing all oil oxidation products and retaining molecules of PCBs. In this scenario, the present study evaluated different materials looking for the removal of carbonyl compounds from OMI, as well as investigating the interaction of these materials with molecules of PCBs. For this purpose, columns of solid-phase extraction were prepared using alumina, bauxite, attapulgite and bentonite clays and also florisil (material suggested by the standard) as extraction phase. Samples of OMI were aged and the formation of carbonyl compounds was verified by FTIR analysis. These samples have gone through extraction columns with the different materials and the index of carbonyls in aged OMI before and after these extractions was calculated based on the FTIR analysis. It was observed the removal of about 89% of carbonyl compounds when used attapulgite, bauxite, sodium bentonite and florisil as extracting phases. The behavior of these materials in relation to OMI samples doped with known amounts of PCBs was also evaluated. After the extractions, the samples were analyzed by GC-ECD and it was verified a decrease in concentration of PCBs after the extractions, indicating the retention of these molecules by the studied materials. This result pointed to a new possibility of their utilization, by concentrating PCBs in their structure. To evaluate this possibility, a chemical treatment of bentonite clay was performed using the ammonium benzoate salt and the exchange of the sodium ion by ammonium was confirmed by analysis of XRD, FTIR and TGA. Tests to evaluate the behavior of the clay before and after treatment were performed using samples of OMI without aging and aged, both doped with different concentrations of PCBs. For OMI samples without aging, the extraction with natural clay showed the retention of 30% of the molecules of PCBs in the clay, but for OMI aged samples that amount varied due to the interaction of the PCBs molecules with the polar compounds from the oil. The extraction of the samples using treated clay showed an increase in the amount of PCBs molecules retained in clay with increasing sample concentration.

Keywords: OMI. PCBs. Natural sodium bentonite. Ammonium benzoate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos.	4
Figura 2 - Exemplos de hidrocarbonetos naftênicos.	4
Figura 3 - Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos.	5
Figura 4 - Estrutura molecular da bifenila policlorada (PCB), onde o número de átomos de cloro pode variar de 1 a 10 [3].	7
Figura 5 - Resultados de estudos interlaboratoriais para a análise de PCBs em amostra de OMI realizado em 2012 (a) e 2013 (b).	12
Figura 6 – Cromatogramas de amostras de óleo mineral novo (OMI – PCBs) e óleo mineral oxidado (OMI oxi – PCBs) dopado com PCBs (OMI oxi – PCBs) após o pré-tratamento com florisil.	13
Figura 7 - Esquema do processo de SPE. FONTE: www.gilson.com , acesso em agosto/2013.	15
Figura 8 – Representação genérica da estrutura de um argilomineral. (Wypych, F., Comunicação pessoal).	18
Figura 9 – Estrutura cristalina da atapulgita [31].	19
Figura 10 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonita. Adaptada da referência [28].	21
Figura 11 - Esquema do processo de extração da amostra (Extração 1) e lavagem da coluna com n-hexano (Extração 2) e acetona (Extração 3).	28
Figura 12 - Imagem da amostra de alumina obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 200 vezes, indicando a região da amostra selecionada para a análise de EDS.	34
Figura 13 – Difratoograma de raios X da alumina.	35
Figura 14 - Espectro de FTIR da alumina.	36
Figura 15 - Curva termogravimétrica da Alumina.	37
Figura 16 - Imagem da amostra de atapulgita obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 200 vezes, indicando a região da amostra selecionada para a análise de EDS.	38
Figura 17: Difratoograma de raios X da atapulgita.	39
Figura 18 – Espectro de FTIR da atapulgita.	40
Figura 19 – Curva termogravimétrica da atapulgita.	41

Figura 20 - Imagem da amostra de bauxita obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 200 vezes, indicando a região da amostra selecionada para a análise de EDS.	42
Figura 21 – Difratoograma de raios X da amostra de bauxita.	43
Figura 22 - Espectro de FTIR da bauxita.	44
Figura 23 - Curva termogravimétrica da bauxita.	44
Figura 24 - Imagem da amostra de bentonita sódica obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 300 vezes, região da amostra selecionada para a análise de EDS.	46
Figura 25 – Difratoograma de raios X da bentonita sódica.	47
Figura 26 – Espectro de FTIR da bentonita sódica.	48
Figura 27 - Curva termogravimétrica da bentonita sódica.	49
Figura 28 - Imagem da amostra de florissil obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 200 vezes, indicando a região da amostra selecionada para a análise de EDS.	50
Figura 29 – Difratoograma de raios X do florissil.	51
Figura 30 - Espectro de FTIR do florissil.	51
Figura 31 - Curva termogravimétrica do florissil (silicato de magnésio).	52
Figura 32 - Espectros de FTIR das amostras de óleo mineral novo (OMI), envelhecido por 15 dias (OMI15) e por 45 dias (OMI45).	54
Figura 33 - Espectros de FTIR das amostras de OMI45 antes e após a extração com alumina (OMI45-Alumina), atapulgita (OMI45-ATPG), bentonita sódica (OMI45-Bent-Na), bauxita (OMI45-Bauxita) e florissil (OMI45-Florissil).	56
Figura 34 - Espectros de FTIR da amostra OMI45 antes e após as extrações 1, 2 e 3 com argila bentonita sódica.	59
Figura 35 - Imagens da amostra OMI45 antes e após as diferentes extrações utilizando argila bentonita sódica como sorvente.	59
Figura 36 - Curvas de TGA-DTG da argila bentonita sódica após ser utilizada na extração 1 da amostra OMI45.	60
Figura 37 – Difratoogramas de raios X da bentonita sódica antes (Bent-Na) e após o tratamento com benzoato de amônio (Bent-tratada).	65
Figura 38 - Espectros de FTIR da bentonita sódica natural, da argila tratada e do sal benzoato de amônio.	67

Figura 39 - Curvas de TGA/DTG da argila bentonita tratada com sal benzoato de amônio.	69
Figura 40 - Curvas de TGA/DTG do sal benzoato de amônio.	69
Figura 41 – Espectros de FTIR da amostra de óleo envelhecida por 45 dias após as extrações com a bentonita tratada.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reação em cadeia do processo de oxidação do óleo mineral.	5
Tabela 2 - Produtos da decomposição de hidroperóxidos: primário, secundário e terciário.....	6
Tabela 3 - Resultados de estudos interlaboratoriais da quantificação do teor de PCBs em amostras de óleo mineral isolante.....	11
Tabela 4- Características da adsorção física e química.....	23
Tabela 5 - Relação das amostras obtidas após as extrações 1, 2 e 3.	28
Tabela 6 - Amostras de validação.....	29
Tabela 7 – Composição química da alumina em porcentagem mássica.....	35
Tabela 8 – Composição química da atapulgita em porcentagem mássica.....	38
Tabela 9 - Composição química da bauxita em porcentagem mássica.	42
Tabela 10 – Composição química da bentonita sódica em porcentagem mássica. ...	45
Tabela 11 – Composição química do florisil em porcentagem mássica.	50
Tabela 12 – Quadro comparativo entre as principais características dos materiais: alumina, atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florisil.....	53
Tabela 13 - Valores dos índices de carbonilas da amostra de óleo mineral envelhecida 45 dias (OMI45) antes e após as extrações com alumina (OMI45-Alumina), atapulgita (OMI45-ATPG), bauxita (OMI45-Bauxita), bentonita sódica (OMI45-Bent-Na) e florisil (OMI45-Florisil).	57
Tabela 14 - Concentração de PCBs na amostra AV-98 após extração utilizando diferentes materiais.	61
Tabela 15 - Concentração de PCBs nas amostras de OMI após o pré-tratamento com florisil de acordo com a norma NBR13882.	62
Tabela 16 - Concentração de PCBs nas amostras de OMI e OMI45 após o pré-tratamento com argila bentonita sódica.....	63
Tabela 17 - Composição química da bentonita sódica natural e tratada em porcentagem mássica.	66
Tabela 18 - Valores de índice de carbonilas para a amostra OMI45 antes e após a Extração 1 com argila bentonita sódica natural e tratada.....	71
Tabela 19 - Concentração de PCBs nas amostras de OMI e OMI45 após o pré-tratamento com a bentonita tratada com benzoato de amônio.....	72

LISTA DE SÍMBOLOS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AV60-IN – Óleo mineral isolante inibido para uso em transformadores de todas as classes de tensão
- CG – Cromatografia em fase gasosa
- CTC – Capacidade de troca catiônica
- d – Distância entre planos
- DBDS - Dibenzildissulfóxido
- DCE – Detector de captura de elétrons
- DMSO – Dimetilsulfóxido
- DRX – Difração de raios X
- EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
- EUA – Estados Unidos da América
- FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
- KBr – Brometo de potássio
- LLE – Extração em fase líquida
- meq – miliequivalente
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- OMI – Óleo mineral isolante
- PCBs – Bifenilas policloradas
- PDMS – Polidimetilsiloxano
- PDMS-DVB – Polidimetilsiloxano - divinilbenzeno
- POPs – Poluentes orgânicos persistentes
- SPE – Extração em fase sólida
- SPME – Microextração em fase sólida

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO GERAL	3
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	ÓLEO MINERAL ISOLANTE.....	4
3.2	BIFENILA POLICLORADA (PCB)	7
3.2.1	Toxicidade das bifenilas policloradas	8
3.2.2	Histórico do uso de PCB.....	9
3.2.3	Determinação de PCB em óleo mineral.....	10
3.3	ARGILOMINERAIS	17
3.3.1	Atapulgita.....	19
3.3.2	Bentonita sódica	20
3.4	BAUXITA E ALUMINA.....	22
3.5	PROCESSOS DE ADSORÇÃO	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	MATERIAIS	25
4.1.1	Materiais e reagentes	25
4.1.2	Equipamentos.....	26
4.2	MÉTODOS	26
4.2.1	Envelhecimento do óleo mineral isolante	27
4.2.2	Extração dos compostos de oxidação do OMI envelhecido por 45 dias, utilizando: alumina, atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florisil.	27
4.2.3	Amostra de OMI dopada com PCB: Extração utilizando atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florisil.	29
4.2.4	Preparo das amostras de validação	29
4.2.5	Pré-tratamento utilizando florisil conforme a norma NBR 13882	29

4.2.6	Extração utilizando bentonita sódica	30
4.2.7	Tratamento químico da bentonita sódica.....	30
4.2.8	Extração dos compostos de oxidação do OMI envelhecido por 45 dias utilizando bentonita tratada	31
4.2.9	Extração utilizando bentonita tratada.....	31
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	31
4.3.1	Medidas de difração de raios X	31
4.3.2	Medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	32
4.3.3	Análise termogravimétrica – TGA.....	32
4.3.4	Análise de área superficial.....	33
4.3.5	Análise de tamanho de partícula	33
4.3.6	Análise cromatográfica	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	34
5.1.1	Alumina.....	34
5.1.2	Atapulgita.....	37
5.1.3	Bauxita.....	41
5.1.4	Bentonita sódica	45
5.1.5	Florisil	49
5.1.6	Principais características dos materiais estudados	52
5.2	ENVELHECIMENTO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE	53
5.3	EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS DE OXIDAÇÃO DO OMI ENVELHECIDO POR 45 DIAS, UTILIZANDO: ALUMINA, ATAPULGITA, BAUXITA, BENTONITA SÓDICA E FLORISIL.....	55
5.4	AMOSTRAS DE OMI DOPADAS COM PCBS: EXTRAÇÃO UTILIZANDO ATAPULGITA, BAUXITA, BENTONITA SÓDICA E FLORISIL.....	61

5.5	PRÉ-TRATAMENTO UTILIZANDO FLORISIL CONFORME A NORMA ABNT NBR 13882.....	62
5.6	EXTRAÇÃO UTILIZANDO BENTONITA SÓDICA.....	63
5.7	TRATAMENTO QUÍMICO DA BENTONITA	64
5.8	EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS DE OXIDAÇÃO DO OMI ENVELHECIDO POR 45 DIAS, UTILIZANDO BENTONITA TRATADA.	70
5.9	EXTRAÇÃO UTILIZANDO BENTONITA TRATADA	72
6	CONCLUSÕES	74
7	TRABALHOS FUTUROS	76
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

As bifenilas policloradas (PCBs) são compostos organoclorados que foram muito utilizados no setor elétrico como fluido isolante em transformadores e capacitores, devido às suas propriedades físico-químicas, como: alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica. Entretanto, as PCBs são tóxicas e perduram no meio ambiente, acumulando-se no solo, sedimentos e na biota. Por esse motivo sua produção foi proibida e seu uso restrito, o que fez com que os equipamentos, na sua maioria, voltassem a utilizar óleo mineral como fluido isolante. Porém, durante o período de substituição desses fluidos houve contaminação de óleo mineral isolante (OMI) pelas bifenilas policloradas. Atualmente, a contaminação dos óleos minerais isolantes presentes em equipamentos do setor elétrico por PCBs é uma questão preocupante e que deve ser solucionada até 2025, prazo determinado pela Convenção de Estocolmo para que os países participantes eliminem a presença destes contaminantes em seus equipamentos.

Para identificação e descarte correto destes materiais e equipamentos contaminados é necessário que a análise do teor de PCBs seja realizada de forma adequada e confiável. No Brasil essa análise é realizada de acordo com a norma ABNT NBR 13882, que prevê uma etapa de pré-tratamento da amostra para eliminação de interferentes provenientes da oxidação do óleo antes da análise por cromatografia a gás, mas essa eliminação não atinge 100% de eficácia e isso dificulta a quantificação dessas amostras. Para solucionar esse problema são necessários estudos de novos materiais que apresentem maior seletividade no processo de extração desses interferentes ou de moléculas de PCBs das amostras de óleo.

Nesse sentido, os argilominerais têm se mostrado materiais promissores, pois apresentam elevada área superficial e alguns apresentam moderada carga parcial negativa em sua estrutura, o que facilita a adsorção de compostos polares. Além disso, argilas como a bentonita sódica apresentam alta capacidade de troca catiônica, o que possibilita sua modificação química e amplia ainda mais suas possibilidades de aplicação. Muitos desses materiais, assim como a bauxita, têm sido utilizados como descorantes de amostras de óleo. Além disso, as argilas bentoníticas modificadas, organobentonita, estão sendo avaliadas por muitos

pesquisadores para utilização no processo de remoção de poluentes organoclorados.

Esse trabalho teve como objetivo testar materiais alternativos aos comercialmente disponíveis para extração dos interferentes ou das moléculas de PCBs previamente à quantificação do teor de PCBs de amostras de óleo via cromatografia a gás. Os materiais testados foram alumina, atapulgita, bauxita e bentonita sódica. Foram realizados testes com o objetivo de verificar a capacidade de retenção de compostos carbonilados gerados durante a degradação oxidativa do óleo e também avaliar a capacidade de sorção de PCBs por esses materiais.

2 OBJETIVO GERAL

Estudo da utilização de diferentes materiais no pré-tratamento de amostras de óleo mineral isolante contaminado com bifenilas policloradas, previamente à quantificação via CG-DCE.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Melhorar o método analítico da análise de PCBs em amostras de OMI por meio da seleção de materiais que possam ser utilizados na remoção de compostos carbonilados presentes em óleo mineral oxidado.

Verificar a eficiência desses materiais na remoção dos compostos carbonilados gerados na degradação do OMI, através de sistemas de extração em fase sólida utilizando diferentes materiais como fase sorvente.

Verificar a interação desses materiais com as moléculas de PCBs e a viabilidade da utilização desses materiais no pré-tratamento de amostras de OMI contaminados com PCBs.

Estudar a possibilidade de utilização dos materiais na remediação de amostras de OMI contaminado com PCBs através da sorção de PCBs na estrutura do material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ÓLEO MINERAL ISOLANTE

O óleo mineral isolante (OMI) utilizado em equipamentos elétricos é obtido através do refino do petróleo, da fração de 300 °C a 400 °C. A composição química do petróleo, bem como de seus derivados, depende da sua região de extração. O óleo mineral isolante é uma mistura na qual a maioria das moléculas é constituída basicamente por carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos) e, em pequenas quantidades, por compostos que apresentam nitrogênio, enxofre e oxigênio em sua estrutura. Assim, os hidrocarbonetos constituem a maior fração do óleo e podem ser divididos em três grupos: parafínicos, naftênicos e aromáticos [1].

- Parafínicos: são hidrocarbonetos saturados de cadeia normal ou ramificada, sem nenhuma estrutura cíclica, conforme mostra a Figura 1.

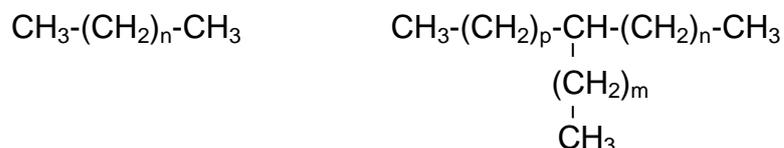


Figura 1 - Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos.

- Naftênicos: são hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada contendo de um a seis anéis, sendo que estes podem possuir uma ou mais cadeias laterais lineares ou ramificadas, conforme mostra a Figura 2.

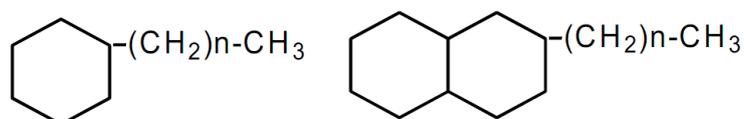


Figura 2 - Exemplos de hidrocarbonetos naftênicos.

- Aromáticos: são hidrocarbonetos que contêm um ou mais anéis aromáticos, podendo ou não apresentar cadeias laterais, conforme mostra a Figura 3.

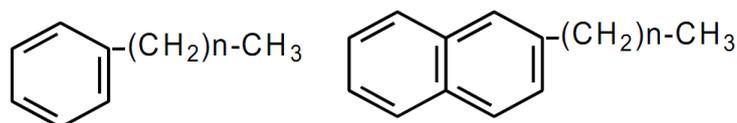


Figura 3 - Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos.

O OMI em operação no transformador passa por processos de degradação térmica e oxidativa devido a solicitações múltiplas quando em operação, como: temperatura, umidade, ação do oxigênio e a presença de metais (cobre e outros) na estrutura do transformador, que acabam por catalisar esses processos e promovem o envelhecimento do óleo [1].

O processo de oxidação dos hidrocarbonetos que constituem o óleo mineral ocorre por um mecanismo em cadeia, com a participação de radicais livres de hidrocarboneto (R^\bullet) e peróxido ($R-O-O^\bullet$), como ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Reação em cadeia do processo de oxidação do óleo mineral.

Etapas da reação	Reação
Iniciação	$RH \xrightarrow{O_2} R^\bullet$
Propagação	$R^\bullet + O_2 \rightarrow R-O-O^\bullet$ $R-O-O^\bullet + R-H \rightarrow ROOH + R^\bullet$
Terminação	$R^\bullet + R^\bullet \rightarrow R-R$ $R^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow ROOR$ $RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow ROH + ROOR + O_2$

O processo de oxidação consiste na ocorrência simultânea dessas três etapas e os produtos formados a partir desse processo são provenientes da decomposição dos hidroperóxidos e diferem de acordo com a espécie de hidroperóxidos que lhes deu origem [1], como descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Produtos da decomposição de hidroperóxidos: primário, secundário e terciário.

Decomposição de hidroperóxido primário com formação de aldeído e ácido carboxílico.	$ \begin{array}{l} \text{R} - \text{CH}_2 - \text{OOH} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}_2 \end{array} \end{array} $
Decomposição de hidroperóxido secundário com formação de cetona e ácido carboxílico.	$ \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{OOH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{R} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{OH} \end{array} + \text{RH} \end{array} \end{array} $
Decomposição de hidroperóxido terciário com formação de cetona e álcool.	$ \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OOH} \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OH} + \text{O}^\bullet \\ \\ \text{R} \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} - \text{OOH} \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{l} \text{R} \\ \\ \text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{R} \end{array} + \text{R} - \text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array} \end{array} $

Os álcoois, aldeídos e cetonas são denominados produtos intermediários da reação e na presença de oxigênio resultam na formação de ácidos carboxílicos. Esses produtos são moléculas polares de características ácidas, sendo agressivos ao papel isolante e aos demais componentes do transformador. Na etapa final da oxidação ocorrem reações de polimerização originando compostos de alto peso molecular, insolúveis e de características ácidas, conhecidos como borra, que se

depositam sobre os enrolamentos comprometendo o funcionamento do transformador [1].

3.2 BIFENILA POLICLORADA (PCB)

Bifenila policlorada (PCB) é o nome genérico atribuído à classe de compostos organoclorados (Figura 4) obtidos através da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalisador. A quantidade de átomos de cloro presentes na molécula pode variar de 1 a 10 e esses átomos podem ocupar diferentes posições, obtendo-se 209 estruturas moleculares diferentes denominadas congêneres [2, 3].

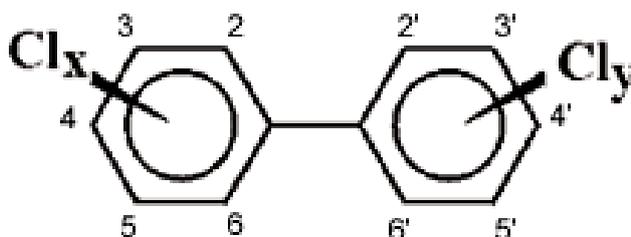


Figura 4 - Estrutura molecular da bifenila policlorada (PCB), onde o número de átomos de cloro pode variar de 1 a 10 [3].

Muitos dos congêneres de PCBs são incolores, inodoros e possuem alta viscosidade (quanto maior o número de átomos de cloro na molécula maior a viscosidade da solução). As propriedades físico-químicas das PCBs variam de acordo com o grau de cloração da molécula. Elas possuem baixa solubilidade em água e baixa pressão de vapor; são solúveis em muitos solventes orgânicos e óleos; possuem alta estabilidade e por isso são compostos de difícil degradação [2].

Por apresentarem alta estabilidade térmica, resistência química, baixa inflamabilidade e excelentes propriedades de isolamento elétrico, as bifenilas policloradas foram muito utilizadas no setor elétrico como fluido isolante em transformadores e capacitores, além de serem utilizadas em resinas plastificantes, adesivos e aditivos antichama, entre outras aplicações. As PCBs não são extraídas da natureza e foram produzidas por diversos países apresentando diferentes

denominações, tais como Phenoclor® (produzida na França), Kanechlor® (produzido no Japão), Clophen® (produzido na Alemanha), Fenclor® (produzido na Itália) e Aroclor® (produzido nos Estados Unidos) [2, 3]. No Brasil não há registros da produção de PCBs, sendo estas importadas, na sua maioria, da marca Aroclor® e comercializadas com o nome de Ascarel®. As soluções comerciais de PCBs eram compostas por misturas complexas de seus diferentes congêneres e as mais utilizadas no setor elétrico foram os Aroclor® 1242, 1254 e 1260, que apresentam respectivamente 42, 54 e 60% de cloro em massa na mistura, todas elas utilizando como solvente o triclorobenzeno [3].

3.2.1 Toxicidade das bifenilas policloradas

Apesar de apresentarem excelentes propriedades físico-químicas e serem avaliados por muitos como o melhor fluido isolante existente, verificou-se que as PCBs são poluentes onipresentes, podendo ser encontradas em diferentes matrizes ambientais, incluindo plantas e animais [2]. As mais importantes e prováveis rotas de contaminação de PCBs ao ambiente são por vazamento de fluidos contendo PCBs e pela fumaça gerada na incineração de produtos contendo PCBs [3], que quando não realizada de forma correta resulta na formação de dioxinas e furanos que são compostos tóxicos [4].

Um dos acidentes mais famosos envolvendo PCBs foi o de Yusho no Japão em 1968 [2, 5], onde mais de 1600 pessoas consumiram óleo de arroz contaminado com PCBs, além de outros compostos aromáticos clorados, e apresentaram sintomas como dores de cabeça, fadiga, inibição do crescimento e formação dos dentes em crianças, anemia, erupções cutâneas, entre outros. A partir desse episódio muitos países baniram a produção de PCBs e restringiram seu uso [2].

As PCBs são capazes de se acumular em tecidos gordurosos, chegando até os organismos humanos principalmente através da ingestão de alimentos de origem animal contaminados com PCBs [2]. Há estudos de análise de PCBs em águas contaminadas [6], tecidos de peixes [7], em outros animais marinhos [8] e até mesmo em leite materno [9]. Pesquisas mostram que as PCBs afetam o sistema nervoso e endócrino de animais e, segundo a agência internacional de pesquisa em

câncer, as PCBs são classificadas como prováveis substâncias cancerígenas a humanos [10].

Alguns estudos demonstram que a exposição direta pode causar problemas na pele, irritação no nariz e pulmões, mal-estar gastrointestinal, alterações sanguíneas e hepáticas, além de depressão e fadiga, e esses sintomas são relatados principalmente em locais onde são mantidos ou consertados transformadores que ainda contenham PCBs [10].

Devido à sua alta toxicidade e por apresentarem riscos ao meio ambiente e à saúde humana, as PCBs foram enquadradas no grupo dos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) através da Convenção de Estocolmo de maio de 2001, devendo ter seu uso eliminado até 2025 [11, 12].

3.2.2 Histórico do uso de PCB

Estima-se que, devido ao grande emprego de PCBs, a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foram utilizados em transformadores e capacitores, 15% para fluídos de transferência de calor e 25% como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas. Pode-se estimar que cerca de 40% (3.000.000 toneladas) migrou para o ambiente desde 1920 e que grande parte do restante ainda está em uso, principalmente em equipamentos eletroeletrônicos antigos [3].

No Brasil, seu uso foi restrito por meio da Portaria Interministerial 19, de 2 de janeiro de 1981, que estabelece a proibição da fabricação, comercialização e uso de PCBs em território nacional. Entretanto, essa Portaria permitiu que os equipamentos já instalados contendo PCBs continuassem em funcionamento até sua substituição integral ou troca do fluido dielétrico por produto isento de PCBs. Nesse processo de troca do fluido dielétrico houve grande contaminação de óleos minerais isolantes novos com PCBs, devido à falta de critérios técnicos durante a substituição. Logo, a grande maioria dos transformadores e capacitores, em operação ou não, está contaminada com PCBs [3].

A legislação em vigor no Brasil [13] estabelece que resíduos de PCBs ou “material contaminado por PCBs” corresponde a todo material sólido, líquido ou pastoso que contenha teor de PCBs superior a 0,005% em massa (50 mg/Kg),

quando analisado segundo critérios da norma brasileira para líquidos isolantes elétricos – Norma ABNT NBR 13882: Líquidos isolantes elétricos – Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCBs) [14].

3.2.3 Determinação de PCB em óleo mineral

A contaminação do meio ambiente e dos humanos causada pelo contato direto com estas substâncias ocorre, muitas vezes, através da disposição final incorreta de resíduos contaminados com PCBs. Por isso, a determinação correta do teor de PCBs em amostras contaminadas é fundamental para que essas possuam o descarte adequado. Neste sentido, muitos estudos vêm sendo realizados já há algum tempo com o objetivo de avaliar e melhorar os métodos de extração e análise dessas substâncias em óleo mineral isolante (OMI) [5, 15 - 20].

A análise de PCBs é realizada por cromatografia a gás e normalmente se utiliza o detector de captura de elétrons (CG-DCE), esta técnica permite a determinação da concentração de PCBs em ppm, sendo o detector utilizado sensível a átomos eletronegativos como o cloro. A quantificação de PCBs em óleo mineral é dificultada pela afinidade da bifenila com a matriz (OMI) e também pelo grande número de interferentes presentes na amostra, principalmente os produtos formados na degradação oxidativa do OMI [15].

O OMI utilizado em transformadores e capacitores está sujeito à degradação oxidativa, que resulta na formação de compostos polares como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos [1]. Esses compostos oxigenados formados alteram a polaridade do OMI e interferem na análise de PCBs, já que estas também possuem polaridade, apresentando tempo de eluição similar na análise cromatográfica e ocasionando a sobreposição de picos, o que acaba dificultando a quantificação. Esta dificuldade aumenta quando a amostra é composta apenas por congêneres do Aroclor 1242, que são compostos mais polares. Por este motivo, a amostra precisa passar por um pré-tratamento antes de ser analisada por CG-DCE, para remover possíveis interferentes presentes na amostra e diminuir sua influência na análise.

No Brasil, a Norma ABNT NBR 13882 [14] estabelece que a amostra a ser analisada deve passar por uma coluna de extração em fase sólida (SPE) com silicato de magnésio (florisil) e o eluído deve ser diluído em n-hexano na proporção

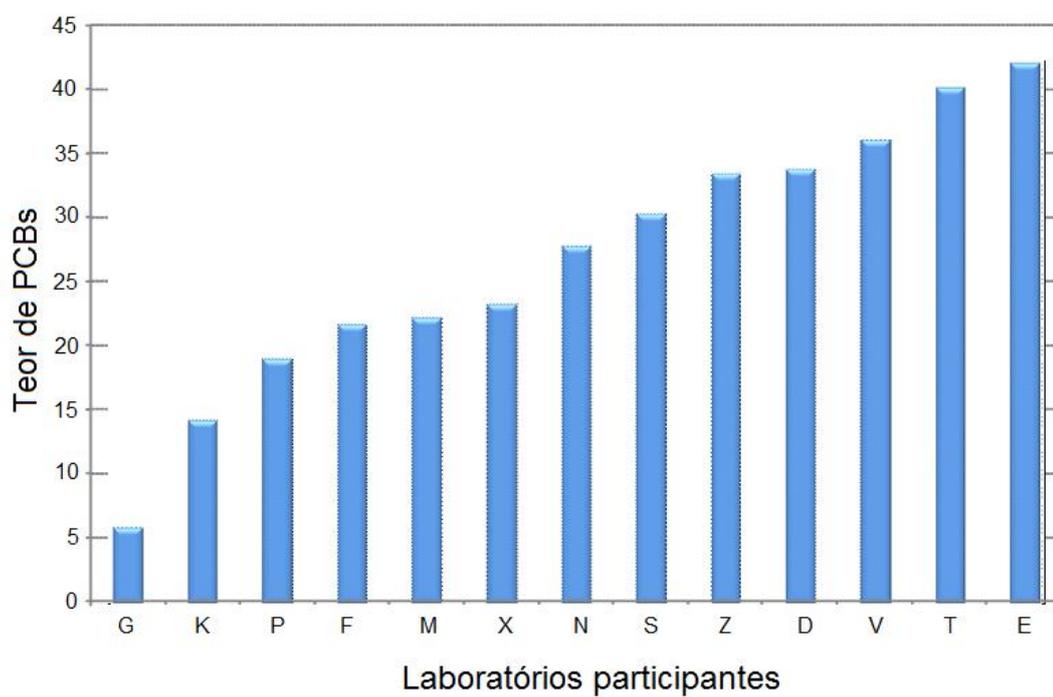
de 1:20 (volume/volume). Após o pré-tratamento, a amostra é analisada por CG-DCE e a determinação da presença ou ausência de PCBs na mesma é realizada por análise qualitativa, que compara o cromatograma da amostra com cromatogramas de soluções padrão dos Aroclor 1242, 1254 e 1260, verificando a identidade de picos característicos de congêneres de PCBs presentes nesses Aroclors. Após a confirmação da presença de PCBs, a quantificação é feita por padronização externa. A curva de calibração é feita com soluções padrão dos Aroclor 1242, 1254 e 1260 de concentrações conhecidas.

Entretanto, observações feitas em trabalhos interlaboratoriais brasileiros [21 - 24], onde uma mesma amostra foi distribuída entre vários laboratórios que realizam a análise de PCBs para que estes, utilizando a Norma ABNT NBR 13882 fizessem a análise e quantificação do teor de PCBs nessa amostra, mostraram a não reprodutibilidade dessa análise, uma vez que, a concentração de PCBs encontrada pelos diferentes laboratórios não foi a mesma, como mostra a Tabela 3 e a Figura 5.

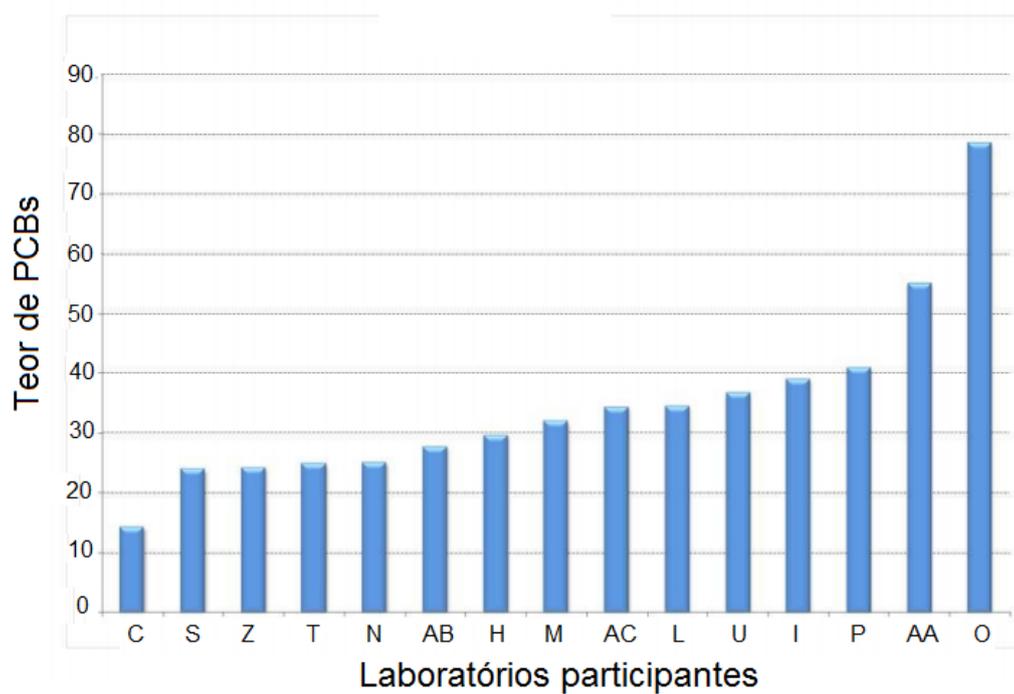
Esses resultados indicam que a metodologia e os critérios utilizados atualmente (pré-tratamento com adsorventes antes da análise e comparação visual dos picos do cromatograma da amostra com soluções padrão como critério de diagnóstico) não são eficientes.

Tabela 3 - Resultados de estudos interlaboratoriais da quantificação do teor de PCBs em amostras de óleo mineral isolante.

Data	Nº de laboratórios participantes	Valor mínimo (mg/kg)	Valor máximo (mg/kg)	Média (mg/kg)
Novembro/2009	10	15,6	50,0	40,4
Mai/2011	12	7,0	50,0	37,0
Abril/2012	13	5,9	42,0	26,9
Fevereiro/2013	15	14,3	78,6	34,8



(a)



(b)

Figura 5 - Resultados de estudos interlaboratoriais para a análise de PCBs em amostra de OMI realizado em 2012 (a) e 2013 (b).

Vale ressaltar que o grande desvio nos valores encontrados por diferentes laboratórios deve-se principalmente ao método de pré-tratamento da amostra e à quantificação dos PCBs. Como as amostras de PCBs são compostas por misturas de diferentes congêneres de PCBs, os cromatogramas obtidos apresentam grande quantidade de picos e o analista muitas vezes inclui na integração das áreas alguns picos de compostos não pertencentes ao perfil de PCBs, que aparecem no cromatograma em função da ineficiência do método de pré-tratamento utilizado (material adsorvente), e excluem picos de menor área relativa, práticas estas que interferem na quantificação precisa da concentração de PCBs. Essa dificuldade é observada nos cromatogramas da Figura 6, que compara duas amostras de óleo mineral, novo e oxidado, dopados com a mesma concentração de PCBs.

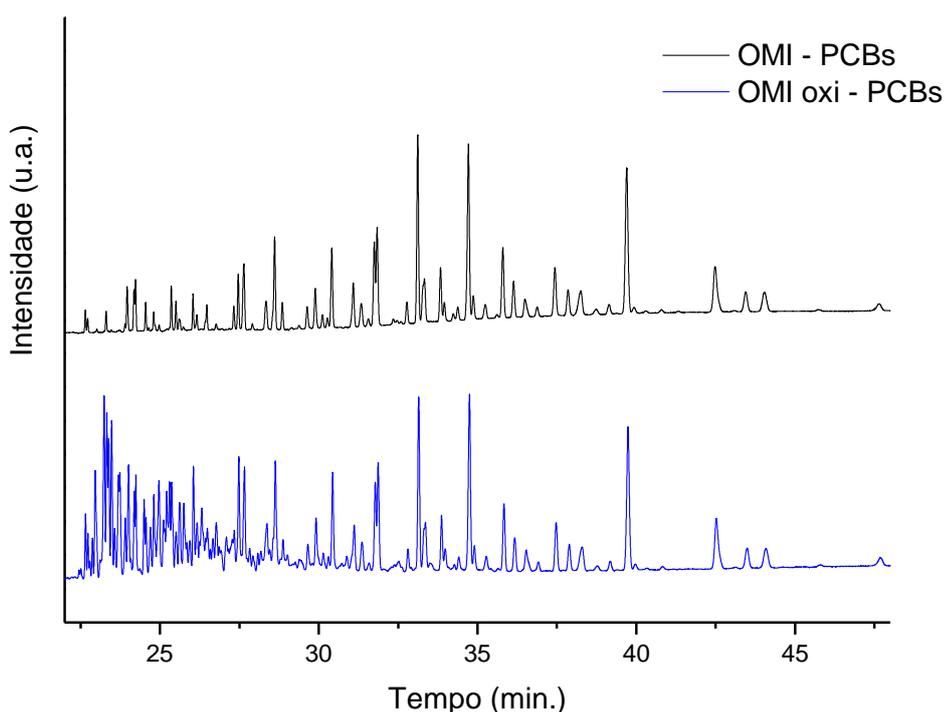


Figura 6 – Cromatogramas de amostras de óleo mineral novo (OMI – PCBs) e óleo mineral oxidado (OMI oxi – PCBs) dopado com PCBs (OMI oxi – PCBs) após o pré-tratamento com florisil.

Analisando os cromatogramas observa-se que para os congêneres de PCBs que eluem da coluna cromatográfica em tempos inferiores a 30 minutos, os picos de PCBs se confundem com picos de compostos de oxidação do óleo, o que ocasiona os erros no processo de quantificação. Além disso, é possível verificar que o pré-tratamento com o florisil não eliminou esses interferentes do óleo não sendo o material adequado para esta aplicação.

Esta imprecisão na quantificação pode gerar grandes gastos para a concessionária, pois um equipamento classificado erroneamente como contaminado implica em elevados custos para a sua destinação final, pois o material contaminado com PCBs deve ser eliminado por incineração que só pode ser realizada por empresas específicas que possuam autorização dos órgãos competentes para isso, de forma que essa incineração não gere dioxinas e furanos, que são substâncias tóxicas e poluentes ambientais. O custo para incineração de OMI contaminado com PCBs é de aproximadamente R\$ 20 por litro de óleo, se uma concessionária possuir 4 transformadores de potência classificados erroneamente como contaminados, isso totaliza 122 mil litros de óleo que serão encaminhados para incineração gerando um gasto de 2,5 milhões de reais para a concessionária. Da mesma forma um laudo de análise incorreto pode dispor no ambiente material contaminado, causando uma série de prejuízos ambientais difíceis de serem eliminados. Além disso, um OMI classificado erroneamente como isento de PCBs pode no processo de regeneração promover a contaminação de outros óleos.

Por estes motivos faz-se necessária a realização de estudos de novas metodologias de análise, principalmente no que se refere ao pré-tratamento das amostras.

3.2.3.1 PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS

As técnicas de extração de componentes de amostras que se pretende analisar são necessárias em amostras complexas ou devido à baixa concentração dos compostos de interesse. Essas técnicas envolvem as etapas de extração, pré-concentração dos analitos e eliminação de interferentes e têm sido requeridas para o desenvolvimento de métodos cromatográficos com alta sensibilidade e seletividade analítica [25].

Para o pré-tratamento de amostras de óleo contendo PCBs, alguns autores utilizam o método da extração líquido-líquido (LLE), que é realizada pela adição e agitação de solvente imiscível na matriz e a extração ocorre quando analito passa para o solvente imiscível. Após a agitação, são obtidas duas fases líquidas, que são então separadas. A fase contendo o analito pode ser evaporada quando contém solventes orgânicos, permitindo assim sua concentração. A escolha do solvente é baseada no produto que se deseja extrair; no caso da extração de PCBs do OMI é muito utilizado o dimetilsulfóxido (DMSO) [5, 16]. Para a extração dos produtos de degradação, alguns autores sugerem o uso de ácido sulfúrico [15].

A extração em fase sólida (SPE), metodologia sugerida pela norma nacional ABNT NBR 13882 é promovida pela adsorção seletiva do analito em materiais sólidos e posterior dessorção com solvente. Os adsorventes são escolhidos de acordo com as propriedades do material que se quer adsorver. Nessa técnica, após uma etapa de condicionamento da coluna de extração, a solução contendo o analito é colocada no topo da coluna e, depois de drenada a fase líquida, o analito retido no cartucho é eluído com pequeno volume de solvente, conforme ilustrado na Figura 7.

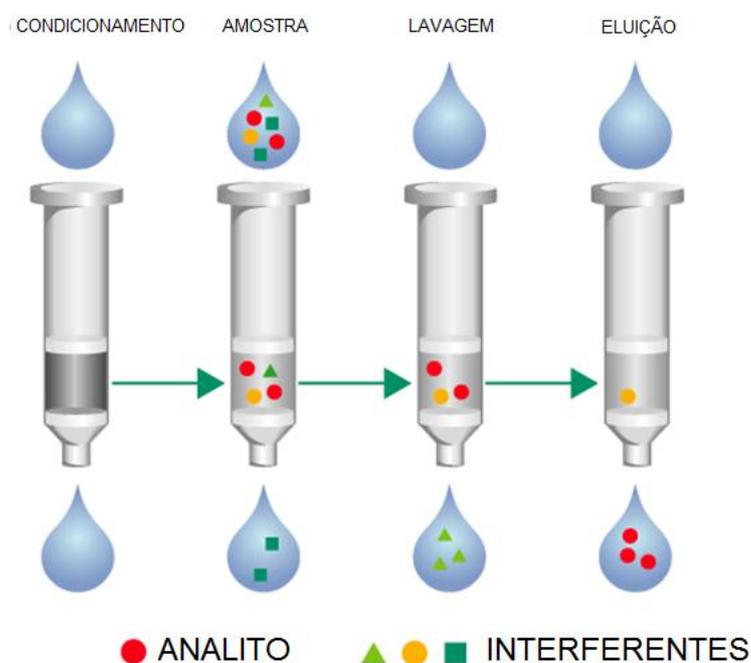


Figura 7 - Esquema do processo de SPE. FONTE: www.gilson.com, acesso em agosto/2013.

As desvantagens desta técnica estão relacionadas às variações analíticas entre cartuchos extratores, ao uso de grandes volumes de solvente e à necessidade de várias etapas operacionais para sua execução [25].

É comum a combinação de ambas as técnicas, LLE e SPE. O pesquisador Yun-Cheol Na e colaboradores [15] estudaram a extração de PCBs em misturas de OMI e Aroclor 1242 e 1260 através da LLE com ácido sulfúrico combinada à SPE com diferentes materiais adsorventes. Outros trabalhos, como do pesquisador Takada e colaboradores [16], também utilizam a combinação das técnicas para aumentar a eficiência da extração, neste caso para análise de pequenas quantidades de PCBs em óleos de transformadores. A desvantagem é que se trata de um procedimento demorado, que necessita de vários processos de lavagem para remoção de resíduos do ácido oriundos da extração, e o extrato ainda precisa ser concentrado antes de seguir para a coluna de SPE. Esses aspectos aumentam o tempo para realização do ensaio, o volume de solventes tóxicos utilizados e, conseqüentemente, o custo da análise. Além disso, esses estudos foram realizados com óleo novo, não levando em consideração os produtos provenientes da degradação do óleo mineral, que é o principal motivo de erros nesse tipo de análise.

Recentemente, o uso da técnica de microextração em fase sólida (SPME) tem se mostrado promissora, por ser uma técnica relativamente simples, que apresenta vantagens como a economia de tempo e solvente, resumindo o processo de extração em praticamente um único passo.

Na SPME utiliza-se uma fibra ótica de sílica fundida recoberta com um adsorvente adequado. A fibra se encontra acondicionada dentro de uma espécie de agulha em um amostrador semelhante a uma seringa, ficando exposta somente no momento da extração. O processo de extração pode ser realizado por imersão da fibra diretamente na matriz ou pela exposição no espaço confinante chamado *headspace*, onde a fibra entra em contato somente com os vapores do analito, que podem ser liberados da matriz por aquecimento. Após a extração a fibra é inserida no injetor do cromatógrafo, onde o analito é dessorvido por aquecimento e segue para a coluna cromatográfica [26].

A SPME é compatível com a separação de analitos e detecção através da técnica de cromatografia a gás e líquida de alta eficiência e fornece um resultado linear para uma ampla faixa de concentrações. Pelo controle da polaridade e da espessura da camada de fibra, do tempo adequado de extração e do ajuste de

outros parâmetros, o analista pode garantir resultados confiáveis para amostras inclusive de baixas concentrações [26].

A SPME tem sido proposta como uma técnica simples e eficiente para a extração de PCBs em matrizes aquosas. Para amostras aquosas, utilizam-se fibras apolares de polidimetilsiloxano (PDMS) e polidimetilsiloxano divinilbenzeno (PDMS-DVB) e consegue-se uma boa concentração das PCBs na fibra. Entretanto, a afinidade das PCBs pela fibra diminui drasticamente quando a extração é realizada em amostras orgânicas, como, por exemplo, o óleo mineral [18].

Tem-se relatado, com sucesso, o uso de SPME na preparação de amostras que continham PCBs. Yang e colaboradores utilizaram fibras extratoras de PDMS de 100 µm de filme depositado sobre a fibra na extração de PCBs de amostras de água e posterior análise por GC-ECD [27].

Outros trabalhos tem proposto a combinação da técnica de SPME com outras técnicas de extração, como a LLE. Criado e colaboradores [18] estudaram a determinação de PCBs em amostras de óleo industrial utilizando a LLE e a microextração em fase sólida por *headspace* (SPME-HS), com posterior análise por cromatografia a gás com detector de emissão atômica (GC-AED). Foi concluído que é necessária a extração LLE com DMSO seguida por uma segunda extração com n-hexano, antes da extração por SPME-HS. Ainda, para amostras oxidadas foi considerado necessária uma extração prévia com ácido sulfúrico antes da extração com DMSO.

Por esse trabalho fica evidente a necessidade de se aprimorar a utilização da técnica de SPME para a análise de PCBs em OMI, reduzindo o número de procedimentos que antecedem a extração com o SPME. Torna-se importante minimizar a interferência da matriz e dos produtos de oxidação do óleo na análise, porém sem que esse procedimento utilize grande quantidade de solvente e envolva muitas etapas, uma vez que algumas das vantagens da técnica de SPME são a não utilização de solventes e a realização da análise em uma única etapa.

3.3 ARGILOMINERAIS

O termo argila refere-se às partículas de solo que possuem diâmetro inferior a 2 µm e das quais podem fazer parte diferentes tipos de materiais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos

metálicos e até mesmo matéria orgânica. O termo argilomineral é usado para designar os filossilicatos, que são hidrofílicos e conferem propriedades plásticas às argilas [28, 29].

Os argilominerais possuem átomos firmemente ligados entre si em duas direções no espaço, formando lamelas, e átomos fracamente ligados em direção perpendicular a estas lamelas. A região de interação entre as lamelas é conhecida como região interlamelar ou como lacuna de van der Waals, como ilustra a Figura 8. Este espaço pode estar vazio, no caso do composto ser formado por lamelas eletricamente neutras, ou estar preenchido por íons que mantêm a eletroneutralidade do sistema, no caso das lamelas apresentarem excesso de cargas elétricas. Entre as lamelas pode existir água de hidratação e cátions de compensação, que são passíveis de troca iônica [30].

Os argilominerais possuem estruturas cristalinas constituídas por folhas tetraédricas de SiO_4 , ordenadas de forma hexagonal, condensadas com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e bivalentes. As lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de SiO_4 . De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais por meio do compartilhamento de átomos de oxigênio. A espessura da lamela é composta pela combinação das folhas tetraédricas e octaédricas, e a distância basal corresponde a espessura da lamela somada à distância interlamelar [30].

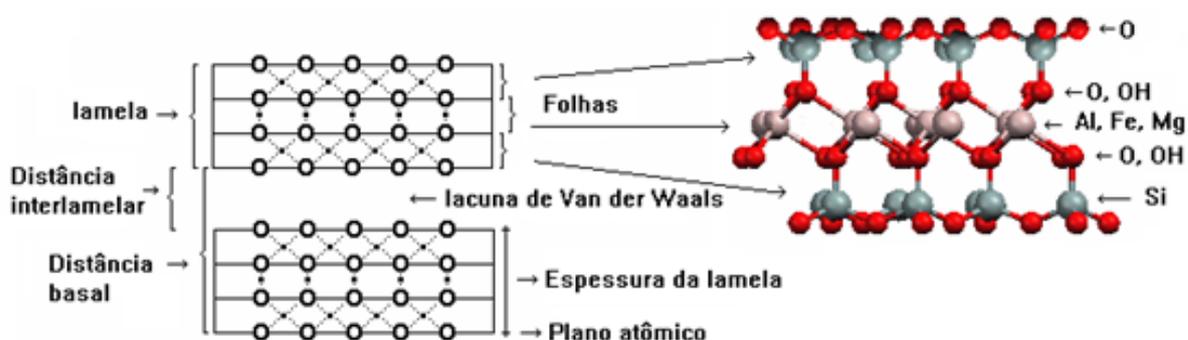


Figura 8 – Representação genérica da estrutura de um argilomineral. (Wypych, F., Comunicação pessoal).

3.3.1 Atapulgita

A argila paligorsquita ou atapulgita, como é comercialmente conhecida é um aluminossilicato de magnésio hidratado de hábito fibroso e estrutura 2:1 que apresenta estrutura cristalina porosa, constituída por duas folhas tetraédricas ligadas por uma folha octaédrica central por meio de oxigênios comuns, formando uma estrutura fibrosa [30, 31]. A atapulgita, quando comparada a outras argilas industriais (bentonita, por exemplo), apresenta características físico-químicas que lhe conferem propriedades adequadas a vários usos industriais, como em fluidos de perfuração, descorantes de óleos minerais, vegetais e animais, absorventes de óleos e graxas e purificação de águas domésticas, entre outras aplicações [32].

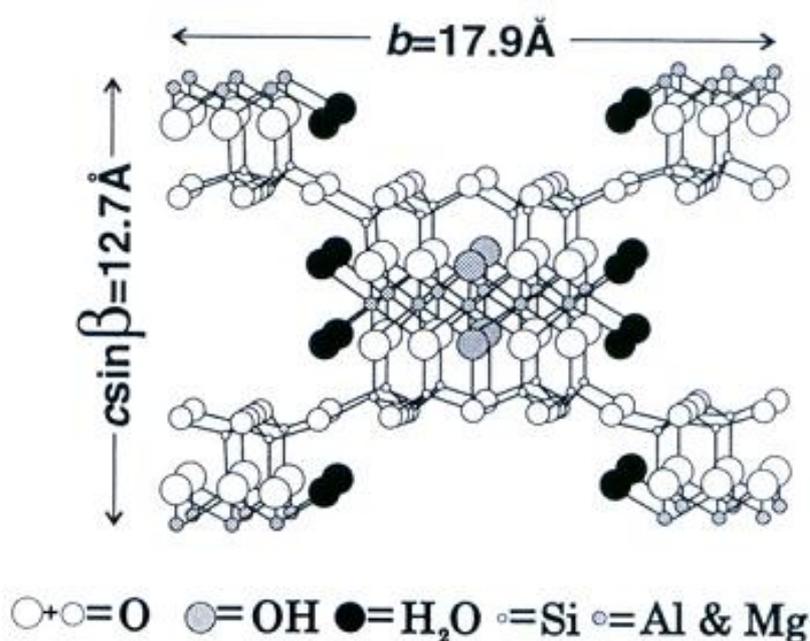


Figura 9 – Estrutura cristalina da atapulgita [31].

A composição química da célula unitária da paligorsquita é $(\text{Mg}, \text{Al})_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Na estrutura da atapulgita pode haver algumas substituições isomórficas, como por exemplo, nas folhas octaédricas que geralmente está ocupada por Mg^{2+} , podem ser trocadas pelos cátions Al^{3+} ou Fe^{3+} e nas folhas

tetraédricas que podem trocar os cátions de Si^{4+} por cátions de Al^{3+} [33]. A inserção de cátions Al^{3+} nos sítios do Si^{4+} resulta no aparecimento de cargas negativas na superfície do argilomineral que associadas à alta área superficial, tornam o argilomineral sorvente para algumas moléculas polares ou íons positivos. A capacidade de troca catiônica do argilomineral varia entre 20 e 50 meq/100g [32]. Esta fórmula química mostra que o argilomineral contém três tipos de água em sua estrutura: a água (OH_2) representa a água coordenada a cátions na sua estrutura, a água H_2O representa a água preenchendo os microcanais fibrosos do argilomineral [34, 35] e a água estrutural (OH) ligada ao argilomineral no centro da folha octaédrica [35].

3.3.2 Bentonita sódica

A bentonita é uma terminologia tecnológica aplicada a argilas com granulação muito fina compostas essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita, em concentrações que podem variar de 60 a 95%, a qual advém da argila descoberta em 1898 por Knight em Fort Bentom em Wyoming (EUA). É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita [36]. As esmectitas apresentam muitas aplicações devido à sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área superficial e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção [37].

A montmorilonita é o argilomineral mais abundante entre as esmectitas, cuja fórmula química geral é $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm , com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas construídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina (Figura 10), unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas, que apresentam estrutura lamelar. As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, têm tendência a se agregarem no processo de secagem e boa delaminação quando colocadas em contato com a água. O empilhamento dessas lamelas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals e entre essas lamelas existem

lacunas denominadas galerias ou lacunas de Van der Waals, nas quais residem cátions hidratados trocáveis como Na^+ , Ca^{+2} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no retículo cristalino, como por exemplo, Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , ou Mg^{2+} por Li^+ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais [36].

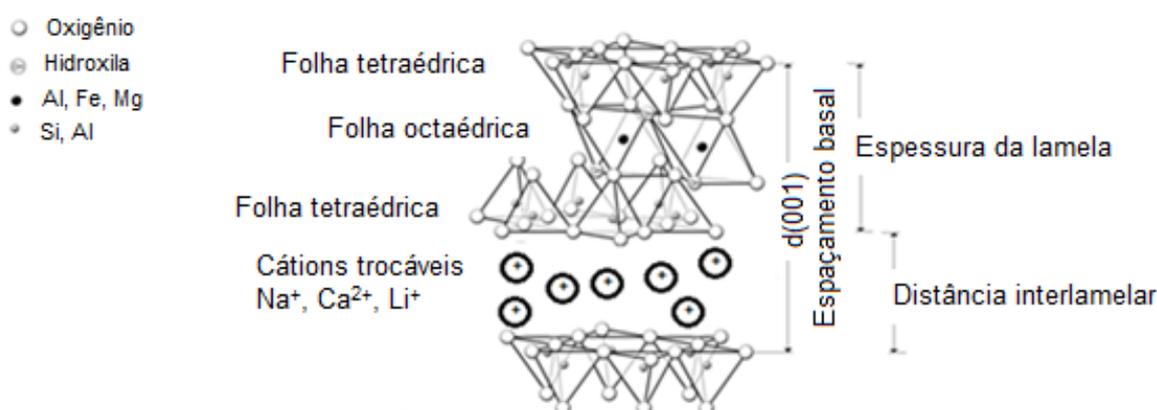


Figura 10 - Representação esquemática da estrutura da montmorilonita. Adaptada da referência [28].

Os espaçamentos basais das montmorilonitas, que incluem espessura da lamela mais distância interlamelar mais as dimensões dos cátions trocáveis intercalados e a presença de água de hidratação dos cátions trocáveis, costumam ser da ordem de 15,4 Å, e a espessura da lamela 2:1 é da ordem de 8,97 Å. Os cátions que ocupam o espaço interplanar dos argilominerais do tipo 2:1 podem estar no estado anidro ou hidratado. Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion, podem-se ter valores diferentes de espaçamento basal [38].

Além disso, a argila bentonita apresenta moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca catiônica (CTC), expressa em meq/100 g, que varia de 80 a 150 meq/100 g, elevada área específica (área da superfície externa), perto de 800 m²/g, capacidade de inchamento em contato com água, que pode chegar a até

20 vezes seu volume inicial, propriedades de intercalação de outros componentes entre as lamelas e resistência à temperatura e a solventes [36].

3.4 BAUXITA E ALUMINA

A bauxita é uma rocha de coloração avermelhada composta, principalmente, de um ou mais tipos de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio (gibbsita, boehmita ou diásporo), óxidos e hidróxidos de ferro, sílica, argilominerais, óxidos de titânio e traços de outros elementos. A concentração dos minerais de alumínio presentes na bauxita varia dependendo da localização geográfica do minério [39, 40].

A bauxita tem sido utilizada na regeneração de óleo mineral isolante por meio da adsorção de impurezas polares e outros produtos de oxidação presentes no óleo pelos métodos de percolação ou contato [41].

Dentre os materiais selecionados para esse estudo as argilas atapulgita e bentonita sódica são aluminossilicatos e possuem átomos de Al, Si e O em sua composição, formando as folhas octaédricas e tetraédricas da estrutura do argilomineral. Por esse motivo optou-se em trabalhar também com a alumina para avaliar a influência dessa substância nos processos de extração.

3.5 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície. Na adsorção física, também denominada fisissorção, há uma interação de van der Waals (interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo, por exemplo) entre o adsorvato e o adsorvente. As interações de Van der Waals são de longo alcance, mas fracas e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é pequena. Essa pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas e por isso uma molécula adsorvida fisicamente mantém sua identidade [42].

Na adsorção química, também denominada quimissorção, as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas (normalmente covalentes) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. A entalpia da adsorção química é muito maior do que a da adsorção física. Uma molécula quimicamente adsorvida pode ser

decomposta em virtude de forças de valência dos átomos da superfície, gerando fragmentos moleculares adsorvidos que respondem, em parte, pelo efeito catalítico das superfícies sólidas [42].

As principais diferenças entre a adsorção física e química encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4- Características da adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Pode ocorrer a formação de multicamadas	Há somente a formação de monocamada
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas, com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível ao soluto. Em geral as forças atrativas são mais fracas e menos específicas que de uma ligação química. As forças atrativas são mais proeminentes na camada monomolecular próxima à superfície sólida, embora às vezes possa se manifestar até uma altura de três a quatro moléculas na adsorção, podendo-se ter processos de adsorção em monocamadas ou multicamadas [43].

A quantidade de soluto adsorvida por um sólido tende a aumentar com a concentração do soluto na fase fluida. Em alguns casos o adsorvente apresenta uma capacidade de adsorção limitada, que influencia em seu desempenho. A atuação do adsorvente é influenciada por alguns fatores entre eles pode-se se citar a natureza do adsorvente ou sua estrutura molecular, isto é, o tipo de grupos funcionais responsáveis pela adsorção e a localização destes grupos influenciam no grau de adsorção. Além disso, o diâmetro molecular do adsorvato também influencia o

processo de adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores possuem maior facilidade em difundir-se no interior do sólido, por isso a adsorção é maior [43].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão listados os materiais e as metodologias utilizadas na realização deste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Para esse estudo foram utilizados os seguintes materiais, reagentes, e equipamentos:

4.1.1 Materiais e reagentes

- Acetona PA marca Synth[®];
- Água destilada;
- Algodão;
- Alumina;
- Atapulgita;
- Bentonita sódica marca Vulgel[®];
- Bauxita;
- Benzoato de amônio 98% marca Sigma-Aldrich[®];
- Cartuchos para SPE de Florisil, diâmetro de partícula de 150-25 µm, de 1000 mg por 6 mL marca Supelco[®] e Applied Separations[®];
- Cartucho vazio para extração em fase sólida, volume 6 mL, em polipropileno, marca Applied Separations[®];
- Cloreto de cálcio PA marca Biotec[®];
- Frascos de DBO com capacidade de 250 mL com tampa esmerilhada;
- Lâminas de cobre eletrolítico 99,99% com 2 cm de comprimento, polidas com carbetto de silício para remoção de óxidos aderidos à superfície e limpas com acetona comercial;
- n-hexano 98% de pureza, marca Merck[®];
- Óleo AV-60IN da marca Petrobras[®];
- Papel Kraft marca Isoletri[®];

- Solução padrão de Aroclor 1242 de 1000 µg/mL de PCB em n-hexano marca Supelco®;
- Solução padrão de Aroclor 1254 de 1000 µg/mL de PCB em n-hexano marca Supelco®;
- Solução padrão de Aroclor 1260 de 1000 µg/mL de PCB em n-hexano marca Supelco®;

4.1.2 Equipamentos

- Agitador magnético com aquecimento marca Fisatom® modelo 752;
- Agitador mecânico marca Marconi® modelo MA039;
- Analisador de tamanho de partículas marca Cilas® modelo 1064;
- Balança analítica marca Shimadzu® modelo AX200;
- Bomba de vácuo/pressão, capacidade 35 L/min e 620 mmHg, marca Tecnal® modelo TE-058;
- Estufa com circulação de ar mecânica marca Fanem® modelo MP;
- Processador manual para SPE com câmara de vácuo marca Applied Separations®;
- Difratorômetro de raios X equipamento Shimadzu modelo MAXima_X XRD7000;
- Espectrômetro de infravermelho equipamento Bruker modelo Alpha;
- Balança termogravimétrica modelo TG 209 marca Netzsch;
- Microscópio eletrônico de varredura equipamento da marca Tescan, modelo VEGA com acessório para análise por espectroscopia de energia dispersiva de Raios X marca Oxford-Instruments e modelo S1-ADD0007;
- Cromatógrafo a gás da marca Thermo Scientific modelo TRACE1310 com injetor automático e detector de captura de elétrons.

4.2 MÉTODOS

Neste item serão detalhadas todas as metodologias utilizadas na preparação das amostras e na realização dos testes de extração. Lembrando que, durante toda

a realização deste trabalho foram utilizados equipamentos de segurança individual e foram tomados todos os cuidados no manuseio dos reagentes. Os resíduos gerados, líquidos e sólidos, foram descartados de forma adequada.

4.2.1 Envelhecimento do óleo mineral isolante

Para verificar a capacidade de sorção de compostos de oxidação do OMI pelos diferentes materiais foi realizado o envelhecimento do OMI por 15 e 45 dias, a metodologia utilizada para o envelhecimento foi feita de forma a reproduzir o que acontece em um transformador. Cerca de 250 mL de óleo mineral AV-60IN foram colocados em frascos de DBO, foi borbulhado gás nitrogênio por 10 minutos para remover o gás oxigênio presente na amostra e depois foram adicionados ao frasco uma lâmina de cobre devidamente limpa e dois rolos de papel Kraft com 2 metros cada (secos a 100 °C por 2 horas em estufa a vácuo). Os frascos foram vedados e deixados na estufa a 120 °C por 15 e 45 dias. A temperatura utilizada no envelhecimento é muito maior que a temperatura do óleo em operação no transformador e foi usada com o objetivo de acelerar o processo de degradação do óleo.

4.2.2 Extração dos compostos de oxidação do OMI envelhecido por 45 dias, utilizando: alumina, atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florisil.

A capacidade de sorção dos compostos de oxidação do OMI envelhecido por 45 dias foi verificada utilizando alumina, atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florisil.

Para a confecção das colunas de extração, as argilas, a alumina e a bauxita foram previamente secas em estufa a 65 °C por 12 horas e depois desse período foram colocadas em dessecador até atingir a temperatura ambiente. Na base inferior da coluna foi colocada uma fina camada de algodão, sobre este foi adicionado 1,0 g do material sorvente e acima do material foi colocado outra camada de algodão. A coluna de SPE de florisil foi utilizada como referência.

O óleo mineral envelhecido 45 dias foi diluído em n-hexano na proporção 1:1 (volume/volume) e 3 mL foram adicionados ao topo de cada coluna; essa extração

foi denominada Extração 1. Para a bentonita sódica, após a Extração 1, a coluna foi lavada com n-hexano (Extração 2) e depois acetona (Extração 3). O eluído coletado de cada extração foi concentrado (evaporação do solvente). A Figura 11 mostra uma representação esquemática desses processos de extração. Na Tabela 5 está a relação das amostras obtidas após cada extração.

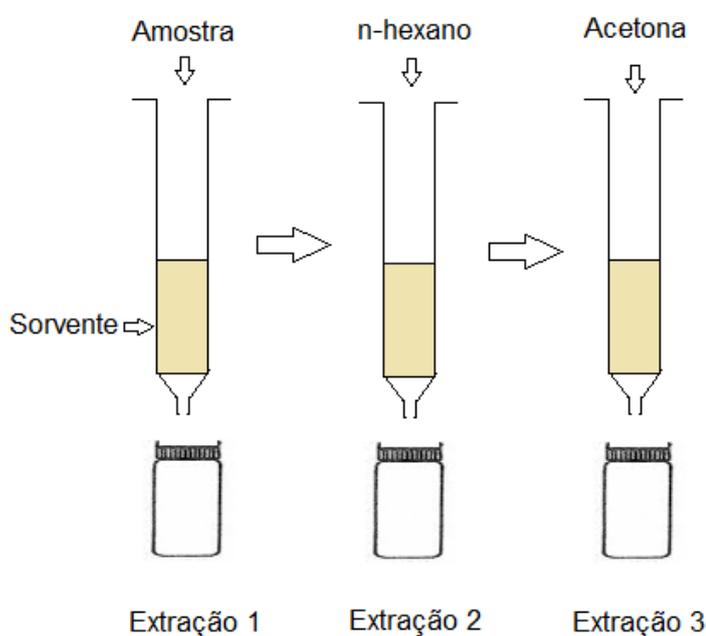


Figura 11 - Esquema do processo de extração da amostra (Extração 1) e lavagem da coluna com n-hexano (Extração 2) e acetona (Extração 3).

Tabela 5 - Relação das amostras obtidas após as extrações 1, 2 e 3.

Amostra	Descrição
OMI45-Alumina	Extração 1 utilizando alumina
OMI45-ATPG	Extração 1 utilizando atapulgita
OMI45-Bauxita	Extração 1 utilizando bauxita
OMI45-Bent-Na	Extração 1 utilizando bentonita sódica
OMI45-Florisil	Extração 1 utilizando florisil
OMI45-Bent-Na-2	Extração 2 utilizando bentonita sódica
OMI45-Bent-Na-3	Extração 3 utilizando bentonita sódica

4.2.3 Amostra de OMI dopada com PCB: Extração utilizando atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florisil.

O óleo AV60-IN foi dopado com a mistura das três soluções de Aroclor e a concentração final foi de 98 mg/kg de PCBs; essa amostra foi denominada AV-98.

As extrações foram realizadas de acordo com a Extração 1 descrita no item 4.2.2.

4.2.4 Preparo das amostras de validação

Foram preparadas amostras de validação com diferentes concentrações de PCBs e utilizando os óleos: AV-60IN e o óleo mineral envelhecido por 45 dias (item 4.2.1). As amostras foram preparadas através da dopagem dos diferentes óleos com concentrações conhecidas das soluções dos Aroclor 1242, 1254 e 1260. A concentração final de cada amostra de validação encontra-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Amostras de validação.

Amostra	Descrição
OMI-23	OMI novo (AV-60IN) com 23mg/kg de PCB
OMI-75	OMI novo (AV-60IN) com 75 mg/kg de PCB
OMI-125	OMI novo (AV-60IN) com 125 mg/kg de PCB
OMI45-23	OMI envelhecido 45 dias com 23mg/kg de PCB
OMI45-75	OMI envelhecido 45 dias com 75mg/kg de PCB
OMI45-125	OMI envelhecido 45 dias com 125 mg/kg de PCB

4.2.5 Pré-tratamento utilizando florisil conforme a norma NBR 13882

As amostras de validação OMI23, OMI75 e OMI125 foram utilizadas para verificar a interação entre as moléculas de PCBs e o florisil, para isso foi realizado a extração seguindo a metodologia de pré-tratamento e quantificação indicada pela norma NBR 13882 [14]. Foram utilizadas colunas de extração em fase sólida

recheadas com florisil e 3 mL de amostra foram depositados no topo da coluna o eluído foi coletado e diluído 20 vezes em n-hexano, uma alíquota dessa solução foi utilizada na análise cromatográfica.

4.2.6 Extração utilizando bentonita sódica

As amostras utilizadas foram as de validação (item 4.2.4). Essas amostras foram diluídas em n-hexano na proporção 1:1 (volume/volume). A coluna de extração utilizada foi confeccionada com 3,0 g da argila bentonita sódica e foi condicionada com 5 mL de n-hexano. Após essa etapa foram depositados sobre o topo da coluna 1 mL da amostra e todo o eluído foi coletado em balão volumétrico de 5 mL, foram adicionados à coluna mais 2 mL de n-hexano sendo todo o eluído coletado no mesmo balão. Após o término da eluição completou-se o volume do balão com n-hexano.

4.2.7 Tratamento químico da bentonita sódica

O tratamento químico da argila foi realizado da seguinte forma. Em um béquer com 1600 mL de água destilada foi adicionado 33,40 g de argila bentonita sódica. Essa mistura foi agitada por 1 hora com velocidade de 3500 rpm. Após a agitação adicionou-se 10 g de benzoato de amônio previamente dissolvido em 50 mL de água destilada. Após a adição do sal a mistura foi agitada por mais 1 hora com velocidade de agitação de 3500 rpm. A mistura foi filtrada, usando papel filtro qualitativo, o material retido no papel foi retirado e colocado em placas de vidro relógio, seco em estufa com circulação mecânica de ar a 65 °C e depois pulverizada.

O material obtido foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier e análise termogravimétrica.

4.2.8 Extração dos compostos de oxidação do OMI envelhecido por 45 dias utilizando bentonita tratada

Para a bentonita sódica após o tratamento químico foram realizadas as extrações: Extração 1, Extração 2 e Extração 3 de forma semelhante a realizada para a bentonita sódica natural, detalhadas no item 4.2.2.

4.2.9 Extração utilizando bentonita tratada

As amostras utilizadas foram as de validação (item 4.2.4). Essas amostras foram diluídas em n-hexano na proporção 1:1 (volume/volume). A coluna de extração utilizada foi confeccionada com 3,0 g da argila tratada e foi condicionada com 5 mL de n-hexano. Após essa etapa foram depositados sobre o topo da coluna 1 mL da amostra e todo o eluído foi coletado em balão volumétrico de 5 mL, foram adicionados à coluna mais 2 mL de n-hexano sendo todo o eluído coletado no mesmo balão. Após o término da eluição completou-se o volume do balão com n-hexano.

Para essa extração foi ainda realizado um teste utilizando apenas a amostra OMI75, onde o eluído da extração foi coletado em balão de 5 mL e o volume do balão foi completado com n-hexano. Nesse teste não foi realizada a lavagem da coluna.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesse item serão descritas todas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

4.3.1 Medidas de difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica muito utilizada para caracterizar estrutura de argilas. As análises de DRX foram realizadas em equipamento Shimadzu modelo MAXima_X XRD7000 com lâmpada de Cu com radiação $K\alpha$ e radiação com comprimento de onda de 1,5418 Å. Os difratogramas de raios X foram obtidos com

uma varredura de ângulos de difração (2θ) na faixa de 2° a 80° , com um passo de $0,02^\circ$ e tempo por passo de 0,6 s; a tensão foi de 40 kV e a corrente de 20 mA.

4.3.2 Medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de FTIR foi utilizada para verificar a adsorção do sal na estrutura da argila tratada. Esta técnica também foi muito útil no estudo de envelhecimento do óleo mineral e nas extrações do óleo envelhecido utilizando as diferentes argilas.

As análises de FTIR foram realizadas no equipamento Bruker modelo Alpha, com 16 varreduras, 4 cm^{-1} de resolução. Essa técnica foi utilizada para caracterização do óleo mineral novo, envelhecido por 15 e 45 dias e após as extrações utilizando diferentes materiais; para isso foram utilizadas celas de KBr com 0,5 mm de caminho óptico e a análise foi realizada por transmissão.

Para análise de caracterização dos materiais extratores o ensaio foi realizado por transmissão, utilizando pastilhas de KBr como suporte. Também foram analisadas as amostras de bentonita sódica antes e após o tratamento químico e a amostra do sal benzoato de amônio utilizado no tratamento da argila.

4.3.3 Análise termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica é útil para avaliar a quantidade e a decomposição de compostos orgânicos intercalados na argila. Essa técnica também indica as etapas de desidratação e decomposição da argila.

A análise de TGA foi realizada em balança termogravimétrica TG 209 Netzsch. A amostra foi submetida ao aquecimento de 20 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de nitrogênio (inerte), para que o material orgânico fosse pirolisado. Em seguida foi introduzida atmosfera de oxigênio, com a mesma taxa de aquecimento, elevando-se a temperatura até $800\text{ }^\circ\text{C}$, promovendo a queima de qualquer material orgânico remanescente da pirólise. As amostras de bentonita sódica antes e após o tratamento químico foram analisadas por essa técnica, bem como as amostras de argila antes e após ser utilizada como fase sorvente na Extração 1 descrita no item 4.2.2.

4.3.4 Análise de área superficial

A área superficial foi determinada por isotermas de adsorção/dessorção em N₂ (isotermas Brunauer, Emmett e Teller - BET) foram realizadas em Porosímetro, marca: QuantaChrome, modelo: NOVA 1200 e os dados foram exportados utilizando o software Autosorb.

A preparação das amostras foi realizada por 2 horas sob vácuo à temperatura de 110 °C.

4.3.5 Análise de tamanho de partícula

As medidas de tamanho de partícula e distribuição granulométrica foram realizadas em equipamento marca Cilas modelo 1064 sendo a análise realizada no modo líquido com a utilização de álcool isopropílico pra promover a dispersão das partículas, que foram dispersas utilizando ultrassom. Este equipamento atua na faixa de 0,04 a 500 µm.

4.3.6 Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi realizada em cromatógrafo a gás da marca Thermo Scientific modelo TRACE1310 com injetor automático e detector de captura de elétrons, utilizando coluna capilar para cromatografia a gás fase OV-5 (5% difenil/95% dimetilpolisiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme, marca Ohio Valley. A temperatura inicial do forno foi de 90 °C (isoterma por 4 minutos), seguido pelo aquecimento a 6 °C/min até 220 °C (isoterma de 5 minutos) e depois a temperatura foi aumentada a 3 °C/min até 230 °C, permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. As temperaturas no injetor e no detector foram 250 °C e 320 °C, respectivamente. As amostras foram injetadas no modo *splitless*. Foi utilizado hélio como gás de arraste e nitrogênio como gás de *make-up*.

A quantificação das amostras foi realizada por padronização externa, utilizando-se soluções padrão dos Aroclor 1242, 1254 e 1260 nas concentrações de 5, 10, 25, 50 e 100 mg/L em n-hexano. O valor de concentração obtido foi convertido em mg/kg através da divisão pela densidade do OMI considerada 0,87 g/cm³.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Alumina

A composição química da alumina foi verificada por meio da análise de EDS, para isso foi selecionada uma região da amostra conforme mostra a Figura 12 e feita a análise para identificação dos elementos presentes na amostra de alumina (Tabela 7).

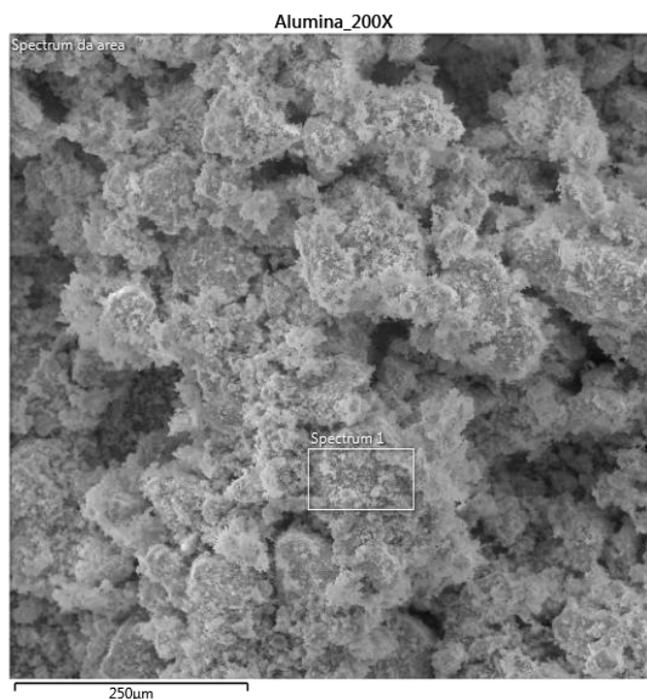


Figura 12 - Imagem da amostra de alumina obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 200 vezes, indicando a região da amostra selecionada para a análise de EDS.

Tabela 7 – Composição química da alumina em percentagem mássica.

Elemento	% em massa
O	51,2
Si	20,5
Al	15,1
Na	13,2

A estrutura cristalina da alumina foi verificada por meio da análise de difração de raios X e o difratograma encontra-se na Figura 13. Com base nas fichas cristalográficas pode se confirmar a presença dos seguintes compostos na alumina analisada: óxido de silício (ficha cristalográfica PDF 000-45-0112), quartzo (ficha cristalográfica PDF 000-83-2466), alumínio silicato de sódio (ficha cristalográfica PDF 000-85-2064) e óxido de sódio (ficha cristalográfica PDF 000-89-0726). A cristalinidade foi determinada utilizando o software do equipamento e o valor encontrado foi de 80%.

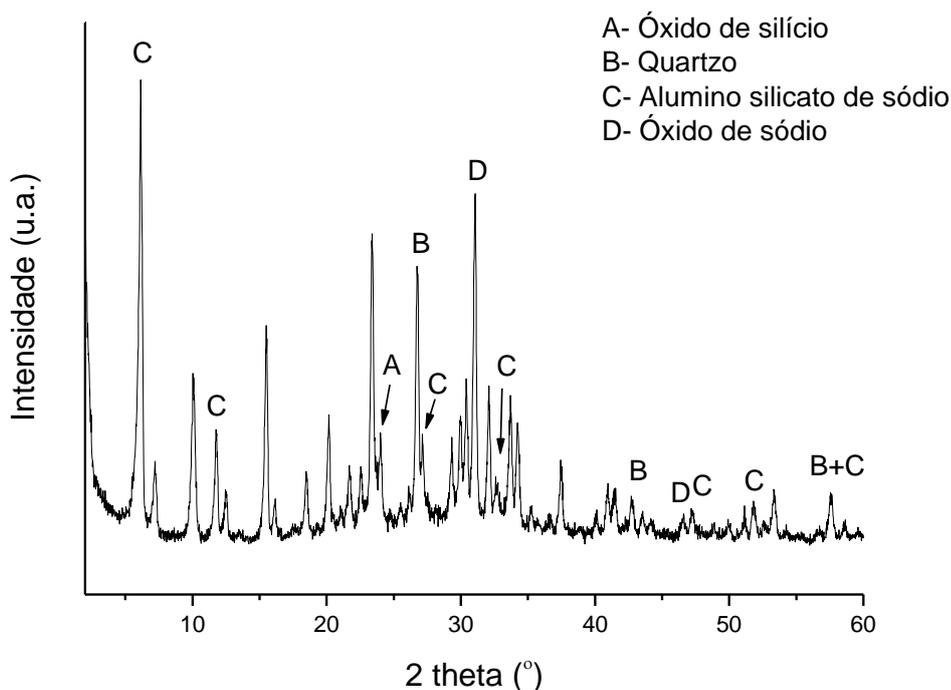


Figura 13 – Difratograma de raios X da alumina.

O espectro na região do infravermelho da alumina (Figura 14) mostra uma ampla banda na região entre 3800 e 3000 cm^{-1} do espectro com máximo em 3464 cm^{-1} essa banda é atribuída a presença de grupos hidroxilas (-OH) de moléculas de água adsorvidas na superfície do material [44]. A banda localizada em 985 cm^{-1} pode ser atribuída a ligação Si-O do óxido de silício presente na amostra.

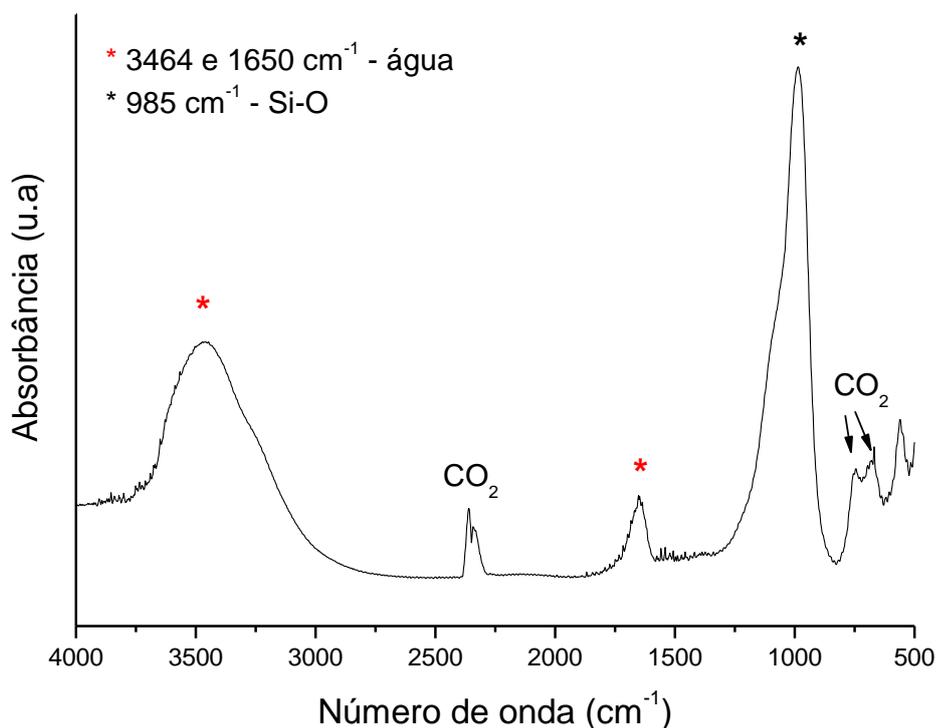


Figura 14 - Espectro de FTIR da alumina.

De acordo com a análise de TGA (Figura 15) a alumina apresenta uma única perda de massa com máximo em 180 $^{\circ}\text{C}$, que corresponde a perdas de água adsorvida na superfície do material.

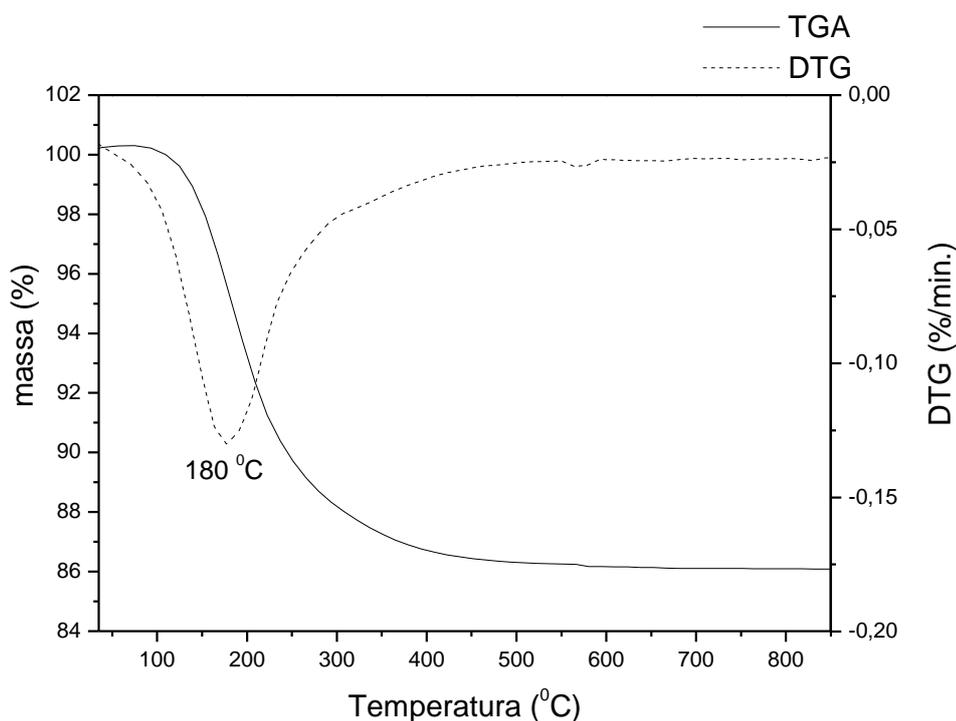


Figura 15 - Curva termogravimétrica da Alumina.

A área superficial da alumina, obtida através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , foi de $263,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Através da análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica foi verificado que 90 % das partículas apresentam diâmetro de $123 \mu\text{m}$ e que o diâmetro médio das partículas é de $56 \mu\text{m}$.

5.1.2 Atapulgita

A composição química da atapulgita foi verificada por meio da análise de EDS, para isso foi selecionada uma região da amostra conforme mostra a Figura 16 e feita a análise para identificação dos elementos presentes na amostra de atapulgita (Tabela 8).

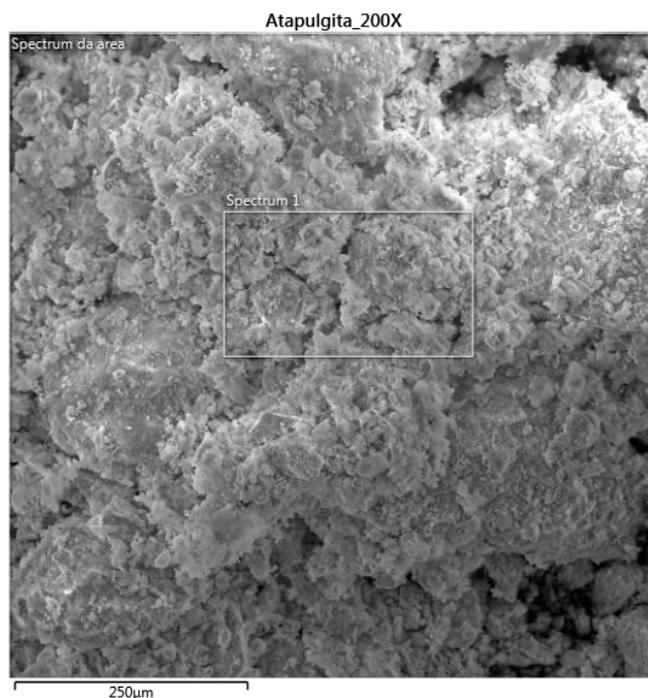


Figura 16 - Imagem da amostra de atapulgita obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 200 vezes, indicando a região da amostra selecionada para a análise de EDS.

Tabela 8 – Composição química da atapulgita em porcentagem mássica.

Elemento	% em massa
O	56,7
Si	22,2
Ca	6,0
Mg	5,8
Al	4,8
Fe	3,3
K	0,6
P	0,3
Ti	0,3

A estrutura cristalina da atapulgita foi verificada por meio da análise de difração de raios X e o difratograma encontra-se na Figura 17, onde são observados picos característicos de atapulgita [31]. Além destes picos, também foram observados picos característicos da calcita - CaCO_3 – (ficha cristalográfica PDF 000-83-0578), de quartzo - SiO_2 – (ficha cristalográfica PDF 000-01-0649) e da dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ – (ficha cristalográfica PDF 000-36-0926). A cristalinidade do material também foi determinada, utilizando o software do equipamento, sendo esta de 84%.

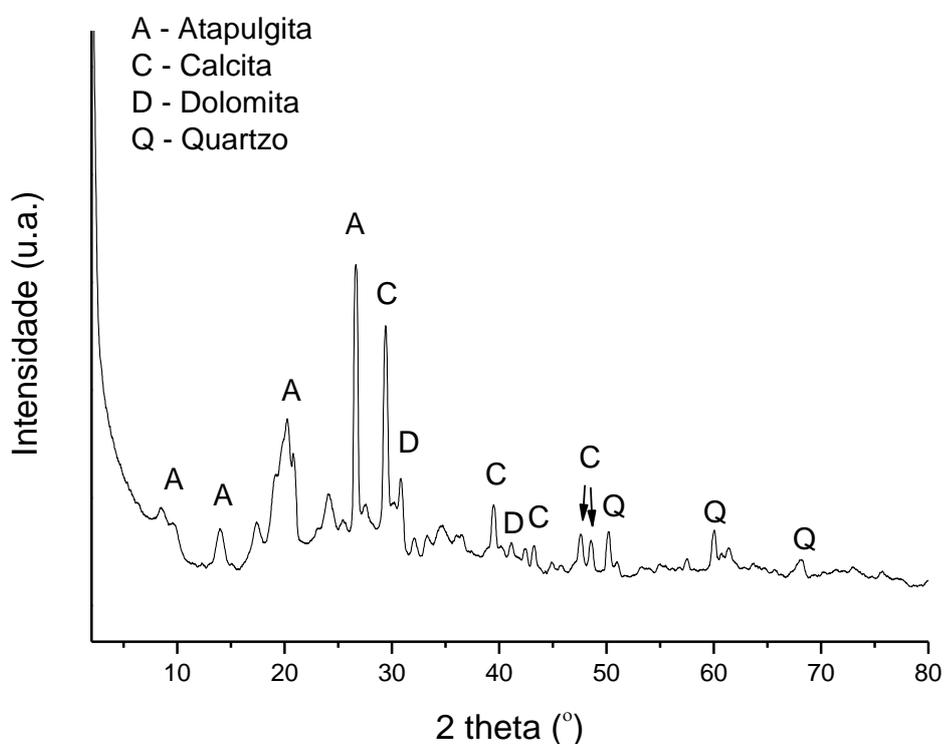


Figura 17: Difratograma de raios X da atapulgita.

O espectro na região do infravermelho da atapulgita (Figura 18) pode ser dividido em três regiões. A primeira, entre $3800 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ apresenta uma banda ampla característica de vibrações de estiramento de grupos hidroxilas de água estrutural (-OH) ligado ao argilomineral. A segunda, entre $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ apresenta uma banda característica de vibrações de grupos -OH de moléculas de

água adsorvidas e entre os poros do material. E na terceira região, em 1031 cm^{-1} , aparece uma banda característica de estiramentos de vibrações da estrutura M-OH-O, onde M pode ser Si ou Al [45]. As bandas em 1428 e 874 cm^{-1} são características de carbonatos, a banda em 800 cm^{-1} é característica de vibração de ligação Si-O-Si de SiO_2 [31].

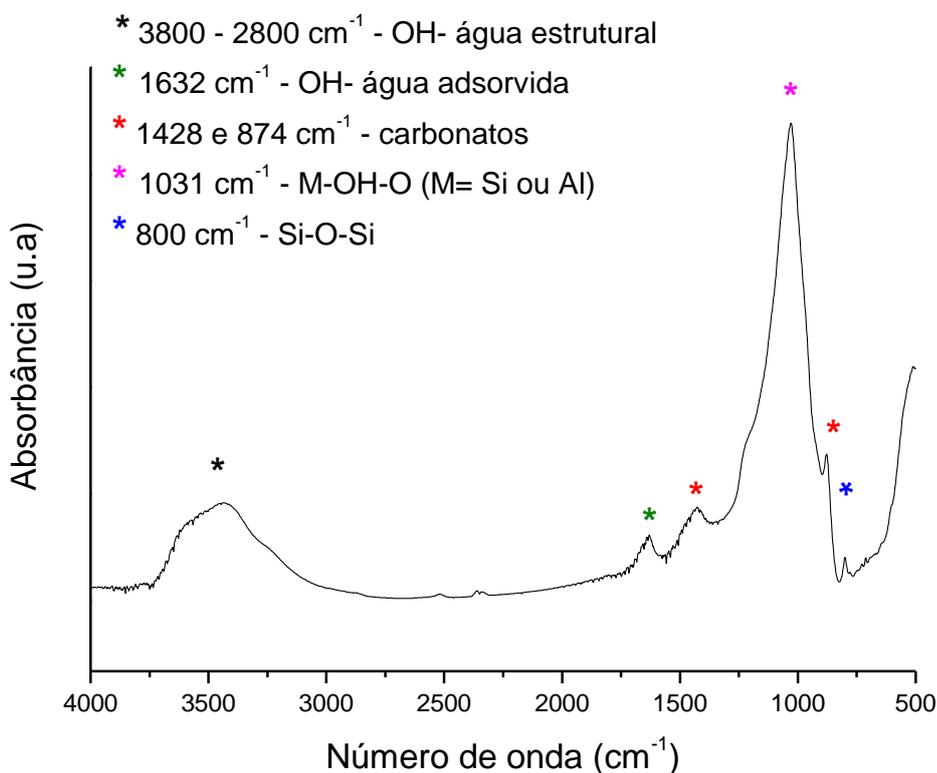


Figura 18 – Espectro de FTIR da atapulgita.

A análise termogravimétrica da atapulgita mostrou três regiões de perda de massa conforme Figura 19. A primeira perda de massa ocorre entre $25 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, com máximo em $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, e corresponde a perda de água adsorvida na superfície do material e a eliminação de parte da água localizada entre os canais, a segunda perda de massa com máximo em $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ está associada a perda de água coordenada a cátions da estrutura. A terceira perda de massa com máximo em $735\text{ }^{\circ}\text{C}$ está associada a desidroxilação dos grupos Mg-OH da atapulgita [46].

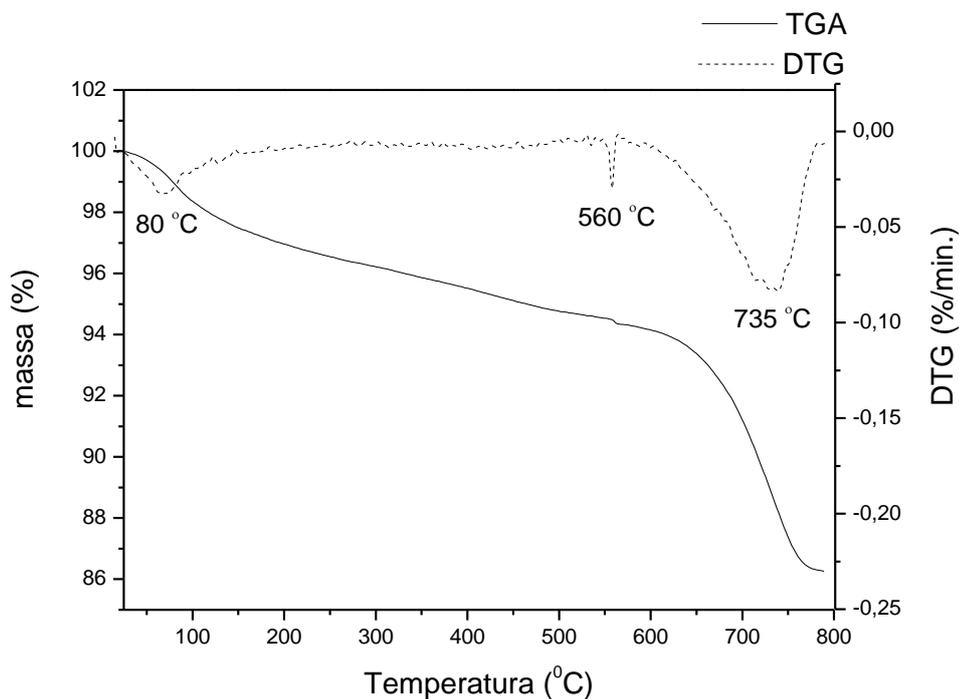


Figura 19 – Curva termogravimétrica da atapulgita.

A área superficial da atapulgita, obtida através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , foi de $69,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Pela análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica foi verificado que as partículas de atapulgita apresentam tamanho superior a $500 \mu\text{m}$, uma vez que elas promoveram o entupimento das peneiras do equipamento.

5.1.3 Bauxita

A composição química da bauxita foi verificada por meio da análise de EDS, para isso foi selecionada uma região da amostra conforme mostra a Figura 20 e feita a análise para identificação dos elementos presentes na amostra de bauxita (Tabela 9).

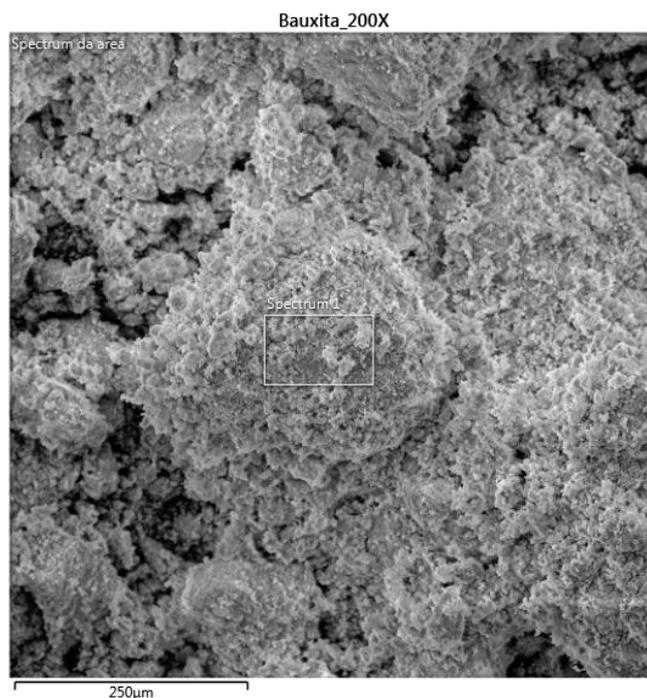


Figura 20 - Imagem da amostra de bauxita obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 200 vezes, indicando a região da amostra selecionada para a análise de EDS.

Tabela 9 - Composição química da bauxita em porcentagem mássica.

Elemento	% em massa
O	49,8
Al	39,0
Fe	6,4
Si	3,9
Ti	0,5
K	0,4

A estrutura cristalina da bauxita foi verificada por meio da análise de difração de raios X e o difratograma encontra-se na Figura 21. Por meio do difratograma é possível verificar a presença de óxido hidróxido de alumínio da fase boehmita na amostra, além da presença de hematita e do óxido de alumínio [47]. Sendo a

hematita (ficha cristalográfica PDF 000-85-0599) e o óxido de alumínio (ficha cristalográfica PDF 000-01-1308) predominante na composição. Também foi determinada a cristalinidade da amostra, utilizando o software do equipamento, sendo este valor de 55%.

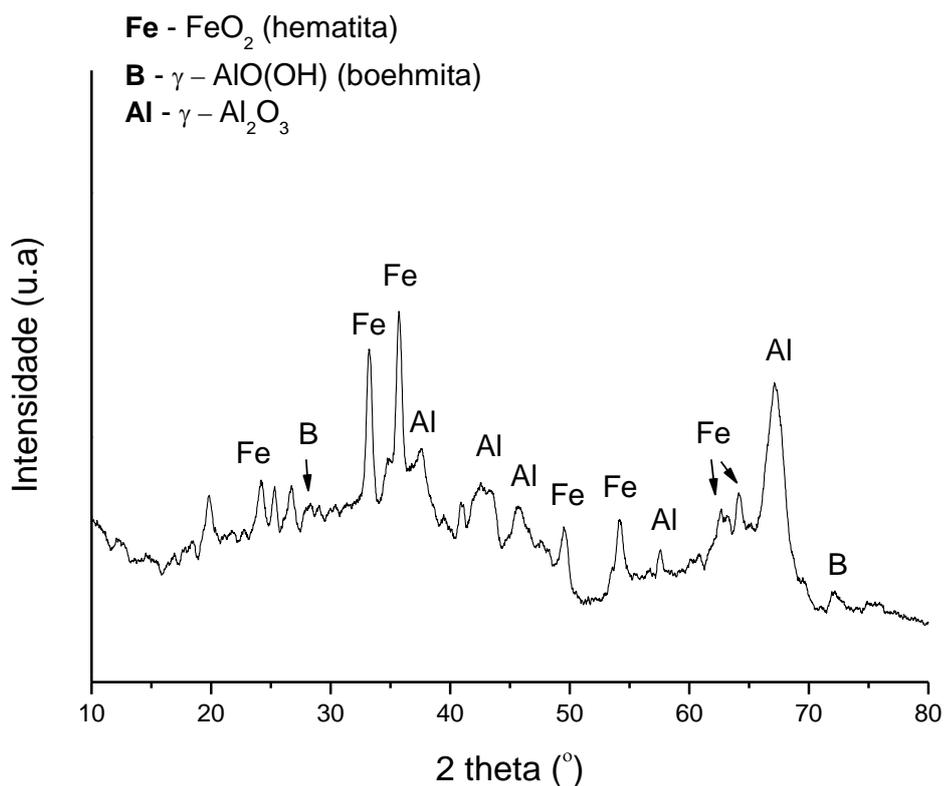


Figura 21 – Difratoograma de raios X da amostra de bauxita.

No espectro de infravermelho da bauxita (Figura 22) verifica-se uma banda larga em 3440 cm^{-1} referente às frequências vibracionais do grupo hidroxila da fase boehmita - (AlO(OH)) - e as bandas de deformação angular da hidroxila em 1065 cm^{-1} , 767 cm^{-1} e 560 cm^{-1} dessa mesma fase [47].

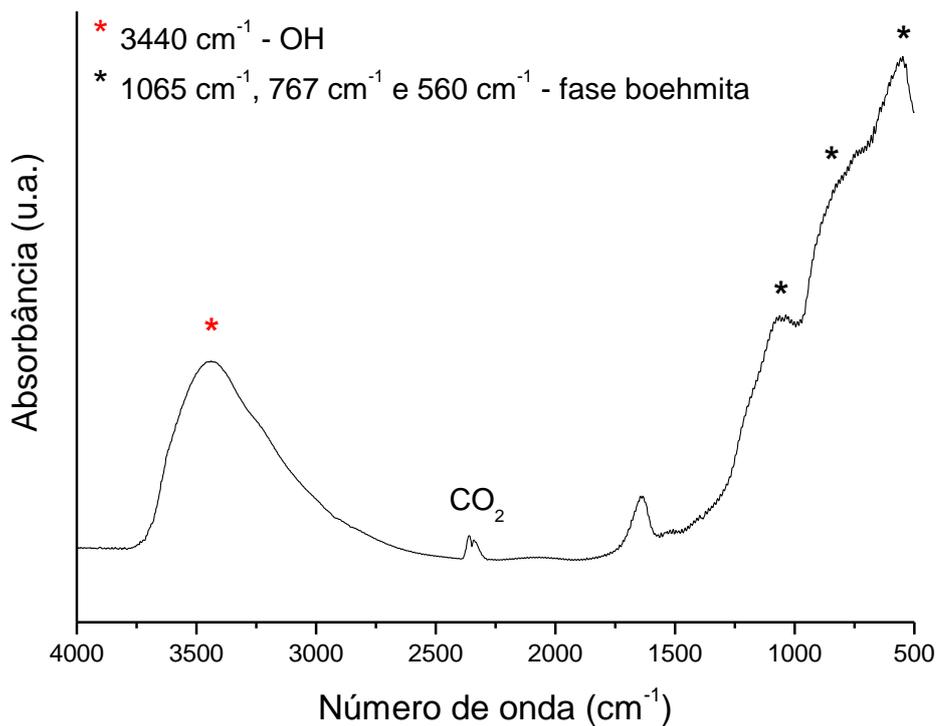


Figura 22 - Espectro de FTIR da bauxita.

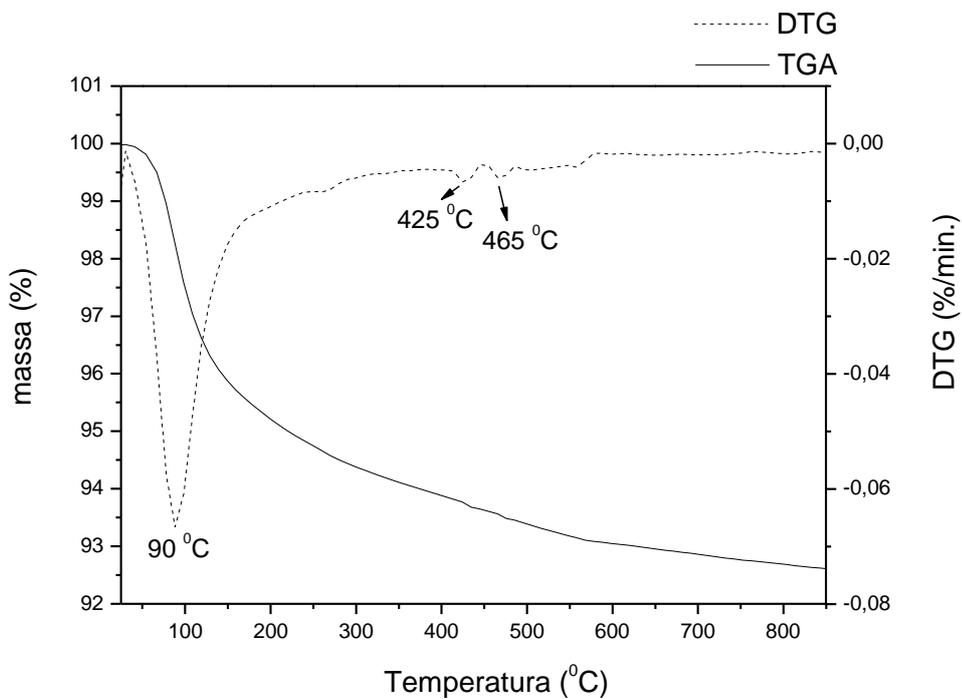


Figura 23 - Curva termogravimétrica da bauxita.

De acordo com a análise de TGA, a bauxita apresenta três perdas de massa (Figura 23). A primeira perda de massa com máximo em 90 °C pode ser atribuída à perda de umidade ou de água adsorvida na superfície do material, as demais perdas de massa com máximo em 425 °C e 465 °C, de acordo com a literatura [47], são referentes à desidroxilação da fase boehmita levando a formação de óxidos de alumínio.

A área superficial da bauxita, obtida através das isotermas de adsorção e dessorção de N₂, foi de 90,5 m². g⁻¹. Pela análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica foi verificado que as partículas de bauxita apresentam tamanho superior a 500 µm, uma vez que, elas promoveram o entupimento das peneiras do equipamento.

5.1.4 Bentonita sódica

A composição química da bentonita sódica foi verificada por meio da análise de EDS (Tabela 10), para isso foi selecionada uma região da amostra conforme mostra a Figura 24.

Tabela 10 – Composição química da bentonita sódica em percentagem mássica.

Elemento	Bentonita sódica
C	27,54
O	52,22
Na	1,05
Mg	0,92
Al	4,86
Si	11,43
Ca	0,10
Ti	0,11
Fe	1,77

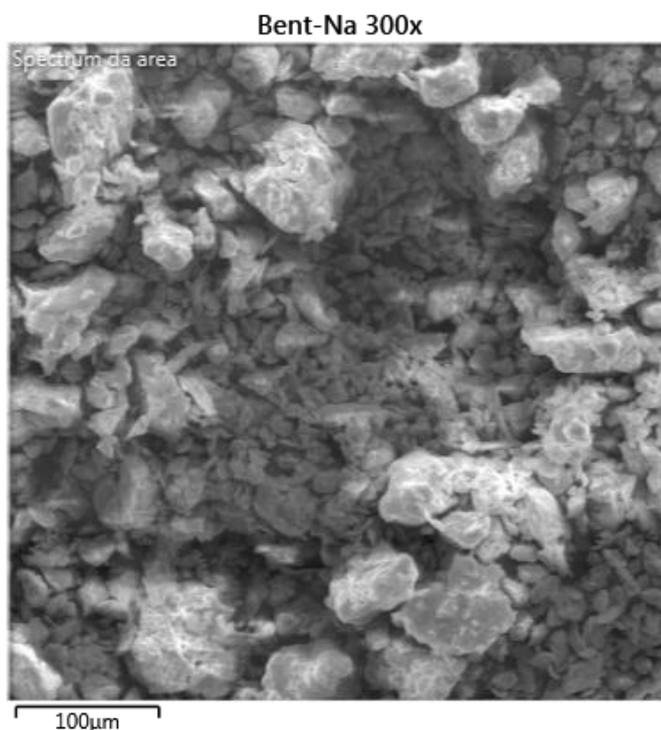


Figura 24 - Imagem da amostra de bentonita sódica obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 300 vezes, região da amostra selecionada para a análise de EDS.

A composição e a estrutura cristalina da bentonita sódica foram verificadas por meio da análise de difração de raios X e o difratograma encontra-se na Figura 25. O difratograma mostrou picos em 2θ igual a $8,90^\circ$ e $19,82^\circ$ correspondentes aos planos (001) e (020), confirmando a presença predominante da montmorilonita (ficha cristalográfica PDF 000-12-0204) nas amostras. Os dados também indicam a presença de impurezas como mica (ficha cristalográfica PDF 000-02-0227) e quartzo (ficha cristalográfica PDF 000-83-2465) nessa bentonita [48]. A cristalinidade deste material, determinada utilizando o software do equipamento, é de 63%.

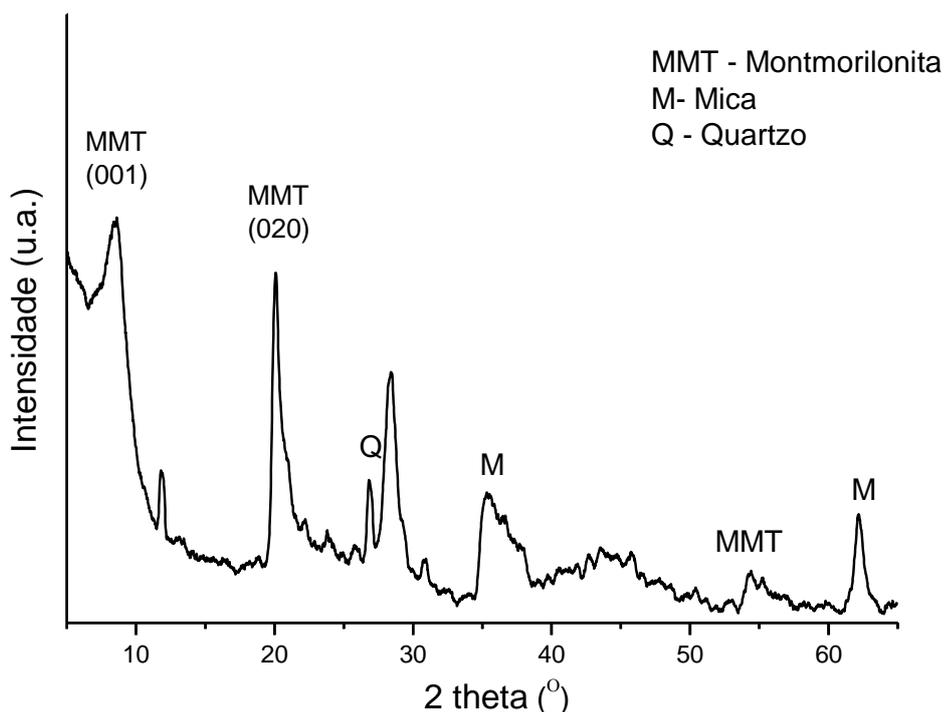


Figura 25 – Difratoograma de raios X da bentonita sódica.

No espectro de infravermelho da bentonita sódica (Figura 26) observa-se uma banda em 3626 cm^{-1} atribuída a vibrações de alongamento assimétrico do grupo estrutural hidroxílico (-OH) próprio da argila [48 - 50]. Em 3420 cm^{-1} e 1644 cm^{-1} observam-se as vibrações de estiramento do grupo -OH referentes à água intercalada na esmectita [48, 50]. E em 1039 cm^{-1} observa-se a banda atribuída as ligações Si-O [51].

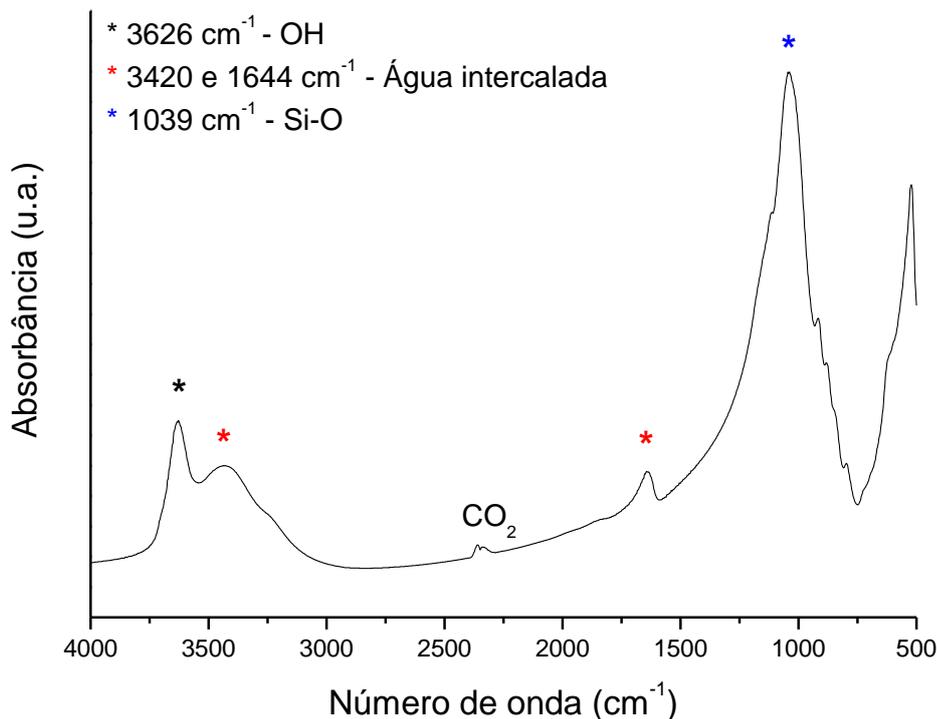


Figura 26 – Espectro de FTIR da bentonita sódica.

De acordo com a análise termogravimétrica a decomposição térmica da bentonita sódica (Figura 27) ocorre em duas etapas. A primeira perda de massa, até 200 °C está relacionada à perda de água de hidratação adsorvida na superfície da argila e nos poros e da água de hidratação dos cátions intercalados [49, 52, 53]; essa perda apresenta um pico de máximo em 120 °C e equivale a 14,63% da massa do material. De acordo com a literatura [29], a água adsorvida costuma ser eliminada nas temperaturas entre 80 - 90 °C e a água intercalada é eliminada da estrutura entre 100 - 200 °C. A segunda perda de massa, entre 540 - 750 °C corresponde a 3,89% da massa do material, sendo associada a desidroxilação do aluminossilicato e formação de óxidos [48, 52, 54]. Os grupos hidroxila estruturais, necessitam de temperaturas maiores para serem eliminados na forma de água; essa temperatura costuma ser acima de 500 °C [29].

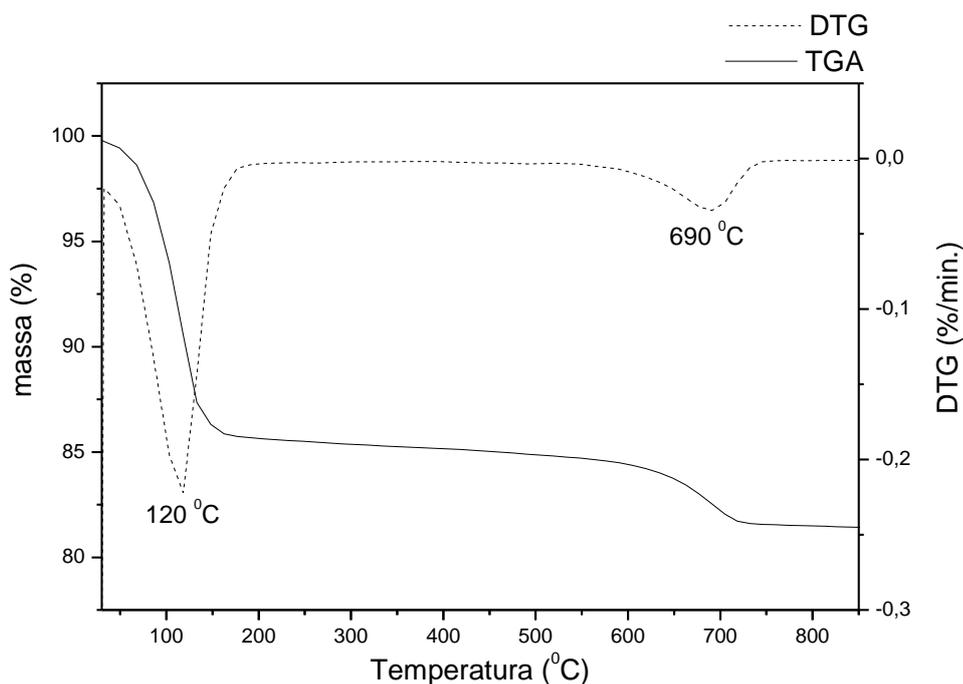


Figura 27 - Curva termogravimétrica da bentonita sódica.

A área superficial da bentonita sódica, obtida através das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , foi de $33,71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Através da análise de tamanho de partícula e distribuição granulométrica foi verificado que 90 % das partículas apresentam diâmetro de $40,95 \mu\text{m}$ e que o diâmetro médio das partículas é de $20,80 \mu\text{m}$.

5.1.5 Florisil

A composição química do florisil foi verificada por meio da análise de EDS, para isso foi selecionada uma região da amostra conforme mostra a Figura 28 e feita a análise para identificação dos elementos presentes na amostra de florisil (Tabela 11).

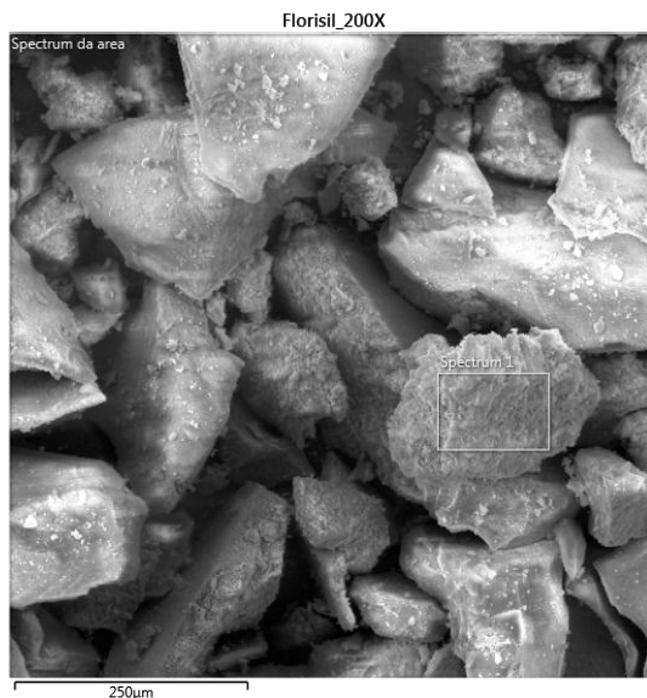


Figura 28 - Imagem da amostra de florissil obtida pela técnica de microscopia de varredura, com ampliação de 200 vezes, indicando a região da amostra selecionada para a análise de EDS.

Tabela 11 – Composição química do florissil em porcentagem mássica.

Elemento	% em massa
O	57,2
Si	33,2
Mg	7,4
Na	1,4
S	0,6
Ca	0,2

O difratograma de raios X do florissil, Figura 29, indica que se trata de um material de baixa cristalinidade. Este valor de cristalinidade foi determinado utilizando o software do equipamento e o valor encontrado foi de 32 %. Devido a baixa cristalinidade do material não foi possível determinar sua composição utilizando as fichas cristalográficas.

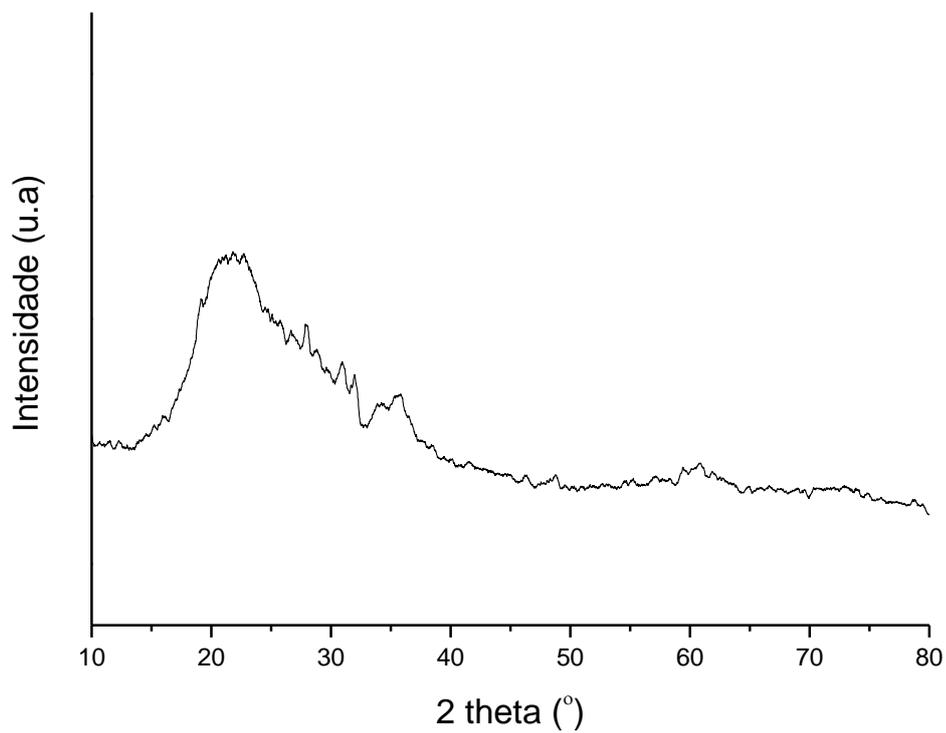


Figura 29 – Difratoograma de raios X do florasil.

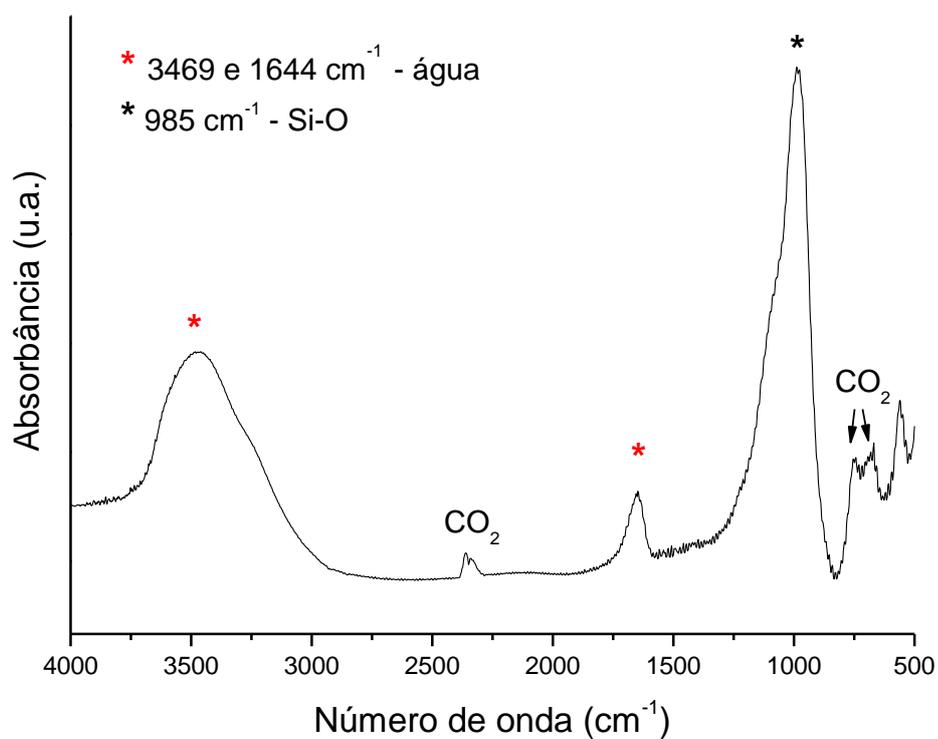


Figura 30 - Espectro de FTIR do florasil.

No espectro de infravermelho do florisil (MgO_3Si), Figura 30, é observada uma banda em 985 cm^{-1} atribuída a vidração Si-O [55].

Pela curva de TGA do florisil (Figura 31) observa-se a presença de três etapas de perda de massa. A primeira perda de massa com máximo em $85\text{ }^\circ\text{C}$ está associada a perda da água adsorvida na superfície do material. A segunda e a terceira perda de massa com máximo em $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $560\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, podem corresponder à degradação de impurezas presentes no material.

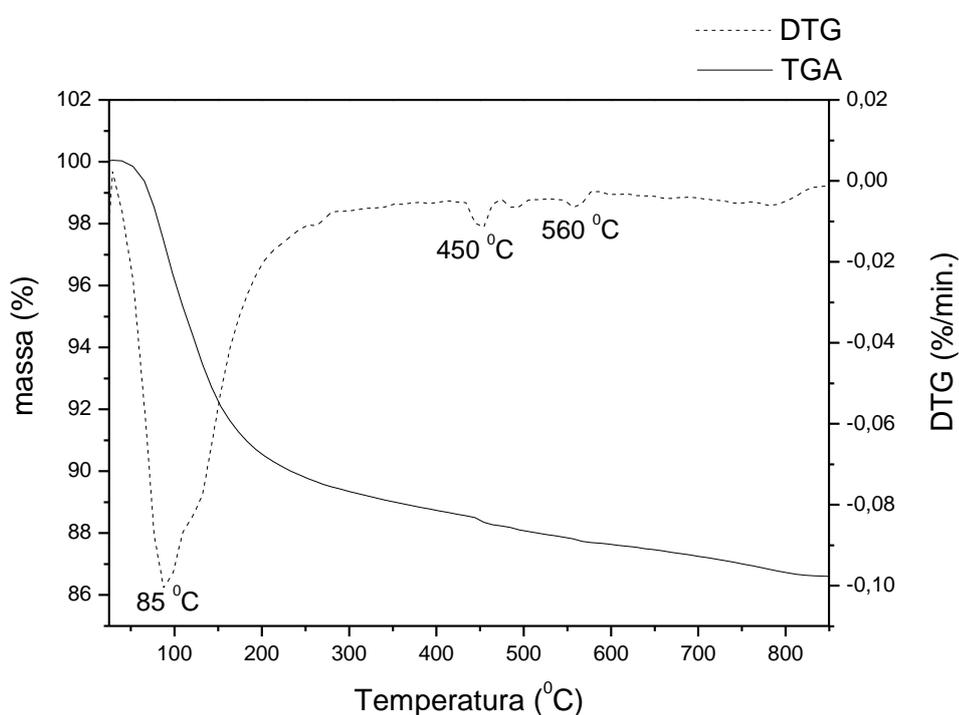


Figura 31 - Curva termogravimétrica do florisil (silicato de magnésio).

A área superficial do florisil fornecida pelo fabricante é de $289\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. E o tamanho de partícula está entre $74 - 149\text{ }\mu\text{m}$, também fornecido pelo fabricante.

5.1.6 Principais características dos materiais estudados

As principais características dos materiais estudados estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 12 – Quadro comparativo entre as principais características dos materiais: alumina, atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florissil.

Material	Composição química	Granulometria (μm) média e a 90%	Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Alumina	Quartzo Alumino silicato de sódio Óxido de sódio	56 - 123	263,1
Atapulgita	Calcita Quartzo Dolomita	>500	69,3
Bauxita	Hematita Boehmita $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	>500	90,5
Bentonita sódica	Montmorilonita Mica Quartzo	20,8 – 40,9	33,7
Florissil	Silicato de magnésio Impurezas	74 – 149	289,0

5.2 ENVELHECIMENTO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE

As amostras de óleo mineral envelhecidas por 15 (OMI-15) e 45 (OMI-45) dias foram analisadas por FTIR. A Figura 32 mostra os espectros de FTIR dessas amostras comparados ao espectro do óleo mineral novo (OMI). Para a amostra envelhecida por 15 dias não foram observadas bandas de compostos carbonilados características dos produtos formados durante o processo de oxidação do OMI, sendo o espectro similar ao do óleo novo. Isso não exclui a possibilidade da degradação desse óleo, porém por meio da técnica utilizada não foi possível verificar a formação de compostos carbonilados devido ao limite de detecção do equipamento que é próximo de 1% para compostos carbonilados. Para a amostra

envelhecida por 45 dias foram observadas bandas em 1773 cm^{-1} , característica de ésteres cíclicos (lactonas), e em 1698 cm^{-1} , banda característica de aldeídos e cetonas, que são produtos intermediários formados durante o processo de oxidação do óleo mineral. A banda em 1711 cm^{-1} é atribuída a ácidos carboxílicos presentes em amostras de óleo oxidado [56, 55]. Todas essas bandas são observadas apenas em amostras de óleo mineral oxidado e indicam que o período de 45 dias foi suficiente para promover, nas condições de envelhecimento utilizadas, a degradação oxidativa do óleo. Por esse motivo essa amostra foi escolhida para dar continuidade ao estudo.

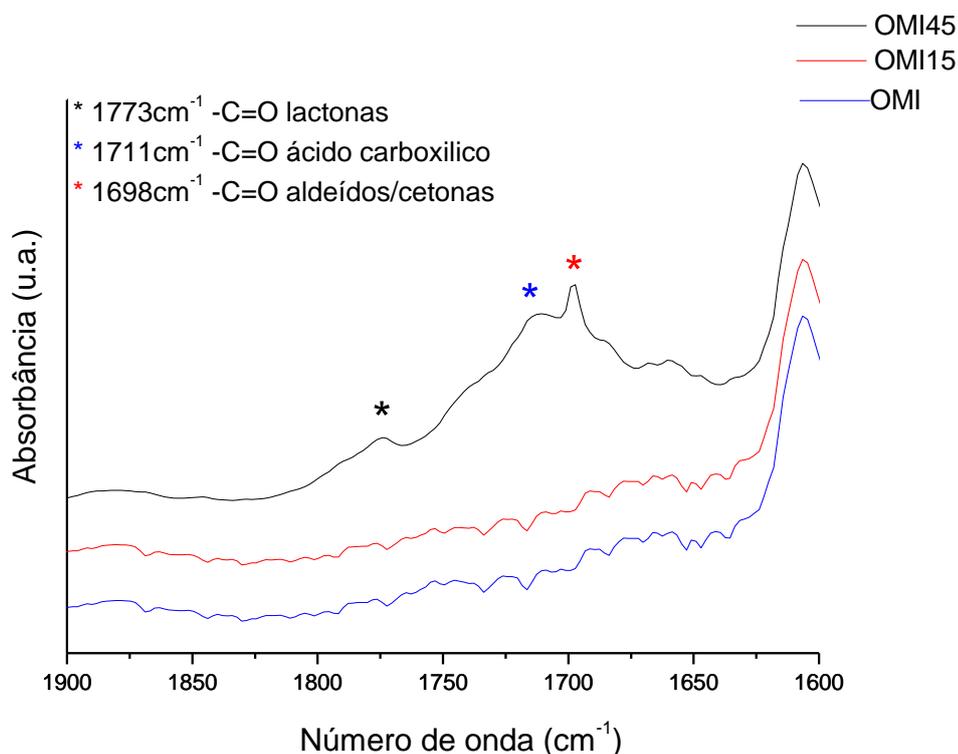


Figura 32 - Espectros de FTIR das amostras de óleo mineral novo (OMI), envelhecido por 15 dias (OMI15) e por 45 dias (OMI45).

5.3 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS DE OXIDAÇÃO DO OMI ENVELHECIDO POR 45 DIAS, UTILIZANDO: ALUMINA, ATAPULGITA, BAUXITA, BENTONITA SÓDICA E FLORISIL.

A amostra de óleo mineral envelhecida por 45 dias foi utilizada para verificação da capacidade de sorção de compostos carbonilados pelos diferentes materiais: alumina, atapulgita, bauxita, bentonita sódica e florissil. Para isso a extração foi realizada conforme item 4.2.2; os resultados encontram-se na Figura 33. Para as extrações utilizando atapulgita, bentonita sódica e bauxita, é observada a eliminação das bandas dos compostos carbonilados, que foram adsorvidos na superfície da argila durante a extração. Esse comportamento não foi observado quando se utilizou alumina como fase extratora, para este material a extração gerou apenas diminuição da intensidade das bandas dos compostos carbonilados.

A quantidade de compostos carbonilados retidos por cada material foi determinada pelo cálculo do índice de carbonila da amostra OMI45 antes e após as extrações. Para o cálculo do índice de carbonila foram utilizadas as bandas no intervalo de 1820,6 cm^{-1} a 1649 cm^{-1} , região onde surgem as bandas de ésteres cíclicos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, e a banda de C-H localizada em 815 cm^{-1} (intervalo de 831,25 a 792,68 cm^{-1}). Os valores de índice de carbonila foram determinados utilizando a Equação 1 e encontram-se na Tabela 13.

$$\text{Índice de carbonila} = \frac{\text{área das bandas de C=O}}{\text{área da banda de C-H}} \quad (\text{Equação 1})$$

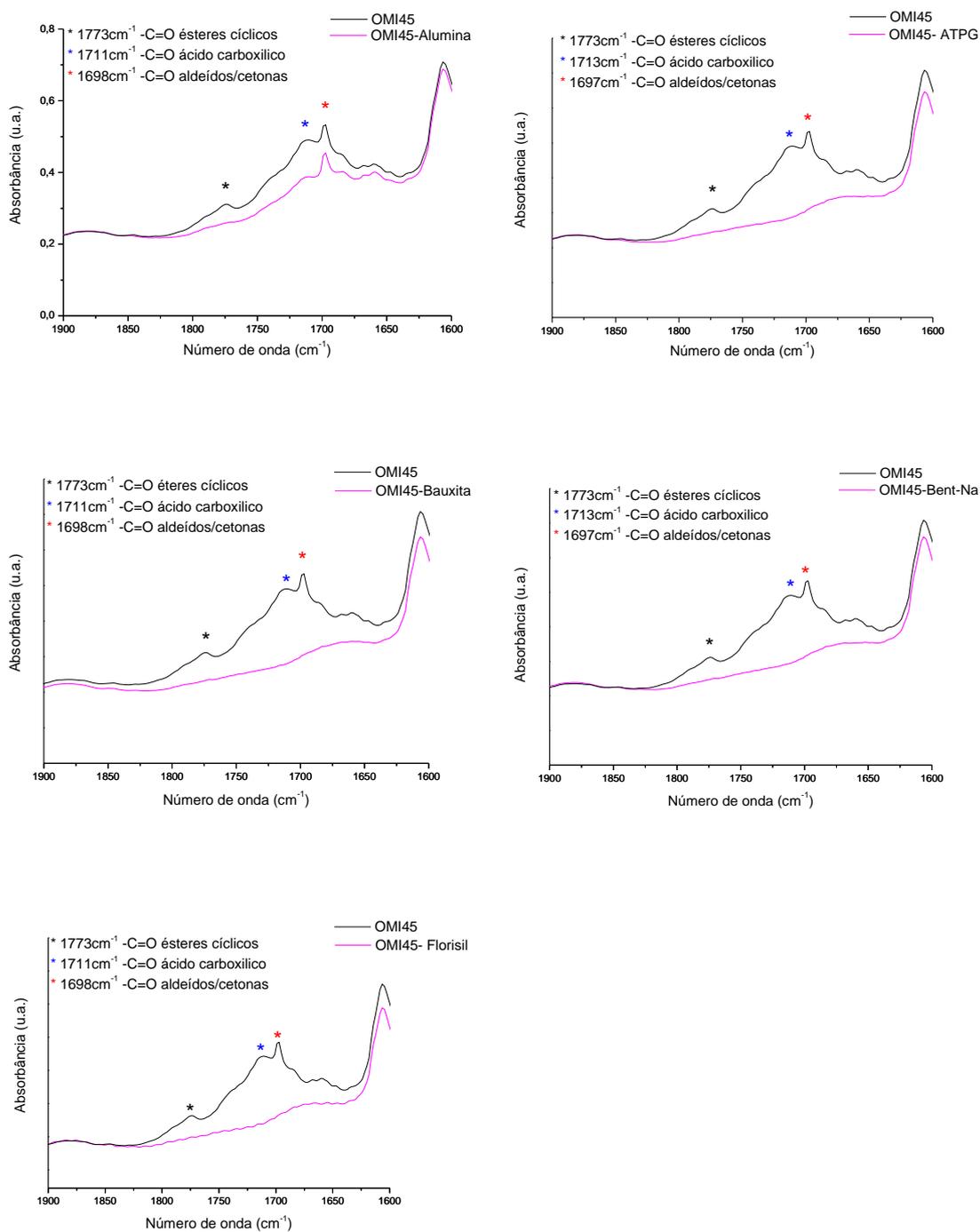


Figura 33 - Espectros de FTIR das amostras de OMI45 antes a após a extração com alumina (OMI45-Alumina), atapulgita (OMI45-ATPG), bentonita sódica (OMI45-Bent-Na), bauxita (OMI45-Bauxita) e florisil (OMI45-Florisil).

Tabela 13 - Valores dos índices de carbonilas da amostra de óleo mineral envelhecida 45 dias (OMI45) antes a após as extrações com alumina (OMI45-Alumina), atapulgita (OMI45-ATPG), bauxita (OMI45-Bauxita), bentonita sódica (OMI45-Bent-Na) e florisil (OMI45-Florisil).

Amostra	Índice de carbonila	% de redução de compostos carbonilados
OMI45	1,89	-----
OMI45-Alumina	1,05	44,4
OMI45-ATPG	0,20	89,4
OMI45-Bauxita	0,21	88,9
OMI45-Bent-Na	0,21	88,9
OMI45-Florisil	0,20	89,4

A amostra OMI45 apresentou índice de carbonila de 1,89 e esse valor foi significativamente reduzido após as extrações. Os resultados demonstraram a redução do teor de compostos carbonilados do óleo após a extração com as argilas, sendo essa redução de até 89,4% para a extração com atapulgita e 88,9% para a utilização da bauxita e da bentonita como sorvente. A bentonita quando compara da bauxita e a atapulgita apresenta área superficial inferior a destes materiais, porém a granulometria da bentonita é de 40,95 μm o que promove um melhor empacotamento da coluna e isso pode ser uma justificativa para o resultado por ela apresentado ser similar ao de materiais com área superficial superiores a sua. As argilas apresentaram comportamento similar ao florisil, que reteve 89,4% dos compostos carbonilados. A extração utilizando alumina não apresentou diminuição significativa no valor de índice de carbonila, nas condições em que foi realizada, sendo esta de apenas 44,4%, motivo pelo qual a alumina foi eliminada dos estudos. Quando se compara a alumina ao florisil, observa-se que estes materiais apresentam valores de área superficial e granulometria muito próximos, indicando que estes não são os parâmetros determinantes neste processo de adsorção, uma vez que a eficiência da alumina foi muito inferior a do florisil. Isto é um indicativo de que a afinidade entre os compostos presentes em cada material influenciam significativamente no processo de sorção.

Para a bentonita, além da Extração 1 foram realizadas mais duas extrações, que correspondem à lavagem da coluna com n-hexano (Extração 2) e acetona (Extração 3). Os espectros de FTIR da amostra OMI45 antes e após as três extrações encontram-se na Figura 34. A comparação entre os espectros de FTIR da amostra após as extrações 1 e 2 indicam que a lavagem da coluna com n-hexano não promoveu a dessorção dos compostos carbonilados que foram retidos durante a Extração 1, uma vez que as bandas características desses compostos não são observadas no espectro de FTIR da amostra após a extração 2. O óleo mineral é formado por hidrocarbonetos de cadeia longa que, durante o processo de degradação oxidativa, têm algumas de suas ligações rompidas dando origem a compostos que possuem cadeia apolar com uma extremidade polar. A não dessorção desses compostos polares durante a lavagem com n-hexano indica que a afinidade entre a superfície da argila e a extremidade polar da cadeia é maior que a interação da parte apolar da cadeia com o n-hexano.

A Figura 35 mostra as imagens da amostra antes e após a extração com a bentonita sódica (Extração 1) e após a lavagem da coluna com n-hexano (Extração 2) comparadas ao óleo novo (AV60-IN sem envelhecimento). Uma das características dos óleos degradados é a mudança de coloração devido à formação de compostos com grupos cromóforos, que conferem cor amarelada ao óleo. Observando as imagens pode-se notar a mudança de coloração da amostra após a extração com a argila, retornando a coloração inicial do óleo sem envelhecimento. Porém, após a lavagem da coluna com n-hexano, a amostra apresenta coloração levemente amarelada, provavelmente associada a grupos cromóforos presentes no óleo que não sejam compostos carbonilados, uma vez que não foram observadas bandas desses compostos no espectro de FTIR da amostra após essa extração. Para a lavagem da coluna com acetona, Extração 3, o espectro de FTIR mostra o reaparecimento das bandas de carbonila e a banda em 1605 cm^{-1} , característica de estiramento de ligação C=C conjugada, presente no óleo, aparece com intensidade bastante reduzida. Esse reaparecimento dos compostos carbonilados é acompanhado pelo retorno da coloração amarela a amostra. Esses resultados indicam a dessorção dos compostos carbonilados com a utilização de acetona como fase móvel.

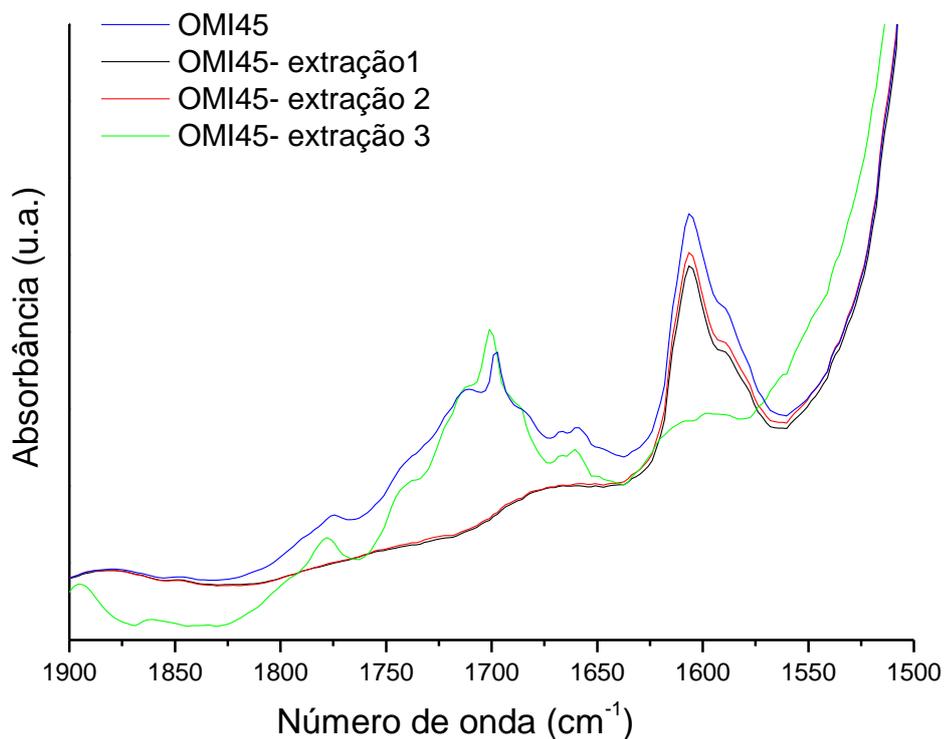


Figura 34 - Espectros de FTIR da amostra OMI45 antes e após as extrações 1, 2 e 3 com argila bentonita sódica.

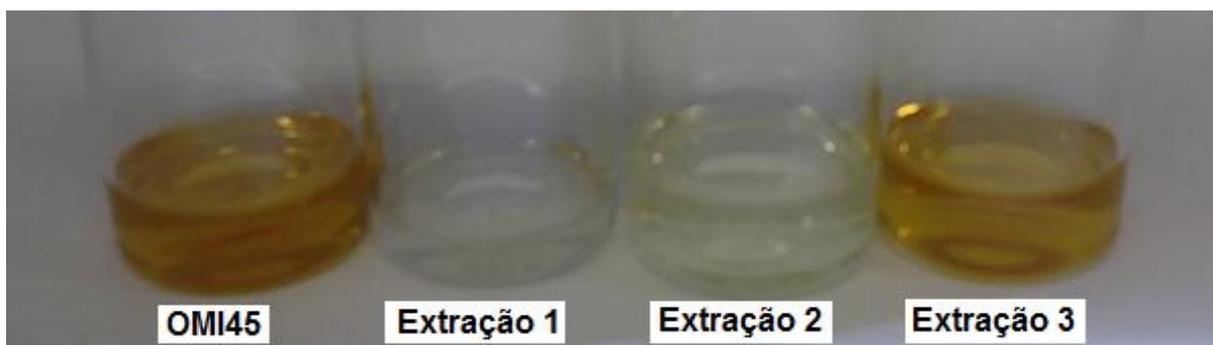


Figura 35 - Imagens da amostra OMI45 antes e após as diferentes extrações utilizando argila bentonita sódica como sorvente.

A argila bentonita sódica após ser utilizada na Extração 1 foi analisada por TGA. De acordo com a análise de TGA (Figura 36), verifica-se que para a argila

após o processo de extração da amostra OMI45 são observados três patamares de perda de massa. A primeira perda de massa ocorre até 125 °C e corresponde à perda de água de hidratação adsorvida nos poros e de hidratação dos cátions intercalados [49, 52, 53]. A segunda perda de massa ocorre no intervalo de 125 a 315 °C e corresponde à pirólise do material orgânico que foi adsorvido pela argila durante o processo de pré-tratamento; o pico de máximo associado a esta perda ocorre em 240 °C, sendo essas duas perdas de massa iniciais correspondentes a 31,99%. A terceira perda de massa ocorre entre 315 e 760 °C e corresponde a 4,94% da massa do material. Como para a argila antes da extração essa perda de massa correspondeu a 3,89% (Figura 27), o aumento desse valor para a argila usada na extração pode ser devido à decomposição do material orgânico retido na argila que não foi pirolisado.

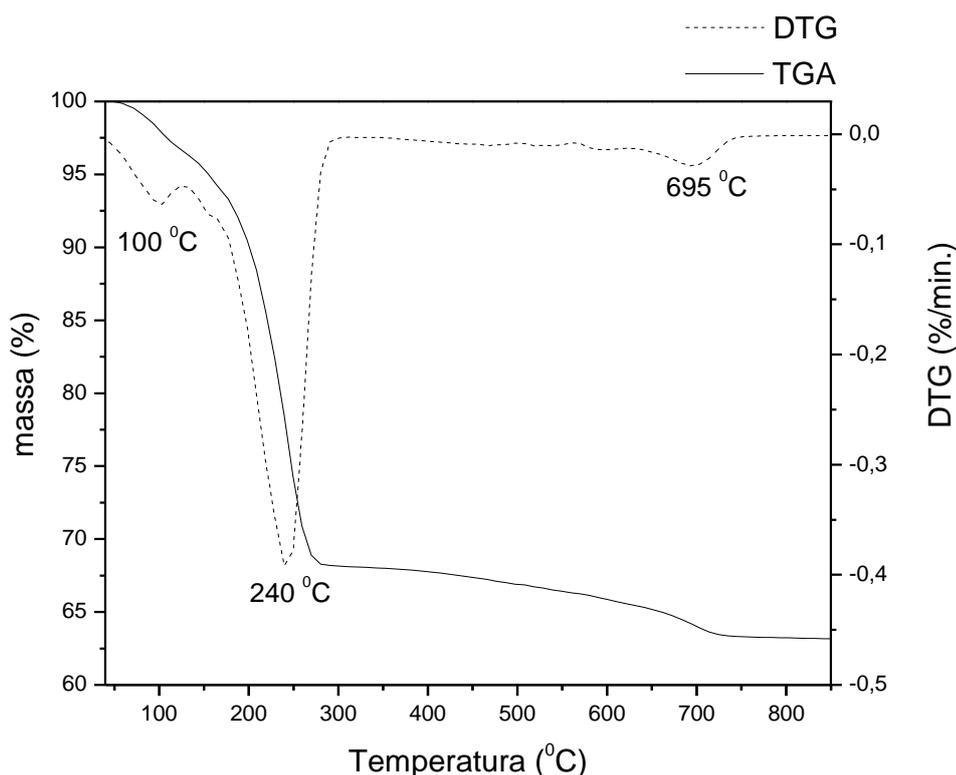


Figura 36 - Curvas de TGA-DTG da argila bentonita sódica após ser utilizada na extração 1 da amostra OMI45.

5.4 AMOSTRAS DE OMI DOPADAS COM PCBs: EXTRAÇÃO UTILIZANDO ATAPULGITA, BAUXITA, BENTONITA SÓDICA E FLORISIL.

As argilas atapulgita e bentonita sódica, bauxita e florisil foram utilizadas como fase extratora para a amostra de óleo mineral dopada com concentração conhecida de PCBs, amostra AV-98. A extração foi realizada conforme item 4.2.2 e os resultados encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Concentração de PCBs na amostra AV-98 após extração utilizando diferentes materiais.

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO DE PCBs (mg/kg)	% PCBs retido na coluna
AV-98	98,2	-----
AV-98 ATPG	61,0	37,9
AV-98 Bauxita	46,4	52,7
AV-98 Bent-Na	66,9	31,9
AV-98 Florisil	56,8	42,2

Os resultados indicam que todos os materiais testados retêm moléculas de PCBs em sua estrutura. O florisil reteve em sua estrutura 42,2% dessas moléculas, o que mostra que o florisil não é um material seletivo e que sua utilização, conforme a norma nacional sugere, compromete o processo de quantificação. A bauxita apresentou maior valor de retenção de PCBs, 52,7%, sendo esse o maior valor encontrado entre os materiais estudados. A atapulgita e bentonita adsorveram cerca de 38% e 32%, respectivamente, das PCBs presentes na amostra. A bentonita sódica, por sua vez, foi a que apresentou melhores resultados até mesmo quando comparada ao material usado em norma, pois foi a que menos reteve moléculas de PCBs em sua estrutura, mas ainda assim não é um material seletivo. Entretanto, a bentonita apresenta a característica de possibilidade de organofilização com a introdução de moléculas orgânicas em sua estrutura, o que pode ser feito via troca catiônica ou por adsorção via interação eletrostática. Este procedimento pode

favorecer o aumento da retenção de moléculas de PCBs, fazendo com esse material atue não apenas no processo de pré-tratamento de amostras, mas como um possível concentrador dessas moléculas em sua estrutura.

5.5 PRÉ-TRATAMENTO UTILIZANDO FLORISIL CONFORME A NORMA ABNT NBR 13882

Para mostrar a deficiência do pré-tratamento usado na norma nacional, serão apresentados alguns resultados de amostras preparadas de acordo com a mesma.

As amostras de validação após passarem pelo pré-tratamento com florisil seguindo a metodologia proposta pela norma NBR 13882 foram analisadas por CG-DCE e os resultados encontram-se na Tabela 15. Esses resultados indicam que o florisil na forma como empregado pela norma não é o material adequado para esse tipo de análise, uma vez que ele retém em sua estrutura moléculas de PCBs e a fração de PCBs retido na coluna é variável. Esse comportamento se deve ao fato de o florisil ser um material polar utilizado para remover interferentes polares presentes na amostra, porém como os congêneres de PCBs também apresentam polaridade em sua estrutura essa remoção acaba não sendo seletiva e muitas moléculas de PCBs ficam adsorvidas na estrutura do florisil bem como as moléculas polares presentes no óleo degradado.

Tabela 15 - Concentração de PCBs nas amostras de OMI após o pré-tratamento com florisil de acordo com a norma NBR13882.

Amostra	[PCB] mg/kg	% PCB retido na coluna
OMI-23 Florisil	17,8	22,6
OMI-75 Florisil	51,9	30,8
OMI-125 Florisil	100,6	19,5

5.6 EXTRAÇÃO UTILIZANDO BENTONITA SÓDICA

As amostras de OMI novo e envelhecido dopadas com diferentes concentrações de PCBs após a extração com bentonita sódica foram quantificadas por CG-DCE e os resultados encontram-se na Tabela 16. Para as amostras de OMI novo observa-se que o valor de concentração de PCBs na amostra após o pré-tratamento é inferior à concentração inicial, indicando que parte das moléculas de PCBs são adsorvidas na argila. A fração de PCBs que fica retida na argila foi calculada e o valor encontrado foi próximo de 30% para todas as amostras de OMI novo, independentemente da concentração inicial de PCBs. Isso indica que 30% das moléculas de PCBs presentes na amostra possuem algum tipo de afinidade pela superfície da argila. Além disso, como a fração de PCBs sorvidos praticamente não varia com o aumento da concentração de PCBs na amostra, pode se concluir que, nas condições estudadas, não ocorre saturação da coluna, uma vez que, se houvesse essa saturação, a fração de PCBs retida diminuiria com o aumento da concentração da amostra.

Tabela 16 - Concentração de PCBs nas amostras de OMI e OMI45 após o pré-tratamento com argila bentonita sódica.

Amostra	[PCB] mg/kg	% PCB retido na coluna
OMI-23 Bent-Na	16,0	30,4
OMI-75 Bent-Na	53,8	28,3
OMI-125 Bent-Na	89,5	28,4
OMI45-23 Bent-Na	17,2	25,2
OMI45-75 Bent-Na	48,8	34,9
OMI45-125 Bent-Na	72,5	42,0

Para as amostras de OMI envelhecido por 45 dias, a fração de moléculas de PCBs retidas não foi constante, variando conforme a concentração de PCBs na amostra, sendo que a fração de PCBs que permanece na coluna após a extração aumenta com o aumento da concentração de PCBs na amostra. Isso pode ser

devido à presença de compostos de oxidação do OMI, que são compostos polares e interagem com as moléculas de PCBs, que apresenta polaridade variável de acordo com a quantidade e a posição dos átomos de cloro na molécula. A bentonita apresenta moderada carga negativa em sua superfície, por causa da substituição isomórfica dos cátions Al^{3+} por cátions Fe^{2+} e Mg^{2+} e da substituição de cátions Si^{4+} por Al^{3+} , o que permite a retenção de compostos polares em sua estrutura. Como o OMI envelhecido possui compostos polares estes acabam ficando retidos na superfície da argila, porém o óleo também interage com as moléculas de PCBs, que acabam ficando retidas na argila juntamente com o óleo oxidado. Quando durante o processo de pré-tratamento é realizada a lavagem da coluna com n-hexano, os compostos polares não são desorvidos da coluna, pois apresentam maior afinidade pela fase estacionária do que pela fase móvel apolar. Isso pode justificar o aumento da retenção de moléculas de PCB quando a amostra possui óleo oxidado, pois as moléculas de PCBs que na amostra de óleo novo eram adsorvidas na coluna por afinidade química passam a ser também retidos na coluna devido à interação com os compostos polares presentes na matriz, compostos esses que ficam na coluna como já observado anteriormente na extração da amostra de óleo envelhecido, isento de PCBs. Se essa interação for mais efetiva do que a interação com as cadeias carbônicas do óleo, a lavagem da coluna com n-hexano também não irá promover a remoção das moléculas de PCBs da coluna.

5.7 TRATAMENTO QUÍMICO DA BENTONITA

Para verificar se o tratamento com o sal orgânico promoveu alguma alteração na estrutura da argila, a bentonita sódica natural e a tratada foram analisadas por difração de raios X, cujos difratogramas encontram-se na Figura 37. Antes da análise, ambas as argilas foram secas em estufa com circulação mecânica de ar por 12 horas a 65 °C para remoção da água adsorvida na superfície da argila. Os difratogramas de raios X mostraram variação na distância basal ($d_{(001)}$) da argila após o tratamento. Para entender melhor essa observação foram calculados os valores de espaçamentos basais das argilas utilizando a equação da Lei de Bragg (Equação 2), onde $n = 1$ e $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

(Equação 2)

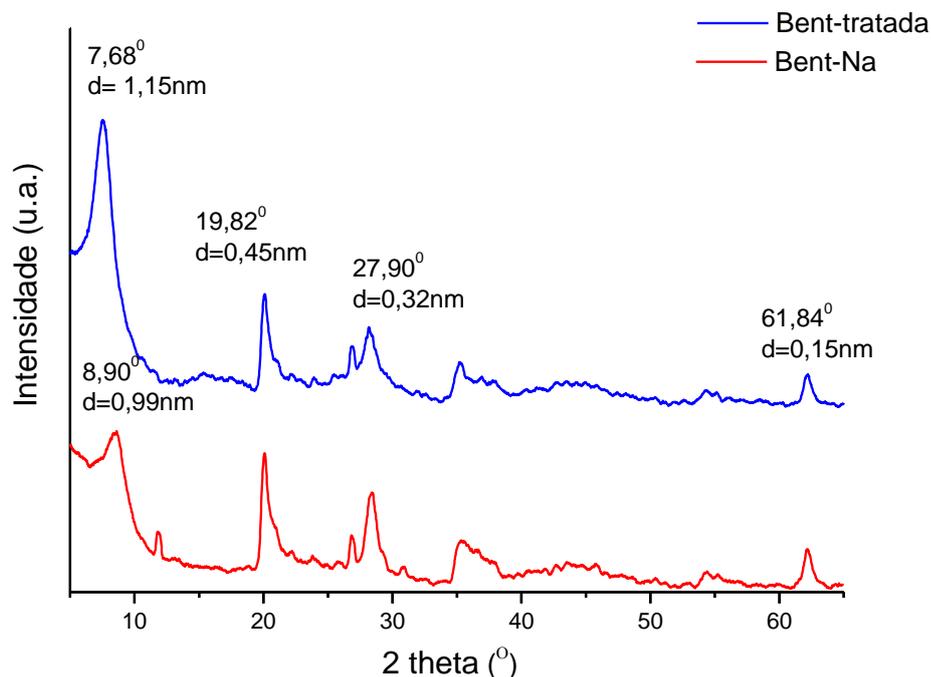


Figura 37 – Difratomogramas de raios X da bentonita sódica antes (Bent-Na) e após o tratamento com benzoato de amônio (Bent-tratada).

Para a argila tratada observa-se uma redução na intensidade dos picos de impureza, indicando a remoção parcial desses compostos não argilosos durante o tratamento. Provavelmente o meio aquoso utilizado no processo favoreceu essa remoção [48].

O difratograma da argila tratada mostra um deslocamento da posição do plano (001) para ângulos inferiores de 2θ , resultado do aumento na distância basal, $d_{(001)}$, de 0,99 nm (bentonita sódica natural) para 1,15 nm (bentonita tratada). Essa variação indica que houve troca catiônica durante o processo de tratamento da argila com a substituição de cátions sódio presentes nas lamelas da argila pelos cátions amônio. A variação da distância no espaço interlamelar da argila após o tratamento foi pequena; isso porque o aumento do espaçamento basal depende do tamanho do cátion intercalado [48].

Os espaçamentos basais da montmorilonita, que incluem espessura da lamela, mais distância interlamelar, mais as dimensões dos cátions trocáveis intercalados e a presença de água de hidratação dos cátions trocáveis. Conforme a dimensão do

cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion, podem ser obtidos valores diferentes de espaçamento basal [38, 57].

A análise de EDS foi realizada na bentonita sódica natural e na tratada. A composição química e os valores de porcentagem mássica estão na Tabela 17. Para a bentonita natural observa-se a presença de átomos de cálcio e sódio, sendo o sódio encontrado em maior proporção. A presença de cálcio se deve ao fato de que no Brasil não são produzidas argilas bentoníticas sódicas, sendo estas obtidas por um processo de modificação ou ativação com carbonato de cálcio. Por esse motivo o cálcio presente na argila por ser atribuído a impurezas remanescentes do processo de ativação. Na bentonita tratada essa quantidade de cálcio aumenta – isso ocorre porque durante o processo de tratamento com o sal de amônio foi utilizado cloreto de cálcio para facilitar a decantação da argila tratada, fato que também justifica a presença de cloro na mesma. Uma das contribuições mais importantes dessa análise está na ausência de átomos de sódio para a argila tratada, indicando a substituição desse cátion durante o processo de modificação. Esta substituição é resultado da troca de íons sódio por íons amônio e também é provável que tenha ocorrido a troca de íons sódio por íons cálcio, devido ao aumento da quantidade de cálcio na argila tratada.

Tabela 17 - Composição química da bentonita sódica natural e tratada em porcentagem mássica.

Elemento	Bentonita sódica	Bentonita modificada
C	27,54	35,66
O	52,22	48,06
Na	1,05	-----
Mg	0,92	0,67
Al	4,86	3,83
Si	11,43	9,07
Cl	-----	0,37
Ca	0,10	0,62
Ti	0,11	0,12
Fe	1,77	1,59

Os espectros no infravermelho da bentonita sódica, da argila tratada e do sal benzoato de amônio encontram-se na Figura 38. Observa-se para a bentonita sódica natural e tratada uma banda em 3626 cm^{-1} atribuída a vibrações de alongamento assimétrico do grupo estrutural hidroxílico (-OH) próprio da argila [48 - 50]. Em 3420 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} observam-se as vibrações de estiramento do grupo -OH referentes à água adsorvida intercalada na esmectita [48, 50].

O sal benzoato de amônio apresenta em 1550 cm^{-1} e 1385 cm^{-1} bandas atribuídas à deformação axial assimétrica e simétrica do ânion carboxilato; em 1600 cm^{-1} tem-se a banda de deformação axial dos carbonos do anel (C=C); e na região entre 3600 e 2500 cm^{-1} estão às bandas de deformação axial das ligações N-H e C-H [55]. Na argila tratada são observadas as bandas em 1550 e 1385 cm^{-1} , confirmando a sorção do benzoato de amônio na estrutura desta argila. Se houvesse ocorrido apenas a adsorção de íons amônio seriam observadas bandas apenas em 3150 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} [58].

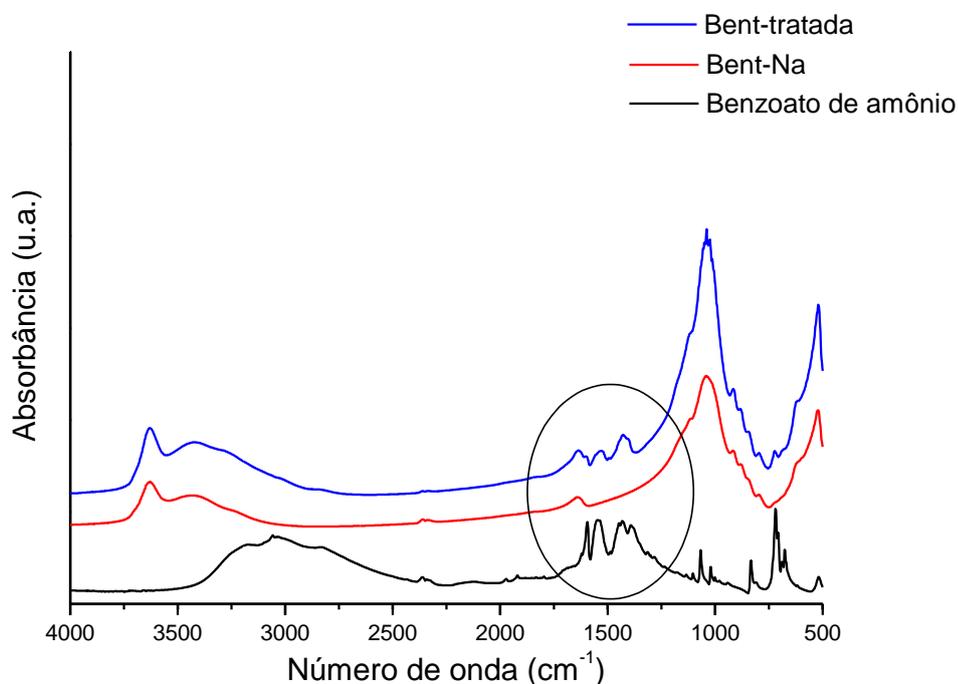


Figura 38 - Espectros de FTIR da bentonita sódica natural, da argila tratada e do sal benzoato de amônio.

As curvas de perda de massa (TGA-DTG) da bentonita tratada encontram-se na Figura 39. Diferentemente da bentonita sódica natural, a argila tratada apresenta quatro etapas de decomposição térmica. A primeira perda de massa ocorre até 225 °C com pico de máximo na curva de DTG em 103 °C – essa perda corresponde a 6,07% da massa da argila e está associada à decomposição da água adsorvida na argila. Para a argila natural, Figura 27, esta perda foi de 14,63%. Esses resultados mostram que a perda de água da argila natural é superior à perda apresentada pela bentonita tratada, indicando que o caráter hidrofílico da argila foi reduzido após o tratamento com o sal orgânico, sendo mais um indicativo da adsorção deste sal na superfície da argila, onde a presença do grupo benzoato (não removido no processo de lavagem) introduz hidrofobicidade ao sistema diminuindo assim o caráter hidrofílico da argila após o tratamento.

Apenas pela curva de TGA é difícil diferenciar as outras três perdas de massa, que são identificadas através da curva de DTG. Essas perdas apresentam pico máximo em 368 °C, 460 °C e 665 °C. As perdas com máximo em 368 °C e 460 °C podem estar associadas à pirólise do benzoato adsorvido na superfície da argila e do cátion amônio intercalado entre as lamelas do material. Esse conjunto de perda de massa corresponde a 9,35% da massa da argila. Quando se compara as curvas de TGA/DTG da argila após o tratamento e do sal benzoato de amônio, Figura 40, observa-se que o comportamento de decomposição térmica do sal é muito diferente nas duas situações. Para o sal puro é observada apenas uma perda de massa com máximo em 240 °C atribuída a pirólise do sal. Quando o sal está adsorvido na superfície da argila este comportamento não é observado, sendo o sal decomposto em três etapas, essa variação no comportamento de decomposição do sal pode ser atribuída a forte interação existente entre o sal e a superfície da argila.

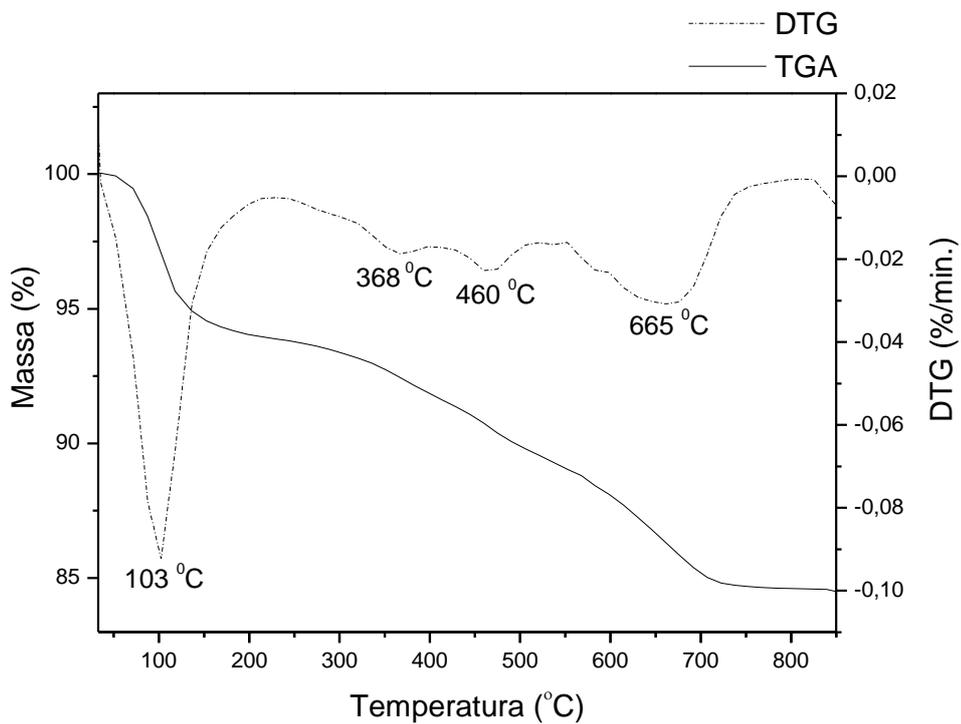


Figura 39 - Curvas de TGA/DTG da argila bentonita tratada com sal benzoato de amônio.

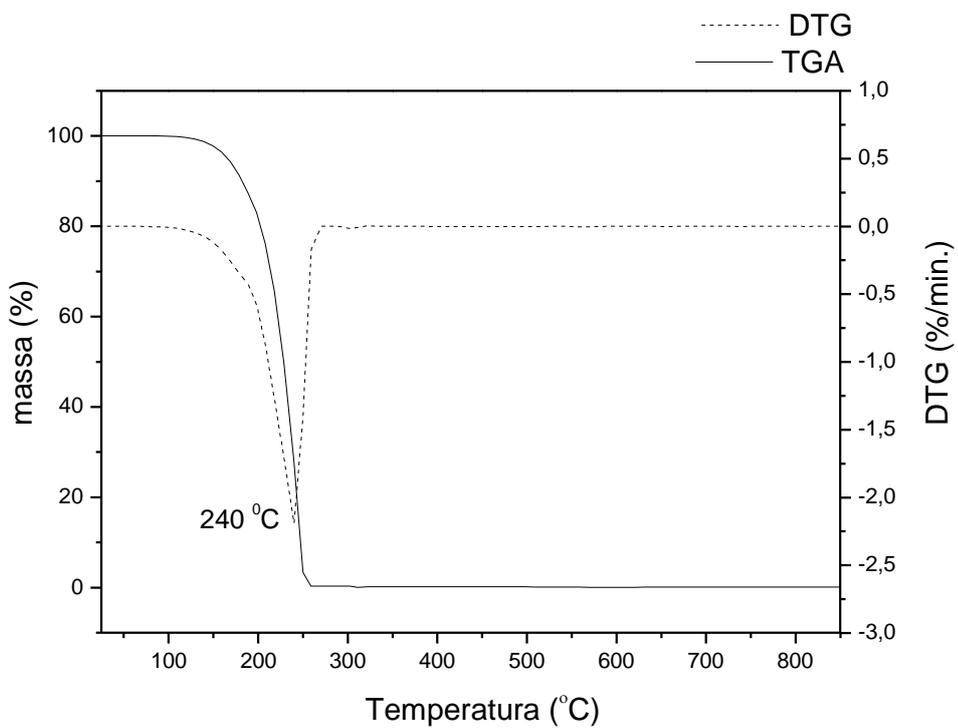


Figura 40 - Curvas de TGA/DTG do sal benzoato de amônio.

5.8 EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS DE OXIDAÇÃO DO OMI ENVELHECIDO POR 45 DIAS, UTILIZANDO BENTONITA TRATADA.

A amostra de OMI envelhecida por 45 dias foi utilizada para verificar a possibilidade de utilização da argila tratada no processo de pré-tratamento de amostras de óleo contaminadas com PCBs. Para isso foram realizadas as três extrações descritas no item 4.2.2 e os espectros de FTIR obtidos após as diferentes extrações encontram-se na Figura 41.

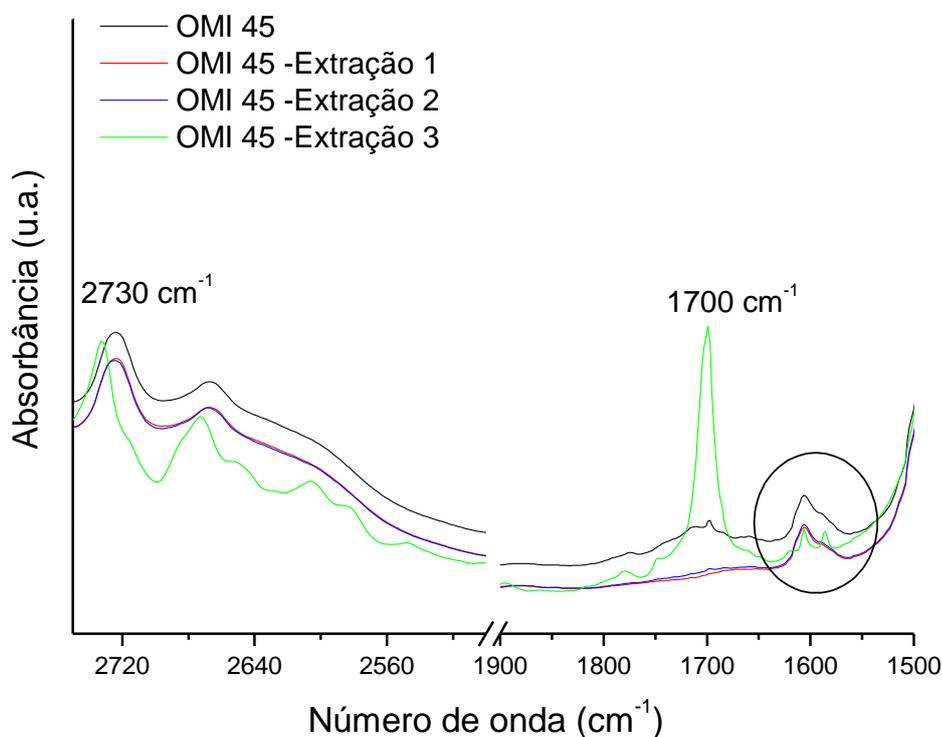


Figura 41 – Espectros de FTIR da amostra de óleo envelhecida por 45 dias após as extrações com a bentonita tratada.

A análise dos espectros para as extrações 1 e 2 mostram que o comportamento da argila tratada com relação à adsorção de compostos carbonilados em sua estrutura é similar ao comportamento observado para a

bentonita sódica natural. O espectro de FTIR da amostra OMI-45 após a extração 1 mostra o desaparecimento das bandas de carbonila, que aparecem no intervalo entre 1820 a 1649 cm^{-1} na amostra antes da extração, esse resultado indica que assim como a argila natural a argila tratada também retém em sua estrutura compostos carbonilados, indicando que o tratamento não alterou essa característica da argila.

Para ser ter uma melhor compreensão do teor de carbonilas adsorvidas pela argila tratada foi feito o calculo do índice de carbonilas para a amostra OMI45 após a Extração 1 com a argila tratada e o resultado foi comparado com o valor encontrado para bentonita sódica natural. O intervalo selecionado para esse cálculo foi igual ao utilizado para a extração com a bentonita sódica natural e os valores obtidos encontram-se na Tabela 18. Esses valores indicam que a capacidade de remoção de compostos carbonilados não é significativamente alterada pelo tratamento químico da argila, sendo que ambas removeram cerca de 89% dos compostos carbonilados presentes na amostra.

Tabela 18 - Valores de índice de carbonilas para a amostra OMI45 antes e após a Extração 1 com argila bentonita sódica natural e tratada.

Amostra	Índice de carbonila	% de redução de compostos carbonilados
OMI45	1,89	-----
OMI45 Bent-Na	0,21	89,0
OMI45 Bent-tratada	0,22	88,4

Após a lavagem da coluna com n-hexano – extração 2 – observa-se que os compostos carbonilados permanecem retidos na superfície da argila, não sendo desorvidos por esse solvente. Após a lavagem da coluna com acetona – extração 3 - observa-se o aparecimento de uma banda bastante intensa em 1700 cm^{-1} que, de acordo com a literatura [55], é característica de carbonila de aldeído pois este composto também apresenta banda de absorção em 2730 cm^{-1} , provavelmente oriundo do óleo oxidado que ficou aderido a superfície da argila tratata sendo removido apenas com a lavagem com acetona. Além desta banda também são

observadas três bandas em 1620, 1606 e 1585 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à deformação axial da ligação C=C dos carbonos do anel aromático presente no óleo, pois essa mesma banda foi observada para o óleo sem tratamento [55].

Para que a argila tratada possa ser utilizada no processo de pré-tratamento de amostras de OMI contaminado com PCBs, é importante que o íon benzoato esteja fortemente aderido a superfície da argila para que durante o processo de extração da amostra de óleo não ocorra a dessorção deste íon pela passagem da amostra (extração 1) nem pela lavagem da coluna com n-hexano (extração 2). Os resultados obtidos mostraram que a adsorção do íon na superfície da argila é forte o suficiente para que se possa realizar a extração da amostra sem que ocorra a modificação das propriedades da argila tratada durante a extração.

5.9 EXTRAÇÃO UTILIZANDO BENTONITA TRATADA

As amostras de OMI novo e envelhecido dopadas com diferentes concentrações de PCB foram analisadas por CG-DCE após a extração utilizando a bentonita tratada e os resultados dessa quantificação encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Concentração de PCBs nas amostras de OMI e OMI45 após o pré-tratamento com a bentonita tratada com benzoato de amônio.

Amostra	[PCB] mg/kg	% PCB retido na coluna
OMI-23	18,3	20,4
OMI-75	51,5	31,3
OMI-125	83,7	33,0
OMI45-23	18,0	21,7
OMI45-75	53,2	29,1
OMI45-125	87,0	30,4

Para as amostras de óleo mineral novo, OMI, observa-se que a fração de PCBs que fica retida na coluna aumenta com o aumento da concentração de PCBs na amostra. Esse mesmo comportamento foi observado para as amostras com óleo

envelhecido, OMI45, onde a quantidade de PCBs retido também aumentou com o aumento da concentração de PCBs na amostra. O tratamento da argila foi realizado com o principal objetivo de aumentar a afinidade do material extrator pelas moléculas de PCBs, por meio da introdução de grupos aromáticos oriundos do sal na superfície da argila. Dessa forma a extração ocorreria por meio da interação entre os anéis aromáticos da estrutura da bifenila e o anel do sal presente na superfície da argila. Esse tipo de interação justificaria o fato da presença de compostos polares presentes no óleo envelhecido não interferirem no processo de extração com essa argila tratada, visto que foi observado o mesmo comportamento para as amostras de óleo novo e envelhecido. A argila tratada é menos polar que a natural, por isso muitos dos compostos polares presentes no óleo podem ter passado sem interagir com a argila, enquanto que alguns compostos bifenilas apresentaram maior afinidade com a argila e ficaram retidos na coluna.

Para a amostra OMI75, quando a extração é realizada sem a lavagem da coluna com n-hexano, isto é, apenas com a passagem da amostra pela coluna, o valor de concentração de PCBs encontrado foi 2,3 mg/kg, indicando que 96,9% da quantidade de PCBs na amostra ficam sorvidos na coluna esse resultado pode ser um indicativo da possível utilização desse material no processo de remediação de amostras de OMI contaminadas com PCBs. Uma vez que, como grande parte das moléculas de PCBs fica retida na estrutura da argila esse material poderia ser utilizado como uma espécie de matriz para concentração de moléculas de PCBs. Dessa forma além de removê-las do óleo mineral possibilitando sua regeneração e reutilização, também facilitaria o processo de eliminação de materiais contaminados com PCBs e diminuiria o custo para incineração desse material. Mas, ainda são necessários mais estudos para avaliar a viabilidade dessa aplicação.

Uma alternativa bastante promissora seria a modificação química dessa argila, pois a introdução de grupos aromáticos entre as lamelas do material além de aumentar a distância basal e proporcionar a possibilidade de intercalação das moléculas de PCBs entre as lamelas da argila também pode aumentar a capacidade de sorção dessas moléculas.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos por meio dos experimentos e análises realizadas nesse trabalho, foi possível verificar a capacidade de remoção de compostos carbonilados gerados durante a degradação oxidativa do OMI pela atapulgita, bentonita sódica e bauxita, sendo que as argilas promoveram a remoção de cerca de 89% desses compostos, confirmando sua possível utilização em processos de regeneração de amostras de OMI. Também foi avaliada a capacidade de adsorção de moléculas de PCBs nestas argilas e ambas as argilas demonstraram reter moléculas de PCBs em sua estrutura. Como a bentonita sódica apresentou resultados satisfatórios e é facilmente encontrada esta foi selecionada para dar continuidade aos estudos.

Os testes de extração utilizando amostras de OMI novo dopado com diferentes concentrações de PCBs e bentonita mostrou que a fração de PCBs adsorvido na argila não varia significativamente com o aumento da concentração de PCBs na amostra, sendo a fração retida sempre próxima de 30%. Para as amostras de OMI envelhecidas dopadas com PCBs, os resultados obtidos após a extração com bentonita sódica indicaram interferência dos compostos polares gerados na degradação do óleo; para essas amostras a fração de moléculas de PCBs adsorvidas na coluna variou de acordo com a concentração inicial de PCBs. Para as amostras com maior concentração de PCBs houve também maior adsorção – isso pode estar relacionado à interação das moléculas de PCBs com os compostos polares presentes no óleo envelhecido.

O tratamento químico da bentonita foi realizado para tentar aumentar a afinidade da mesma com as moléculas de PCBs, e o que se observou após este processo foi a substituição do cátion sódio presente na argila pelo cátion amônio do sal isso foi comprovado por análises de DRX, onde se verificou o aumento no espaçamento basal da argila após a modificação com sal de amônio. Pelas análises de FTIR foi possível confirmar a adsorção do sal benzoato de amônio na superfície da argila por meio da comparação dos espectros das amostras de argila antes e após o tratamento e do espectro do sal benzoato de amônio, que indicou o aparecimento de bandas características deste sal na argila tratada. Além disso, as curvas de perda de massa para a argila natural e tratada indicaram uma mudança

de caráter de hidrofílico para a argila natural para hidrofóbico após o tratamento, e mostraram a forte adsorção do sal na superfície da argila.

Para a argila tratada após a extração da amostra e a lavagem da coluna com n-hexano foi verificado por meio da análise de FTIR, que estes procedimentos não removem da estrutura da argila o íon benzoato adsorvido, indicando a possibilidade de utilização desta argila no pré-tratamento sem que haja a descaracterização deste material. A argila tratada quando utilizada no pré-tratamento das amostras de OMI novo e envelhecido com diferentes concentrações de PCBs apresentou comportamento similar para as duas amostras, indicando que a presença de compostos de oxidação do óleo não interfere significativamente no processo de extração utilizando esta argila. Esse comportamento pode ser devido ao fato de que na argila tratada, a interação ocorre pela afinidade química entre os anéis aromáticos das bifenilas e o anel aromático do íon benzoato adsorvido na superfície da argila tratada. Dessa forma a extração deixa de ser por polaridade como ocorre na argila bentonita natural e passa a ser por afinidade química para a argila tratada.

Quando realizado o pré-tratamento da amostra sem a lavagem da coluna a argila tratada se mostrou um material promissor para a possível utilização como remediador, concentrado moléculas de PCBs em sua estrutura, porém são necessários mais estudos para avaliar a viabilidade dessa utilização.

Uma alternativa para melhorar a afinidade da argila com as moléculas de PCBs é a modificação química da argila utilizando uma molécula orgânica que contenha anel aromático na sua estrutura capaz de promover o aumento do espaçamento entre as lamelas do material e também a maior afinidade com as moléculas de PCBs.

7 TRABALHOS FUTUROS

Testar outras argilas bentoníticas para verificar se o comportamento é semelhante ao da argila utilizada neste trabalho.

Testar novos tratamentos da argila como a modificação química da argila com o objetivo de aumentar a interação entre a argila e as moléculas de PCBs.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Lipshtein e M. Shakhnovich, *Transformer oil*, 2ª ed., Jerusalem: Israel program for scientific translations, 1970.
- [2] M. D. Erickson, *Analytical Chemistry of PCBs*, 2ª ed., Lewis Publishers, 1997.
- [3] J. C. P. Penteado e J. M. Vaz, "O legado das bifenilas policloradas," *Química Nova*, vol. 24, pp. 390-398, 2001.
- [4] A. T. Liming Wanf, "The oxidation mechanism of polychlorinated dibenzopdioxuns under the atmosferic conditions -Atheoretical study," *Chemosphere*, pp. 950-956, 2012.
- [5] A. Aota, Y. Date, S. Terakado, H. Sugiyama e N. Ohmura, "Analysis of Polychlorinates Biphenyls in Transformer Oil by Using Liquid-Liquid Partitioning in a Microfluidic Device," *Analytical Chemistry*, vol. 83, pp. 7834-7840, 2011.
- [6] Y. Y. Shu, S. S. Wang, M. Tardif e Y. Huang, "Analysis of polychlorinated biphenyls in aqueous samples by microwave-assisted headspace soli-phase microextraction," *Journal of Chromatography A*, vol. 1008, pp. 1-12, 2003.
- [7] B. Subedi e S. Usenko, "Enhanced pressurized líquid extraction technique capable of analyzing polychlorodibenzo-p-dioxins, polychorodibenzofurans, and polychlorobiphenyls in fish tissue," *Journal of Chromatography A*, vol. 1238, pp. 30-37, 2012.
- [8] J. Lailson-Brito e P. R. D. a. e. al., "Organochlorine compound accumulation in delphinids from Rio de Janeiro state, southeastern brazilian coast," *Science of the total environment*, vol. 433, pp. 123-131, 2012.
- [9] B. Skrbic e K. S. a. e. al, "Principal component analysis of indicator PCB profiles in breast milk from Poland," *Environment International*, vol. 36, pp. 862-872, 2010.
- [10] S. Mohr e I. H. Costabeber, "Aspectos Toxicológicos e Ocorrência de Bifenilos Policlorados em Alimentos," *Ciência Rural*, vol. 42, Março 2012.
- [11] "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) as amended in 2009 - text and annexes".
- [12] "Presidência da Republica - Decreto 5.472, de 20 de junho de 2005," [Online].

Available:http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Decreto/D5472.htm. [Acesso em 25 11 2013].

- [13] “Governo do Estado de São Paulo - Lei nº 12.288, de 22 de fevereiro de 2006,” [Online]. Available: www.jusbrasil.com.br/legislacao/159669/lei-12288-06-sao-paulo-sp. [Acesso em 25 11 2013].
- [14] *ABNT NBR 13882 Líquidos isolantes elétricos - Determinação do teor de bifenilas policloradas (PCB)*, 2008.
- [15] Y.-C. Na, K.-J. Kim, J. Hong e J.-J. Seo, “Determination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using various adsorbentes for solid phase extraction,” *Chemosphere*, vol. 73, pp. S7-S12, 2008.
- [16] M. Takada, H. Toda e R. Uchida, “A new method for quantification of PCB in transformer oil,” *Chemosphere*, vol. 43, pp. 455-459, 2001.
- [17] I. Antonello, E. Humeres, I. G. d. Souza, N. A. Debacher e A. R. Martins, “Determinação de Ascarel em óleo isolante de transformadores,” *Química Nova* 2007, vol. 30, pp. 709-711.
- [18] M. R. Criado, I. R. Pereiro e R. C. Torrijos, “Selective determination of polychlorinated biphenyls in waste oils using liquid-liquid partition followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with atomic emission detection,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1056, pp. 263-266, 2004.
- [19] P. d. Voogt, “The determination of polychlorinated biphenyls in waste mineral oils: a review,” *Chemosphere*, vol. 23, pp. 901-914, 1991.
- [20] M. Numata, Y. Aoyagi, Y. Tsuda, T. Yarida e A. Takatsu, “Preparation of sulfóxide residue bonded silica stationary phase for separation of polychlorinated biphenyls from mineral oils,” *Analytical Chemistry*, vol. 79, pp. 9211-9217, 2007.
- [21] “Comitê de estudo de materiais e tecnologias emergentes - CE D1. 5ª Circulação de amostras de óleo mineral isolante para comparação interlaboratorial de resultados de ensaios físico-químicos e cromatográficos,” CIGRÉ BRASIL, Rio de Janeiro, 2009.
- [22] “Comitê de estudo de materiais e tecnologias emergentes - CE D1. 7ª Circulação de amostras de óleo mineral isolante para comparação interlaboratorial de resultados de ensaios físico-químicos e cromatográficos.,” CIGRÉ BRASIL, Rio de Janeiro, 2010.

- [23] “Comitê de estudo de materiais e tecnologias emergentes - CE D1. 8ª Circulação de amostras de óleo mineral isolante para comparação interlaboratorial de resultados de ensaios físico-químicos e cromatográficos,” CIGRÉ BRASIL, Rio de Janeiro, 2012.
- [24] “Comitê de estudo de materiais e tecnologias emergentes - CE D1. 9ª Circulação de amostras de óleo mineral isolante para comparação interlaboratorial de resultados de ensaios físico-químicos e cromatográficos,” CIGRÉ BRASIL, Rio de Janeiro, 2013.
- [25] R. M. Orlando, D. D. Cordeiro, A. E. B. Mathias, K. R. Rezende e E. d. S. Gil, “Pré-tratamento de amostras,” *Vita et Sanitas*, pp. 122-129, 2009.
- [26] M. d. F. Alpendurada, “Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis,” *Journal of Chromatography A*, pp. 3-14, 2000.
- [27] Y. Yang, D. J. Miller e S. B. Hawthorne, “Solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls,” *Journal of Chromatography A*, pp. 257-266, 1998.
- [28] É. Teixeira-Neto e Â. A. Teixeira-Neto, “Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado,” *Química Nova*, vol. 32, pp. 809-817, 2009.
- [29] B. Velde, *Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Properties and Environmental Significance*, Chapman & Hall, 1992.
- [30] A. M. B. M. d. Oliveira, *Tese de doutorado: Palygorskita como adsorvente para íons de metais de transição - estudos cinéticos e do equilíbrio*, João Pessoa-PB, 2011.
- [31] L. Boudrich, R. Calvet, B. Hamdi e H. Balard, “Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapugite clay: An application of inverse gas chromatography,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 392, pp. 45-54, 2011.
- [32] A. B. d. Luz e S. L. M. d. Almeida, “Atapulgita e Sepiolita,” em *Rochas e Minerais especiais: usos e especificações*, Rio de Janeiro, CETEM, 2005, pp. 201-215.
- [33] Y. Cai, J. Xue e D. A. Polya, “A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites,” *Spectrochimica Acta part A*, pp. 282-288, 2007.

- [34] A. C. V. Coelho, P. d. S. Santos e H. d. S. Santos, "Argila especiais: o que são, caracterização e propriedades," *Química Nova*, pp. 146-152, 2007.
- [35] K. C. M. Xavier, E. C. S. Filho, M. S. F. Santos, M. R. M. C. Santos e A. B. Luz, "Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI," *Holos*, pp. 60-70, 2012.
- [36] L. B. Paiva, A. R. Morales e F. R. V. Díaz, "Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização," *Cerâmica*, pp. 213-226, 2008.
- [37] A. A. Silva, F. R. Valenzuela-Diaz, G. S. V. Martins e M. G. F. Rodrigues, "Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio," pp. 417-422, 2007.
- [38] A. C. V. Coelho e P. d. S. Santos, "Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas -uma revisão," *Química Nova*, pp. 1282-1294, 2007.
- [39] J. A. Samapio, M. C. d. Andrade e A. J. B. Dutra, "Bauxita," em *Rochas e minerais industriais usos e especificações*, Rio de Janeiro, CETEM, 2008, pp. 311-338.
- [40] J. A. Sampaio e C. H. B. Neves, "Bauxita," em *Usina de beneficiamento de minérios do Brasil*, CETEM, 2002, pp. 1-8.
- [41] G. E. d. L. Júnior, J. M. G. Neto e J. M. M. Neto, "Ação adsorvente da bauxita sobre óleo isolante novo," *Química Nova*, pp. 535-538, 2005.
- [42] J. d. P. Peter Atkins, "Processos nas superfícies sólidas," em *Físico-Química*, vol. 2, Rio de Janeiro, LTC, 2008, p. 330.
- [43] A. M. Brandão, "Tese de doutorado - Paligorsquita como adsorvente para íons de metais de transição - estudos cinéticos e do equilíbrio," Universidade Federal da Paraíba - Programa de pós-graduação em Química, João Pessoa, 2011.
- [44] D. H. Lee e R. Sr., "An FTIR spectral investigation of the structural species found on alumina surfaces," *Materials Letters*, p. 241, 1995.
- [45] Y. Cai, J. Xue e D. A. Polya, "A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites," *Spectrochimica acta part A*, pp. 282-288, 2007.
- [46] L. Boudriche, R. Calvet, B. Hamdi e H. Balard, "Surface properties evolution of

- attapugite by IGC analysis as a function of thermal treatment,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 1-10, 2012.
- [47] C. M. R. Prado, M. I. R. Alves, M. I. G. Leles, R. I. Medeiros, C. R. N. Otto, F. C. Damasceno, C. H. H. Brait, P. I. B. M. Franco e N. R. A. Filho, “Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil,” *Cerâmica*, vol. 58, pp. 111-117, 2012.
- [48] I. Leite, C. M. O. Raposo e S. M. L. Silva, “Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas,” *Cerâmica*, pp. 303-308, 2008.
- [49] N. Sarier, E. Onder e S. Ersoy, “The modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 40-49, 2010.
- [50] H. Sun, J. Zhang, L. Li, J. Xu e D. Sun, “Surface modification of natural Na-montmorillonite in alkane solvents using a quaternary ammonium surfactant,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 26-32, 2013.
- [51] H. Sun, J. Zhang, L. Li, J. Xu e D. Sun, “Surface modification of natural Na-montmorillonite in alkane solvents using a quaternary ammonium surfactant,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 26-32, 2013.
- [52] M. Önal e Y. Sarikaya, “Thermal analysis of some organoclays,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, pp. 261-265, 2008.
- [53] V. Balek, M. Benes, Z. Málek, G. Matuschek, A. Kettrup e S. Yariv., “Emanation thermal analysis study of Na-montmorillonite and montmorillonite saturated with various cations,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 83, pp. 617-623, 2006.
- [54] H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan e Y. Qing, “Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration,” *Applied Clay Science*, pp. 67-72, 2010.
- [55] Silvertin, Bassler e Morrill, *Spectrometric identification of organic compounds*, WIE.
- [56] G. Majano e S. Mintova, “Mineral oil regeneration using selective molecular

sieves as sorbents,” *Chemosphere*, pp. 591-598, 2010.

- [57] A. R. V. Silva e H. C. Ferreira, “Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.,” *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, pp. 26-35, 2008.
- [58] S. Petit, D. Righi e J. Madejová, “Infrared spectroscopy of NH_4^+ - bearing and saturated clay minerals: A review of the study layer charge,” *Applied Clay Science*, pp. 22-30, 2006.