

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RONY WYKROTA

**POLI(ESTIRENO-DIVINILBENZENO) FUNCIONALIZADO NA
REGENERAÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE
ENVELHECIDO: REMOÇÃO DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências, pelo Programa de Pós-Graduação em Química - Área de Concentração: Química Orgânica, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. MARIA APARECIDA FERREIRA CÉSAR-OLIVEIRA

Co-orientador: Dr. EDUARDO MARQUES TRINDADE

LABPOL - Laboratório de Polímeros Sintéticos

**CURITIBA
Dezembro/2004**

RONY WYKROTA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**POLI(ESTIRENO-DIVINILBENZENO) FUNCIONALIZADO NA
REGENERAÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE
ENVELHECIDO: REMOÇÃO DE PRODUTOS DE OXIDAÇÃO**

CURITIBA
Dezembro/2004

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida no LABPOL-Laboratório de Polímeros Sintéticos do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, sob a orientação da Profa. Dra. Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira.

Pouco conhecimento faz com que as criaturas se sintam orgulhosas.

Muito conhecimento, que se sintam humildes.

É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto que as cheias a baixam para a terra, sua mãe.

Leonardo da Vinci.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora e orientadora Maria Aparecida Ferreira César-Oliveira, pela amizade, dedicação, acompanhamento do estudo e revisão de todo o Trabalho.

Ao co-orientador Dr. Eduardo Marques Trindade, pelas críticas que propiciaram um maior aprofundamento nas questões polêmicas da pesquisa.

À Universidade Federal do Paraná, CAPES, CNPq, Departamento de Química / UFPR, COPEL e ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), pelo apoio financeiro e material.

À Prof^a. Dr^a. Valéria Gonçalves Costa e Prof. Dr. Francisco de Assis Marques, que aceitaram e deram-me a imensa honra de tê-los na banca examinadora da minha Dissertação de Mestrado.

Ao Prof. Dr. Francisco de Assis Marques e Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, que participaram da banca de Exame de Qualificação.

À minha Família, Nina, Romualdo e Ronald, que souberam suportar e entender todo o meu esforço.

À minha noiva Luciana, pelo amor e incentivo.

À professora Sônia Faria Zawadzki e à Dra. Helena Maria Wilhelm, pelo apoio.

A Angelo R. S. Oliveira, pela ajuda e apoio durante todo o transcorrer do Trabalho.

A Rafael, Soraia, Paulo, Juliana, Scheyla, Danielle, Cleverson, Maria Carolina, Caroline, André, Fernando, Arnaldo, Josiane, Maraíza, Laudicéia, Vitor e a todos os amigos do LABPOL, pelo apoio.

Ao Sr. Romeu e Vagner, da UTOM/LACTEC, pelas análises.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e divulgação deste trabalho.

Meu especial agradecimento a todas as pessoas que colaboraram durante a pesquisa.

Resumo

É esperada alta confiabilidade de operação dos transformadores de energia pelos consumidores, pois esses sistemas são partes vitais de um grande número de hospitais, linhas transmissoras, indústrias, etc. Falhas podem causar danos como incêndios, poluição ou explosão na área da subestação ou adjacências. A aplicação de sistemas fechados visando a preservação dos isolantes do transformador contribui para a operação econômica e extensão da vida útil correspondente. No sistema de isolamento de transformadores, o óleo mineral isolante (OMI), derivado do petróleo, associado ao isolamento sólido (papel isolante, "Kraft") é o conjunto utilizado em 95% dos equipamentos. Este conjunto, durante a operação do equipamento, sofre contínua deterioração, devido a reações de oxidação, ocasionando um envelhecimento que pode ser acelerado pela presença de metais, oxigênio, água, produtos de oxidação e calor excessivo. O envelhecimento pode gerar uma série de compostos orgânicos, entre os quais álcoois, cetonas e aldeídos que, na presença de oxigênio, estes últimos geram ácidos carboxílicos. Esses produtos de oxidação promovem a aceleração da degradação da celulose e também alterações nas características físico-químicas do OMI. Como consequência, a capacidade isolante e de transferência de calor do óleo são prejudicadas. O acompanhamento e manutenção da qualidade do óleo são etapas essenciais para assegurar uma operação confiável dos transformadores, o que está diretamente ligado ao sistema de preservação deste. Atualmente, o OMI envelhecido é regenerado em estação de tratamento que remove apenas a água e compostos ácidos, enquanto os aldeídos permanecem. O presente trabalho teve por objetivo sintetizar um material polimérico insolúvel capaz de remover os compostos carbonilados do óleo, sem afetar suas propriedades físico-químicas, visando aumentar a vida útil do óleo regenerado. O polímero funcionalizado foi obtido por modificação química de uma matriz polimérica macrorreticulada, à base de estireno e divinilbenzeno, para a introdução de grupamentos hidrazina, uma vez que estes grupamentos reagem rápida e facilmente com compostos carbonilados, promovendo a sua remoção do óleo. Para tanto, a síntese foi conduzida em duas etapas, sendo a matriz primeiramente convertida no intermediário poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonado e, na etapa posterior, em poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonil-hidrazida. Foram obtidas resinas macrorreticuladas com elevado teor de grupamentos hidrazida (5,0–6,3 mmol/g, valores superiores aos de resinas gelulares comerciais), reduzido teor de finos e baixo custo. Ensaio efetuando a passagem de OMI, em fluxo contínuo, através de um leito contendo o reagente sólido, comprovaram a eficiência das resinas sintetizadas, no processo de remoção dos compostos carbonilados, alcançando uma eficiência de 79 a 92%. Visando a redução do custo de produção e operação, também foi desenvolvida, neste Trabalho, uma metodologia para a reciclagem da resina funcionalizada, que resultou na regeneração quase total dos grupamentos sulfonil-hidrazida poliméricos, apresentando teores de grupos funcionais comparáveis aos apresentados pelas resinas virgens.

Abstract

High reliability during operation of energy transformers is expected by the consumers, because those systems are vital parts of a great number of hospitals, transmission lines, industries, etc. Faults can cause damages as fires, pollution or explosion in the substation area or in close area. The application of closed systems aiming at the preservation of transformer insulating, contributing to an economic operation and extension of the corresponding lifetime. In the transformers isolation system, the insulating mineral oil (IMO, petroleum derived), in association to the solid isolation (insulating paper, "Kraft"), is used in 95% of the equipments. Both are continually being deteriorated during the equipment operation, due to oxidation reactions. The aging process can be accelerated by the presence of metals, oxygen, water, oxidation products and excessive heat. The aging can generate a series of organic compounds, such as alcohols, ketones and aldehydes that can form carboxylic acids in the presence of oxygen. Those oxidation products promote an acceleration of the cellulose degradation process and alterations in the IMO physical and chemical characteristics. As consequence, the insulating and heat transfer capacity of the oil are harmed. The oil quality accompaniment and maintenance are essential stages to assure a reliable operation of the transformers. This is directly linked to the preservation system of the oil. Nowadays, the aged IMO is regenerated in the treatment station that only removes water and acid substances, while the aldehydes remain. This work aimed at synthesizing a polymeric insoluble material able to remove the carbonylic compounds of the oil without affecting its physical and chemical properties aiming at to increase the regenerated OMI lifetime. The functionalized polymer was obtained by chemical modification of the poly(styrene-divinylbenzene) macroreticulated polymer aiming at the hydrazide groups introduction, that react fast and easily with carbonylic compounds, promoting its removal from the oil. With that purpose, the synthesis was lead in two stages, being the matrix first converted into the poly(styrene-divinylbenzene) sulfonyl chloride intermediary and in posterior stage, in poly(styrene-divinylbenzene) sulfonylhydrazide. Macrorreticulated resins were obtained with high amount of hydrazide groups (5,0 - 6,3 mmol/g). These results showed higher values than the commercial gelular resins, with reduced amount of fine material and low cost. Laboratory assays were performed at making the oil passage in a continuous flow through a layer solid material. They have confirmed the efficiency of the synthesized resins during the carbonylated removal process (79 - 92%). To reduce the production and operation cost a methodology was still developed for the functionalized resin recycling, that it resulted in the almost total regeneration of the polymeric sulfonylhydrazide groups, that it presented a comparable amounts of functional groups to the ones for synthesized resins.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vii
1) INTRODUÇÃO	1
2) OBJETIVOS	29
2.1) OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3) BENEFÍCIOS ESPERADOS	30
4) METODOLOGIA	31
5) PARTE EXPERIMENTAL	32
5.1) Reagentes e Solventes	32
5.2) Equipamentos	33
5.3) Obtenção da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Clorossulfonada (P-SO ₂ Cl)	33
5.3.1) A Partir do Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonado (P-SO ₃ H)	33
5.3.2) A Partir do Poli(Estireno-Divinilbenzeno) (PS-DVB)	34
5.3.2.1) Na Ausência de Solvente	34
5.3.2.2) Na Presença de Solvente	35
5.4) Obtenção da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonilhidrazida (P-SO ₂ NH ₂)	36
5.5) Determinação do Teor de Grupos Funcionais Sulfonilhidrazida na Resina P-SO ₂ NH ₂	36
5.6) Determinação do Teor de Finos na Resina P-SO ₂ NH ₂	36
5.7) Avaliação do Desempenho das Resinas P-SO ₂ NH ₂ na Regeneração de Óleo Mineral Isolante Virgem Contaminado com 2-Furfuraldeído	37

5.8) Dosagem do Teor de Compostos Carbonilados Remanescentes no Óleo Mineral Isolante Regenerado	37
5.8.1) Extração dos Compostos Carbonilados Remanescentes no OMI	37
5.8.2) Determinação do Teor de Compostos Carbonilados Remanescentes no OMI	38
5.8.3) Construção da Curva de Calibração	38
5.9) Avaliação do Desempenho da Resina P-SO ₂ NH ₂ na Regeneração de Óleo Mineral Isolante Envelhecido	38
5.10) Regeneração de Óleo Mineral Isolante sob Aquecimento e Agitação	39
5.10.1) Óleo Mineral Isolante Envelhecido	39
5.10.2) Óleo Mineral Isolante Contaminado com Concentração Conhecida de 2-Furfuraldeído	39
5.11) Regeneração da Resina Utilizada no Tratamento de OMI Envelhecido	39
5.11.1) Pré-tratamento da Resina	39
5.11.2) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Acético	39
5.11.3) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Clorídrico	40
5.11.4) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Clorossulfônico e Hidrato de Hidrazina	40
5.11.5) Regeneração da Resina Utilizando Metaperiodato de Sódio	41
5.11.6) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Acético/Acetato de Sódio	41
5.12) Avaliação da Eficiência do Método de Extração de 2-FAL do OMI, por Acetonitrila	42
5.12.1) Estudo do Efeito do Número de Extrações	42
5.12.2) Determinação do Tempo Ótimo do Ciclo de Extração	42
5.13) Teste de Oxidação do 2-FAL sob Aquecimento, em Função do Tempo	42
5.14) Testes Físico-Químicos no Óleo Mineral Isolante Regenerado	43
5.15) Caracterização dos Polímeros Funcionalizados	43
5.15.1) Análise por Espectrometria no Infravermelho (FTIR)	43

5.15.2) Análise Termogravimétrica (TGA)	43
5.15.3) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
6) RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1) Obtenção da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Clorossulfonado	44
6.1.1) A Partir do Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonado	44
6.1.2) A Partir do Poli(Estireno-Divinilbenzeno)	48
6.1.2.1) Na Ausência de Solvente	48
6.1.2.2) Na Presença de Solvente	50
6.2) Obtenção da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonilhidrazida	51
6.3) Caracterização dos Polímeros Funcionalizados	53
6.3.1) Análise por Espectrometria no Infravermelho (FTIR)	53
6.3.2) Análise Termogravimétrica (TGA)	54
6.3.3) Análise Volumétrica - Iodometria	55
6.4) Teores de Grupamentos Funcionais Sulfonilhidrazida	56
6.4.1) A Partir do PS-DVB Sulfonado	56
6.4.2) A Partir do PS-DVB - na Ausência de Solvente	56
6.4.3) A Partir do PS-DVB - na Presença de Solvente	57
6.5) Avaliação da Influência do 1,2-Dicloroetano no Teor de Grupos Funcionais das Resinas P-SO ₂ NH ₂	57
6.6) Avaliação da Influência do Solvente 1,2-Dicloroetano no Teor de Finos nas Resinas P-SO ₂ NH ₂ .	58
6.7) Avaliação do Desempenho das Resinas P-SO ₂ NH ₂	58
6.7.1) Curva de Calibração	59
6.7.2) Regeneração de Óleo Mineral Isolante Contaminado com Concentração Conhecida de 2-Furfuraldeído	60
6.7.3) Comparação do Método de Determinação da Concentração de 2-Furfuraldeído em Óleo Mineral Isolante	64

6.7.4) Regeneração de Óleo Mineral Isolante Contaminado com Concentração de 10 ppm de 2-Furfuraldeído	65
6.7.5) Regeneração de Óleo Mineral Isolante Envelhecido - Ensaio em Pequena Escala	66
6.7.6) Regeneração de Óleo Mineral Isolante Envelhecido - Ensaio em Grande Escala	67
6.8) Análise Físico-Química do Óleo Mineral Isolante Regenerado	69
6.9) Regeneração de Óleo Mineral Isolante sob Aquecimento e Agitação	70
6.9.1) Óleo Mineral Isolante Envelhecido	70
6.9.2) Óleo Mineral Isolante Contaminado com Concentração Conhecida de 2-furfuraldeído	71
6.10) Regeneração da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonilhidrazona	72
6.10.1) Pré-tratamento da Resina Utilizada no Teste em Grande Escala	73
6.10.2) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Acético e Bicarbonato de Sódio	73
6.10.2.1) Teor de Grupos Hidrazina	73
6.10.2.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório	74
6.10.2.3) Espectrometria no Infravermelho	75
6.10.3) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Clorossulfônico e Hidrato de Hidrazina	75
6.10.3.1) Teor de Grupos Hidrazina	76
6.10.3.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório	76
6.10.3.3) Espectrometria no Infravermelho	77
6.10.4) Regeneração da Resina Utilizando Periodato de Sódio	77

6.10.4.1) Teor de Grupos Hidrazina	77
6.10.4.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório	78
6.10.4.3) Espectrometria de Infravermelho	79
6.10.5) Utilizando Ácido Acético e Acetato de Sódio	79
6.10.5.1) Teor de Grupos Hidrazina	79
6.10.5.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório	80
6.10.5.3) Espectrometria de Infravermelho	81
6.10.6) Utilizando Ácido Clorídrico e Bicarbonato de Sódio	81
6.10.6.1) Teor de Grupos Hidrazina	81
6.10.6.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório	82
6.10.6.3) Espectrometria de Infravermelho	83
6.11) Estudo do Efeito do Tempo de Extração de 2-Furfuraldeído do Óleo Mineral Isolante por Acetonitrila	84
6.12) Microscopia Eletrônica de Varredura	85
6.12.1) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina Amberlite XAD-16	85
6.12.2) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno- divinilbenzeno) clorossulfonada	86
6.12.3) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno- divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #1	87
6.12.4) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno- divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #7	88

6.12.5) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno- divinilbenzeno) sulfonilhidrazida regenerada	89
7) CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES	90
8) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

LISTA DE ABREVIATURAS

2-FAL - 2-furfuraldeído

ACS - ácido clorossulfônico

Amberlite XAD-16 - poli(estireno divinilbenzeno)

CO - monóxido de carbono

CO₂ - dióxido de carbono

-CO₂H - grupamento funcional acila

CTI - capacidade de troca iônica

DBPC - di-terc-butil-paracresol

DCE - 1,2-dicloroetano

DCM - diclorometano

DVB - divinilbenzeno

FTIR - espectrofotometria no infravermelho

GP - grau de polimerização

H - altura de resina dentro da coluna

H₂N-NH₂ - hidrazina

HPLC - cromatografia líquida de alta eficiência

L - litro

Lewatit SPC 112 - poli(estireno divinilbenzeno sulfonado)

Lewatit-SO₂Cl - poli(estireno divinilbenzeno sulfonado) clorossulfonado

m - massa

MeOH - metanol

MEV - microscopia eletrônica de varredura

min. - minuto

mL - mililitro

mmol/g - milimol por grama

NaIO₄ - metaperiodato de sódio

NaOCl - hipoclorito de sódio

-NH₂ - grupamento amina

-NHNH₂ - grupamento funcional sulfonilhidrazida

-NHNH₂ - grupamento hidrazina

-OH - grupamento hidroxila

OMI - óleo mineral isolante

-PO₃H₂ - grupamento funcional fosfórico

ppm - partes por milhão

PS - poli(estireno)

PS-DVB - poli(estireno divinilbenzeno)

PS-DVB-SO₃H - poli(estireno divinilbenzeno sulfonado)

P-SO₂Cl - poli(estireno divinilbenzeno clorossulfonado)

P-SO₂NH₂ - poli(estireno divinilbenzeno sulfonilhidrazida)

-SO₂Cl - grupamento cloreto de sulfonila

-SO₃⁻ - grupamento funcional sulfito

-SO₃H - grupamento funcional sulfônico

TGA - análise termogravimétrica

THF - tetraahidrofurano

TsCl - p-toluenossulfonila

UR - unidade repetitiva

URSI - Umidade Relativa da Superfície Isolante

UV-VIS - ultravioleta

V_{ACS} - volume de ácido clorossulfônico

V_{DCE} - volume de 1,2-dicloroetano

XAD-SO₂NH₂ - poli(estireno divinilbenzeno sulfonilhidrazida)

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Detalhe do núcleo de um transformador de potência.	2
Figura 2 – Representação estrutural da celulose.	3
Figura 3 - Produtos da degradação do papel.	9
Figura 4 – Representação de uma reação química utilizando reagente polimérico.	20
Figura 5 - Estruturas de resinas trocadoras de íons.	21
Figura 6 - Representação estrutural de uma resina reticulada, à base de estireno-divinilbenzeno sulfonada.	26
Figura 7 - Representação de uma pérola de resina de poliestireno-divinilbenzeno sulfonado.	27
Figura 8 - Produto comercial não polimérico contendo o grupamento sulfonilhidrazida para reação com compostos carbonilados.	27
Figura 9 - Algumas resinas disponíveis comercialmente.	28
Figura 10 - Representação da metodologia para a obtenção de resinas funcionalizadas com o grupo sulfonilhidrazida.	31
Figura 11 – Representação esquemática da reação de clorossulfonação da Lewatit SPC-112	44
Figura 12 - Espectros no Infravermelho das resinas Lewatit SPC-112, Lewatit-SO ₂ Cl e do cloreto de p-toluenossulfonila (TsCl).	45
Figura 13 - Espectros no Infravermelho das resinas XAD-16 e Lewatit SPC-112.	47
Figura 14 – Representação esquemática da reação de clorossulfonação da Amberlite XAD-16	48
Figura 15 - Resinas PS-DVB (Amberlite XAD-16) e P-SO ₂ Cl.	48
Figura 16 – Espectros no Infravermelho das resinas Amberlite XAD-16, P-SO ₂ Cl e do cloreto de p-toluenossulfonila (TsCl).	49

Figura 17 – Representação esquemática da reação de obtenção do derivado sulfonilhidrazida	51
Figura 18 - Resinas P-SO ₂ Cl e P-SO ₂ NHNH ₂ .	51
Figura 19 - Espectros de Infravermelho da resinas XAD-16, P-SO ₂ Cl e P-SO ₂ NHNH ₂ .	52
Figura 20 - Análise por TGA de resinas P-SO ₂ NHNH ₂ e da Amberlite XAD-16.	54
Figura 21 – Representação das reações envolvidas na quantificação dos grupos funcionais sulfonilhidrazida.	55
Figura 22 - Sistema utilizado para a avaliação do desempenho das resinas P-SO ₂ NHNH ₂ em laboratório.	59
Figura 23 - Curva de calibração obtida por extração de 2-FAL de OMI contaminado.	60
Figura 24 - Desempenho das resinas P-SO ₂ NHNH ₂ na regeneração de OMI com 2-FAL	62
Figura 25 - Linhas de tendência (nº de ciclos para conc. 2-FAL = 0 ppm).	63
Figura 26 - Comparativo UV-Vis x HPLC para óleo tratado com a resina P-SO ₂ NHNH ₂ #3	64
Figura 27 - Regeneração de OMI com 10 ppm de 2-FAL pela resina P-SO ₂ NHNH ₂ #7	65
Figura 28 - Regeneração de OMI de transformador contendo 1,36 ppm de 2-FAL, em escala de laboratório, pela resina P-SO ₂ NHNH ₂ #7 (5,1 mmol/g).	67
Figura 29 - Sistema utilizado para a regeneração de OMI envelhecido, em grande escala, utilizando as resinas P-SO ₂ NHNH ₂ .	68
Figura 30 - Teste de regeneração de OMI envelhecido, em grande escala.	68
Figura 31 – Regeneração de OMI envelhecido, utilizando resina, aquecimento e agitação branda.	71
Figura 32 – Regeneração de OMI contaminado com 30 ppm de 2-FAL, utilizando resina, aquecimento e agitação branda.	72
Figura 33 - Regeneração de OMI contaminado com 2-FAL, utilizando resina regenerada por ácido acético/bicarbonato de sódio.	74

Figura 34. – Espectro no Infravermelho da resina regenerada por ácido acético.	75
Figura 35 - Regeneração de OMI contaminado com 2-FAL, utilizando resina regenerada por ácido clorossulfônico e hidrato de hidrazina.	76
Figura 36 – Espectro no Infravermelho da resina regenerada por ácido clorossulfônico e hidrato de hidrazina.	77
Figura 37 – Regeneração da resina P-SO ₂ NH ₂ utilizando periodato de sódio.	78
Figura 38 – Espectro no Infravermelho da resina regenerada por periodato de sódio.	79
Figura 39 – Regeneração da resina P-SO ₂ NH ₂ utilizando ácido acético e acetato de sódio.	80
Figura 40 – Espectro no Infravermelho da resina regenerada por ácido acético e acetato de sódio.	81
Figura 41 – Regeneração da resina P-SO ₂ NH ₂ com ácido clorídrico e bicarbonato de sódio.	82
Figura 42 – Espectro no Infravermelho da resina regenerada utilizando ácido clorídrico e bicarbonato de sódio.	83
Figura 43 – Efeito do tempo de extração de 2-FAL por acetonitrila.	84
Figura 44 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina Amberlite XAD-16 com aumentos de 19x, 100x e 220x.	85
Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina Amberlite XAD-16 com aumentos de 600x e 1000x.	85
Figura 46 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada com aumentos de 19x, 100x e 130x.	86
Figura 47 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada com aumentos de 600x e 1000x.	86
Figura 48 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #1 com aumentos de 19x, 100x e 180x.	87

Figura 49 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #1 com aumentos de 600x e 1000x.	87
Figura 50 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #7 com aumentos de 19x, 100x e 120x.	88
Figura 51 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #7 com aumento de 1000x.	88
Figura 52 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida regenerada com aumentos de 19x, 100x e 160x.	89
Figura 53 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida regenerada com aumentos de 600x e 1000x.	89

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Reação em cadeia da degradação do óleo mineral.	7
Tabela 2 - Produtos de oxidação em função do hidroperóxido de origem.	8
Tabela 3 - Classificação de óleo mineral isolante.	12
Tabela 4 - Propriedades do Poliestireno.	22
Tabela 5 – Condições de síntese da resina P-SO ₂ Cl na ausência de solvente.	35
Tabela 6 – Condições de síntese da resina P-SO ₂ Cl na presença de solvente (DCE).	35
Tabela 7 - Identificação dos variados produtos de reação.	53
Tabela 8 - Teor de grupos funcionais na resina P-SO ₂ NH ₂ , a partir da Lewatit SPC-112	56
Tabela 9 - Teor de grupos funcionais na resina P-SO ₂ NH ₂ , a partir da Amberlite XAD-16	56
Tabela 10 - Teor de grupos funcionais na resina P-SO ₂ NH ₂ , a partir da Amberlite XAD-16, na presença de 1,2-dicloroetano.	57
Tabela 11 - Teor de grupamentos funcionais obtidos na síntese das resinas P-SO ₂ NH ₂ .	58
Tabela 12 – Massa e altura de resina P-SO ₂ NH ₂ empregada em cada experimento em escala de laboratório.	61
Tabela 13 – Concentração da solução de 2-FAL em OMI virgem, utilizada para cada resina avaliada.	62
Tabela 14 - Estimativa do número de ciclos necessários para que houvesse regeneração total do OMI.	64
Tabela 15 - Análise físico-química do óleo mineral isolante regenerado, em grande escala.	69
Tabela 16 - Análise físico-química do OMI regenerado, em escala de bancada.	70

1) INTRODUÇÃO

Devido aos investimentos feitos no Brasil durante o processo de desenvolvimento ocorrido nas décadas de sessenta e setenta, hoje têm-se um grande número de transformadores de potência com idade acumulada de trinta ou mais anos de operação. Estes transformadores de potência são elementos de ligação muito importantes dentro de um sistema de energia elétrica [Nunes Jr., 2003].

Uma alta confiabilidade de operação do sistema elétrico é esperada pelos consumidores e os transformadores são partes vitais da grande maioria dos sistemas elétricos em hospitais, transportes públicos, grandes indústrias, etc.

A saída de operação de um transformador de potência pode provocar a paralisação de parte de uma usina geradora de energia elétrica, de uma subestação de energia elétrica ou de um dos sistemas elétricos citados acima [Sierota, 1995].

As falhas que normalmente provocam a retirada de um transformador de potência de serviço podem ocorrer por solicitações excessivas em serviço ou mesmo em condições normais de operação, por deficiência de manutenção, envelhecimento do equipamento ou de uma de suas partes constituintes [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000; Nunes Jr., 2003].

Falhas em transformadores podem causar danos diretos devido a incêndios, poluição ambiental ou explosão na área da subestação, ou em áreas adjacentes, e substituição do transformador de potência. Os danos indiretos são mais difíceis de serem avaliados pois acarretam, às indústrias ou prestadoras de serviços, perda de eficiência e de produto, entre outras [Nunes Jr., 2003].

Os equipamentos transformadores de potência são constituídos basicamente de um núcleo com bobinas de cobre isoladas com papéis especiais e preenchidos com óleo isolante [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Pennwalt, 2000].

A aplicação adequada de sistemas fechados de preservação do óleo isolante contribui para a operação econômica destes equipamentos (elevação do carregamento, redução da manutenção e envelhecimento) e para a extensão da vida útil correspondente, tendo em vista que o transformador de potência é um equipamento importante e de alto custo no contexto dos sistemas elétricos de potência [Galeano, 2003].

O sistema de isolamento elétrico de um transformador consiste de um isolante líquido e de um isolante sólido. O líquido, geralmente, é o óleo mineral isolante e o sólido é o papel isolante do tipo 'Kraft' (papel 'Kraft', papelão 'Kraft', papel manilha e papelão com fibra de algodão) [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Pennwalt, 2000].

Esse sistema de isolamento de transformadores que associa o óleo mineral isolante e o papel isolante é o conjunto utilizado em 95% da quantidade total de equipamentos. Apesar dos

recentes avanços na área de materiais sintéticos que, a primeira vista, deveriam (ou poderiam) substituir o conjunto papel-óleo, que vem sendo utilizado desde 1890, a permanência de sua utilização se deve às excelentes características deste conjunto, face às solicitações elétricas, mecânicas e térmicas no transformador de potência [Milash, 1984; Nunes Jr., 2003].

No sistema de isolamento elétrico de um transformador de potência, o óleo flui através do transformador, podendo ser facilmente acessado, substituído e/ou recondicionado de forma a manter valores de umidade o mais baixo possíveis. Com o isolamento sólido, isto já não é possível, pois, não somente está posicionado internamente ao transformador, como tem acesso extremamente difícil, e os processos de remoção de umidade utilizados para o óleo isolante (usualmente tratamento termovácuo) apresentam uma eficiência muito menor em relação ao papel [Nunes Jr., 2003].

A Figura 1 apresenta detalhes do sistema isolante em um transformador.

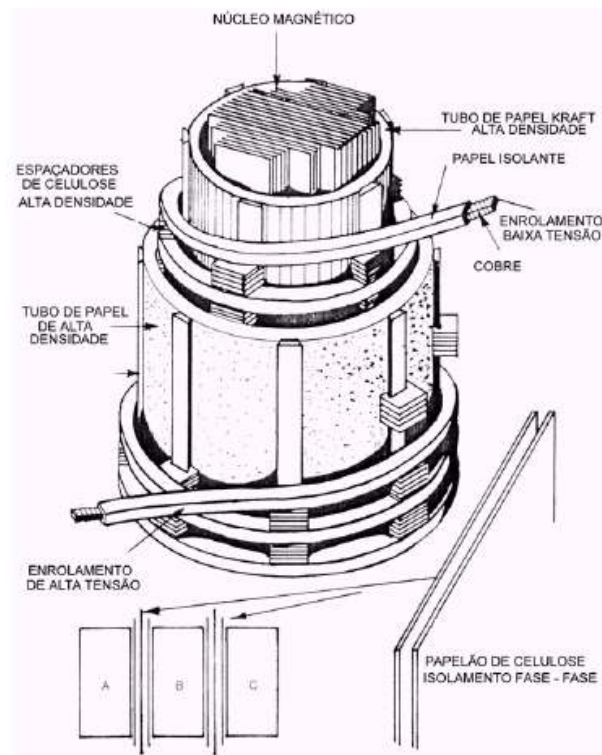


Figura 1 - Detalhe do núcleo de um transformador de potência [Myers, 1982].

Isolamento Sólido

O papel Kraft é utilizado na forma de finas camadas envolvendo os enrolamentos ou na forma de espaçadores e tubos de alta densidade para promover o isolamento elétrico entre níveis de tensão e entre fases. Dependendo da tensão, da solicitação térmica ou mecânica, característica de cada tipo de equipamento ou de suas partes, pode-se também ser utilizado papel impregnado com óleo ou com resina; materiais cerâmicos ou poliméricos; madeira laminada e vernizes compatíveis com o óleo [Milash, 1984; Karsai, 1987].

Mesmo sendo o papel Kraft o mais utilizado no isolamento elétrico de transformadores de potência, quando se deseja resistência a altas temperaturas, emprega-se papel termoestabilizado, que é um papel cuja celulose sofre um tratamento térmico especial [D’Almeida, 1994]. O Papel Nomex (poliamida) também pode ser utilizado como espaçador, enchimento de bobinas, isolamento de terminais e outras aplicações suportando temperaturas da ordem de 180 °C a 200 °C [Karsai, 1987; Du Pont, 2002].

O isolamento sólido mais utilizado é, portanto, um papel formado por longas fibras cujos principais constituintes são as moléculas da celulose e a hemicelulose, embora ainda encontremos em pequenas quantidades a lignina. As ligninas são polímeros aromáticos complexos e as hemiceluloses são polissacarídeos ligados à celulose através de ligações de hidrogênio [Shroff, 1985; Ceac, 1990; Rodrigues de Sá, 1997; Piazza, 2001].

A celulose pode ser definida como sendo um polímero, constituído de longas cadeias formadas por moléculas de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β -1,4, mas também, por pontes de hidrogênio (entre o grupo hidroxila do C6 de uma unidade de glicose e o grupo hidroxila do C2 do resíduo da glicose anterior (Figura 2). Estas cadeias associam-se, lado a lado, através de pontes de hidrogênio e interações de Van der Waals, formando microfibrilas que se associam, por sua vez, em feixes [Ceac, 1990; Rodrigues de Sá, 1997; Piazza, 2001].

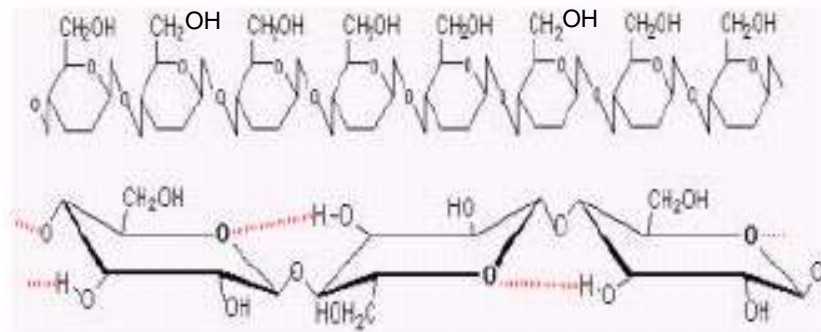


Figura 2 – Representação estrutural da celulose [Ceac, 1990; Sá, 1997; Piazza, 2001].

O comprimento médio das moléculas de celulose é determinado em termos de grau de polimerização (GP), o qual exprime a média do número de anéis de glicose por molécula de celulose, situando-se na faixa de 1000-1400. Este valor de GP é medido utilizando-se o método viscosimétrico [Shroff, 1985; Ceac, 1990; Rodrigues de Sá, 1997; Piazza, 2001; Galeano, 2003].

A madeira é constituída principalmente de fibras celulósicas aderidas umas às outras através da lignina. Para separar estas fibras, durante a fabricação do papel, a celulose é quimicamente tratada para reduzir ou remover a lignina e as pentoses (hemiceluloses) a ela associadas, convertendo a madeira em polpa [Pablo, 1997; celuloseonline 228, 2004].

Para a obtenção da polpa, existem três processos:

- Processo Mecânico – gera a polpa termomecânica (por prensagem da madeira presença de água e vapor d’água) e polpa termoquímico-mecânica (quando envolve o tratamento com

reagentes químicos para a separação entre as fibras celulósicas e a lignina). Polpas mecânicas podem ser usadas, por exemplo, para a fabricação de papel jornal.

- Processo Químico – gera a polpa química (normalmente chamado de processo "KRAFT", do alemão: "forte"). Neste processo, os cavacos de madeira são processados em digestores por aquecimento na presença de substâncias químicas à alta pressão. A polpa química gera um papel muito resistente que podem ser usado, por exemplo, na fabricação de bolsas de supermercado.

- Processo por Reciclagem – gera a polpa reciclada por trituração da mistura de aparas de papel e água, em "pulpers" (grandes liquidificadores). A polpa reciclada é usada freqüentemente na fabricação de papel cartão, papel jornal como também outros tipos de papel para uso industrial e residencial como: papel higiênico, toalhas, lenços e guardanapos [celuloseonline 228, 2004].

Na fabricação de papel isolante é utilizado o processo Kraft, no qual a madeira é tratada com uma mistura de hidróxido de sódio e sulfato de sódio. Depois do tratamento a composição química do papel é de cerca de 89% de celulose, 7 a 8% de pentoses e 3 a 4% de lignina [Pablo, 1997].

O papel chamado termoestabilizado passa por um processo de estabilização térmica. O processo de termoestabilização do papel pode envolver tanto reações de cianoetilação ou acetilação, como a adição de produtos químicos estabilizantes, tipo uréia, melamina, dicianodiamina e outros. No primeiro processo, a celulose é quimicamente modificada pela substituição de alguns grupos hidroxila por grupos funcionais mais estáveis. No segundo processo, a adição de produtos químicos estabilizadores reprime a tendência autocatalizadora do processo de envelhecimento, por uma reação química com os produtos de envelhecimento, durante o qual os aditivos são consumidos [D'Almeida, 1994].

O papel 'Kraft' impregnado com óleo isolante, limpo e seco, é um dos melhores sistemas de isolamento conhecidos pelos fabricantes de transformadores, sendo empregado para dar rigidez mecânica e elétrica [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000; Nunes Jr., 2003]. Além do óleo isolante, outros isolantes podem ser empregados.

Os papéis impregnados com vernizes, óleos, resinas e etc, conseguem vários resultados:

- a) materiais de impregnação fecham os poros do papel e tendem a eliminar a umidade;
- b) aumenta-se a rigidez dielétrica;
- c) a maior parte dos materiais impregnados contribui para formar superfícies envernizadas;
- d) geralmente os materiais de impregnação aumentam a resistência ao calor do material base;
- e) em alguns casos, o fechamento dos poros reduz a tendência de contração;
- f) os materiais de impregnação tendem a aumentar a condutividade térmica do papel.

A impregnação pode ser realizada com óleo fluido, similar aos dos transformadores, ou com óleo espesso, constituído por uma mistura de 75% de óleo mineral e 25% de colofonia, uma resina natural.

O papel baquelizado, chamado também de papel duro, é um dos materiais isolantes mais empregados na técnica de alta tensão. É obtido a partir do papel poroso ou do papel sedoso,

intimamente impregnados com verniz de baquelite, em temperatura e pressão elevadas (140 °C e 150 kg/cm²), obtendo-se o material final em forma de placas. O papel poroso possui melhores propriedades elétricas ao passo que o papel sedoso possui maior resistência mecânica.

Há alguns anos, o papel impregnado com óleos minerais ou com resinas era o único dielétrico empregado nos cabos subterrâneos tanto de alta como de baixa tensão. Atualmente, e embora tenham aparecido novos materiais isolantes, o papel impregnado é ainda mais utilizado que outros nessa aplicação específica [Ceac, 1990; Rodrigues de Sá, 1997; Piazza, 2001].

Isolamento Líquido

O óleo mineral isolante (OMI), é utilizado devido às suas propriedades dielétricas e refrigerantes (baixa viscosidade) e, quando novo é transparente e apresenta coloração amarelo pálida [Brastrafo/lab, 2003].

O OMI é um derivado do petróleo, sendo uma mistura constituída basicamente por hidrocarbonetos e, em pequenas quantidades, por compostos que apresentam nitrogênio, enxofre e oxigênio em sua estrutura. Para aplicações em equipamentos elétricos são empregados OMI's que têm bases parafínicas e naftênicas, obtidos através da destilação do petróleo (fração de 300 a 400 °C) sendo estes processados através de uma rigorosa purificação [Clark, 1962; Lipstein, 1970; Wilson, 1980; Martins de Souza, 2003; Santos Jr., 2003].

Os hidrocarbonetos, os quais constituem a maior parte do óleo, podem ser divididos em três grupos:

i) hidrocarbonetos parafínicos: compostos por hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta, linear ou ramificada;

ii) hidrocarbonetos naftênicos: compostos por hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada contendo de um a seis anéis, sendo que estes podem possuir uma ou mais cadeias laterais lineares ou ramificadas;

iii) hidrocarbonetos aromáticos: compostos por hidrocarbonetos contendo um ou mais anéis aromáticos, podendo ou não apresentar cadeias laterais [Lipstein, 1970].

Estes óleos devem ser altamente estáveis, ter baixa viscosidade, pois, além de sua função dielétrica de impregnação, devem também transmitir o calor. Este é um dos problemas típicos do transformador, onde o óleo transfere para as paredes do tanque, o calor gerado nos enrolamentos. O ponto de chama varia de 130 a 145 °C. Ao lado do fator de perdas, também a rigidez dielétrica ou a tensão de ruptura, são fatores importantes [Martins de Souza, 2003].

Os hidrocarbonetos que constituem o óleo isolante são pouco ativos quimicamente. Isto se faz necessário para que o óleo não ataque os demais materiais dos equipamentos eletromecânicos que entram em contato com o mesmo. Como, entretanto, os hidrocarbonetos saturados apresentam pouca resistência à degradação em presença de oxigênio e calor, uma parcela de hidrocarbonetos não saturados, da família dos aromáticos, é também constituinte do óleo isolante, conferindo-lhe maior estabilidade, ou seja, maior vida útil e melhor desempenho nos

equipamentos [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000; Nunes Jr., 2003].

O óleo possui também compostos orgânicos de enxofre termicamente estáveis que são inibidores naturais do processo de oxidação e, conseqüentemente, do envelhecimento.

O emprego de óleos minerais isolantes está concentrado nos transformadores, cabos, capacitores e chaves a óleo [Santos Jr., 2003].

A função do óleo mineral isolante em um transformador é propiciar isolamento elétrico entre as diversas partes do circuito e permitir a transferência de calor (refrigeração) entre suas partes componentes (bobinas e do núcleo). Como isolante elétrico deverá substituir o ar entre as partes ativas, preenchendo todos os espaços vazios e oferecer alta rigidez dielétrica e baixa condutividade [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000; Silva Souza et al., 2001].

Mecanismos de Envelhecimento do Sistema Isolante de Transformadores

O óleo mineral isolante, usado nos equipamentos elétricos como transformadores, e outros já citados, em serviço, está continuamente deteriorando-se, sofrendo um processo de envelhecimento, devido às reações de oxidação, que podem ser aceleradas pela presença de compostos metálicos (materiais presentes na construção, como cobre e outros, sendo que estes agem como catalisadores), oxigênio, alto teor de água e calor excessivo que conduzem à formação de produtos de oxidação [Lipstein, 1970; Martins de Souza, 2003; Ribeiro Jr., 2003].

Como conseqüência, há deterioração das propriedades isolantes do óleo e os seus produtos promovem a aceleração do processo de degradação da celulose, podendo ocorrer mudanças de cor no óleo, formação de compostos ácidos e em um estágio mais avançado da oxidação, precipitação de borra. Tais alterações podem levar ao comprometimento do equipamento [Lipstein, 1970; Brastrafo/lab, 2003; Martins de Souza, 2003].

A presença de oxigênio atua como poderoso agente acelerador da degradação do óleo e/ou do papel. A atuação de um sistema de preservação do equipamento é importante para isolar a umidade e o oxigênio provenientes do ar atmosférico do sistema papel-óleo [Nunes Jr., 2003].

A temperatura de funcionamento do transformador está ligada diretamente à sua aplicação de carga, portanto é inerente ao equipamento [Galeano, 2003; Ribeiro Jr., 2003].

Normalmente o óleo deteriorado é aquele que apresenta produtos resultantes de sua oxidação, enquanto que o óleo contaminado é aquele que apresenta água e outras substâncias estranhas que não fazem parte de sua composição.

O processo de degradação do óleo mineral pode ser apresentado em três fases distintas. A fase inicial caracteriza-se pela formação de peróxidos quimicamente instáveis, os quais liberam oxigênio e formam os compostos oxi-celulósicos com o papel isolante. A fase intermediária caracteriza-se pela formação de gases e finalmente, na fase final, a formação de borra, que

geralmente consiste em uma substância resinosa resultante da polimerização a partir de ácidos e outros compostos [Silva, 2001].

O processo que rege a oxidação dos hidrocarbonetos é o mecanismo de peroxidação, mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Reação em cadeia da degradação do óleo mineral.

DESCRIÇÃO DA REAÇÃO	REAÇÃO
Formação de radical livre	$R-H \xrightarrow{O_2} R^*$
Formação de radical peróxido	$R^* + O_2 \longrightarrow R-O-O^*$
Formação de hidroperóxido	$R-O-O^* + R'-H \longrightarrow R-O-O-H + R'^*$
Transformação de hidroperóxido em radical peróxido	$ROOH + 1/2O_2 \longrightarrow ROO^* + ^*OH$

As quatro etapas mostradas na Tabela 1, constituem uma reação em cadeia. Estas possuem a característica de que sua velocidade é uma função exponencial do tempo, para uma dada temperatura. Após a formação dos hidroperóxidos, muitos produtos de oxidação são formados. Estes diferem de acordo com a espécie do hidroperóxido que lhe deu origem, conforme mostrado na Tabela 2.

Estes álcoois, aldeídos e cetonas, produtos intermediários da oxidação, na presença de oxigênio permitem a formação de ácidos carboxílicos [Lipstein, 1970].

O aumento da acidez do óleo com a sua deterioração, ataca os metais e principalmente os produtos orgânicos tais como o papel isolante usado na fabricação do transformador, contribuindo para a formação de radicais livres. A água formada contribui para manter a seqüência do processo de deterioração do óleo isolante [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000].

Tabela 2 - Produtos de oxidação em função do hidroperóxido de origem.

Formação de álcool e cetona a partir de hidroperóxido terciário	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OOH} \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} + \text{O}^* \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} + \text{R}-\text{OH} \end{array} $
Formação de cetona e ácido a partir de hidroperóxido secundário	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}-\text{OOH} \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} + \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} + \text{RH} \end{array} $
Formação de aldeído e ácido a partir de hidroperóxido primário	$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}_2-\text{OOH} \\ \nearrow \\ \searrow \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} + \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} + \text{H}_2 \end{array} $

Na etapa final ocorrem reações de polimerização, onde, várias moléculas reagem formando um composto de elevada massa molar que se deposita na forma de borra. Esta borra, insolúvel, higroscópica e de característica ácida, deposita-se sobre os enrolamentos do transformador, na forma de camadas, agindo como isolante térmico, prejudicando a transferência de calor do cobre para o óleo, elevando a temperatura do papel isolante e atacando-o quimicamente [Milash, 1984; Fernandes, 2003].

O envelhecimento da celulose depende das solicitações às quais ela está submetida. O processo é acelerado pelos efeitos combinados de temperatura, presença de água, oxigênio e produtos da oxidação do óleo isolante (ácidos, aldeídos), que produz um efeito de envelhecimento muito maior do que seria o resultante de cada um deles em etapas isoladas [Ceac, 1990; Sá, 1997; Piazza, 2001]. Os mecanismos predominantes que promovem sua deterioração em transformadores em operação são explicados a seguir [Shroff, 1985; Bogнар, 1990; Levy, 1994^a; Levy, 1994^b; Pablo, 1997]:

- (i) Envelhecimento térmico - Sob a ação do calor, a molécula da celulose passa por modificações nas suas ligações produzindo moléculas menores que a original. Os produtos de reação do envelhecimento térmico incluem: água (umidade), óxidos de carbono, hidrogênio, compostos furânicos e outros produtos;

- (ii) Envelhecimento oxidativo – Na presença de oxigênio as ligações que unem as cadeias poliméricas (ligações de hidrogênio) se tornam mais fracas. Os grupos hidroxila reagem, transformando-se em carbonilas (aldeídos e cetonas) e carboxilas (ácidos). O enfraquecimento das ligações glicosídicas pode levar à cisão da cadeia polimérica. No processo de oxidação são produzidos CO , CO_2 e H_2O , a qual contribui numa reação secundária de hidrólise;
- (iii) Envelhecimento hidrolítico - A água e os ácidos promovem ruptura da cadeia de celulose com redução do grau de polimerização e, conseqüente enfraquecimento das fibras, afetando as propriedades que dependem do comprimento da cadeia, acompanhado de desidratação e formação de compostos furânicos e outros produtos. [CTEEP, 2003], [Ceac, 1990; Rodrigues de Sá, 1997; Piazza, 2001; Galeano, 2003; Ribeiro Jr., 2003].

Estudos realizados na Europa e no Brasil, demonstraram que o G.P. do papel isolante, decresce continuamente, desde 1400-1000 até aproximadamente 100, no estado mais degradado. Embora neste estado de degradação o papel ainda mantenha suas propriedades isolantes, a confiabilidade deste fica sensivelmente reduzida. Em valores de GP inferiores a 150, o papel praticamente perde sua resistência mecânica, pois não suporta metade da tração suportado por um novo [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Ceac, 1990; Rodrigues de Sá, 1997; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000; Piazza, 2001].

Na Figura 3, são mostrados os principais produtos do envelhecimento do papel. A água e o dióxido de carbono são os produtos principais da degradação da celulose, seguidos dos compostos furânicos. Também são produzidos álcoois, ácidos e hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos.

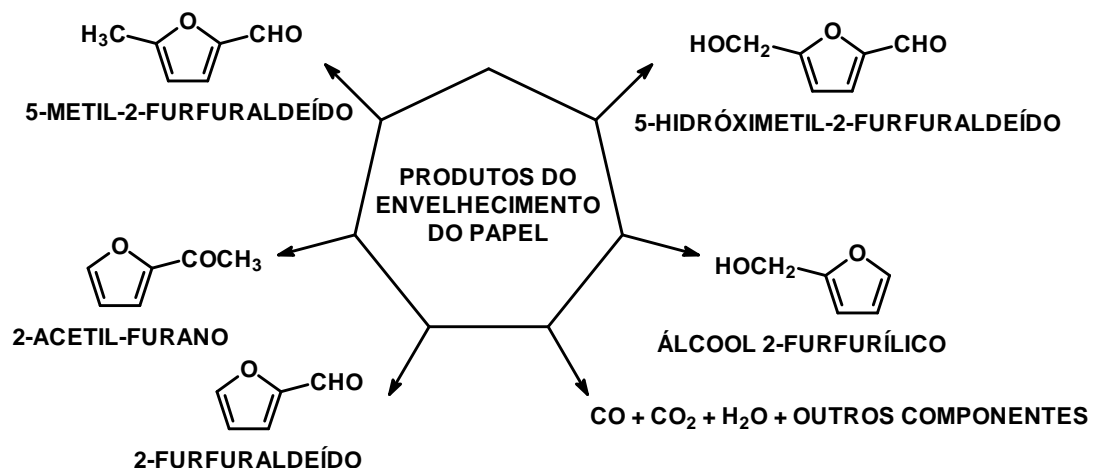


Figura 3 - Produtos da degradação do papel [Pablo, 1997].

Como em todo polímero, suas propriedades mecânicas e elétricas dependem do tamanho da molécula. A continuidade dos processos descritos anteriormente faz com que o papel isolante apresente diminuição de suas características mecânicas e elétricas, levando o transformador a falhar [Myers, 1982; Karsai, 1987].

Em uma análise inicial, podem ser identificadas 3 etapas distintas de envelhecimento, sendo:

- envelhecimento em fábrica, durante o processo de fabricação;
- envelhecimento durante estocagem;
- envelhecimento durante a operação do equipamento.

Normalmente dá-se maior importância à fase que ocorre durante a operação, por ser na realidade onde se manifestam as conseqüências desse envelhecimento. Todavia, verifica-se que uma parcela significativa de degradação do papel pode ocorrer nos estágios anteriores, caso não sejam tomados os cuidados necessários ao controle das variáveis responsáveis pela aceleração do envelhecimento, o que provocará uma redução considerável nas características mecânicas do papel [Ceac, 1990; Sá, 1997; Piazza, 2001].

Então, o controle da umidade do isolamento sólido contribui, sobremaneira, para: a minimização dos efeitos do oxigênio e da umidade sobre a degradação da celulose; a manutenção da rigidez dielétrica do óleo isolante e da tensão de ruptura do papel impregnado; a redução do envelhecimento precoce do papel, entre outros e, como conseqüência, para a obtenção de uma significativa extensão da vida útil dos equipamentos. Pode-se dizer que a vida útil de um transformador é a vida útil de seu isolamento sólido [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000; Nunes Jr., 2003].

Dentre as fontes de umidade no papel isolante destacam-se as seguintes:

- transporte inadequado, permitindo o contato com o ar, que comprometerá o isolamento a níveis que dependerão do tempo de exposição e condições atmosféricas;
- montagem e instalação de acessórios no campo, são fatores que em função do tempo de exposição e das condições atmosféricas contribuem para a penetração de umidade;
- o tipo de selagem do transformador, que influi em muito no teor de penetração de umidade no interior do equipamento.
- o envelhecimento do isolamento, causado pela degradação térmica da celulose, que tem como um dos produtos a formação de água. A menos que está água seja extraída, a mesma acelerará ainda mais a degradação do papel [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000; Nunes Jr., 2003].

Para a redução do envelhecimento do isolamento sólido, podem ser empregados os papéis termoestabilizados, que podem produzir os mesmos produtos de envelhecimento do papel Kraft comum, porém, mais lentamente considerando as mesmas condições. A termoestabilização promove um retardamento dos mecanismos de envelhecimento [D'Almeida, 1994].

Avaliação do Grau de Envelhecimento dos Isolamentos

A formação de ácidos, borra e água com a oxidação, aumenta a viscosidade do óleo, dificultando a circulação e aumentando o aquecimento pela má refrigeração.

A confiabilidade e vida útil dos transformadores, reguladores e outros equipamentos elétricos dependem em grande parte da conservação do óleo isolante [CPFL Energia, 2004].

Para estender a vida útil dos óleos minerais, inibidores de oxidação podem ser adicionados. O DBPC (di-terc-butil-paracresol) é um dos mais utilizados. Sua ação se dá pela sua reação com os radicais livres e peróxidos liberados durante a oxidação das moléculas dos hidrocarbonetos, formando radicais de DBPC e, posteriormente, dímeros de DBPC [Milash, 1984].

O acompanhamento e a manutenção da qualidade do óleo isolante são etapas essenciais para assegurar uma operação confiável dos transformadores de potência, o que está diretamente ligado ao sistema de preservação do óleo isolante [Galeano, 2003; Ribeiro Jr., 2003].

O início do envelhecimento do óleo é sempre caracterizado pelo aumento do coeficiente de acidez [Santos Jr., 2003]. Essas mudanças nas características devem ser acompanhadas por análises físico-químicas periódicas, que são fundamentais para prolongar a vida útil do equipamento elétrico, evitando com isso a interrupção do fornecimento de energia. Por meio de análises físico-químicas controla-se a qualidade do óleo e por métodos cromatográficos pode-se detectar a existência de gases que acarretam falha nos equipamentos [Souza, 2003].

O monitoramento dos níveis destas substâncias serve como parâmetro para a aplicação da manutenção preditiva / preventiva obtendo-se bons resultados [Galeano, 2003; Ribeiro Jr., 2003].

No uso de equipamentos contendo OMI, uma das providências de rotina é uma sistemática verificação da tensão de ruptura ou da rigidez dielétrica, face à constatação de um envelhecimento relativamente rápido. Os próprios sistemas de manutenção prevêm a retirada periódica de amostras de óleo, e a verificação de suas características isolantes. Dependendo do valor obtido, é necessário aplicar processos de purificação ou filtragem ou, em caso extremo, fazer a substituição do óleo. O período de verificação é, em geral, de dois a três anos.

A eliminação de impurezas é realizada, de modo mais simples, pelo filtro-prensa, que é formado de uma seqüência de papéis de filtro através dos quais o óleo impuro é passado, ficando nele retidas as partes sólidas. Para a mesma finalidade, pode-se usar também um sistema centrífugo, que separa partes líquidas das partes sólidas, pela diferença dos pesos específicos entre estas [Santos Jr., 2003].

A classificação de um óleo mineral isolante empregado em um transformador em operação é mostrada na Tabela 3 [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Pennwalt, 2000].

A análise de óleo é uma ferramenta imprescindível como subsídio para um planejamento adequado da manutenção preditiva e preventiva destes equipamentos.

Tabela 3 - Classificação de óleo mineral isolante [Myers, 1982; Biella, 1986; Terrim, 1988; Stulgys, 1998; Junior, 1999; Pennwalt, 2000].

Classe Do Óleo	Número de Neutralização (mg KOH/g)	Tensão Interfacial (dina/cm)	Cor	Efeitos no Transformador
Excelente	0,03 a 0,1	30 a 35	Claro	Resfriamento eficaz e preservação do isolamento
Bom	0,05 a 0,1	27 a 29	Amarelo	Componentes polares (borra) em solução (produtos da oxidação do óleo) causam queda da tensão interfacial.
Regular	0,11 a 0,15	24 a 27	Amarelo Brilhante	Ácidos graxos cobrem os enrolamentos. Borra em solução pronta para ocorrência inicial. Grande probabilidade de borra nos vazios da isolamento.
Ruim	0,16 a 0,4	18 a 24	Âmbar	Em quase 100 % dos transformadores nesta escala, a borra está depositada no núcleo e nas bobinas. A borra deposita-se, inicialmente nas áreas das aletas.
Muito Ruim	0,41 a 0,65	14 a 18	Marrom	A borra depositada continua a oxidar e endurecer. Acontece o encolhimento da isolamento. Há grande possibilidade de falha.
Extremamente Ruim	0,66 a 1,5	9 a 14	Marrom Escuro	A borra isola as aletas de refrigeração das bobinas, bloqueia as aberturas provocando elevação da temperatura.
Péssima	Acima de 1,5	6 a 9	Preto	Grandes quantidades de borra que exigirão drásticos processos de limpeza

A análise de óleo simples é composta pela análise físico-química e cromatográfica.

A análise de óleo completa é composta pela análise físico-química, cromatográfica, análise de 2-furfuraldeído e análise de porcentagem da umidade do isolamento sólido.

Os benefícios esperados são:

- Acompanhamento das condições operacionais do transformador;

- Permitir um acompanhamento do transformador propiciando um planejamento para a manutenção preventiva e preditiva determinando o ponto ótimo para a intervenção;
- Permitir determinar o tratamento mais eficaz aumentando a confiabilidade do transformador;
- Possibilitar planejar a substituição do transformador evitando situações emergenciais.

As análises realizadas no óleo são:

- Análise Físico- Química

Determina a condição e o estado de envelhecimento do óleo mineral isolante. Valores fora dos limites pré-estabelecidos indicam deficiência da capacidade de isolamento e refrigeração e a necessidade de tratamento termo-vácuo, substituição ou regeneração do óleo mineral.

- Análise Cromatográfica

Determina a concentração dos gases dissolvidos no óleo mineral isolante. A relação e a concentração dos gases possibilitam a identificação de ocorrência de defeito interno no transformador.

- Análise de 2-Furfuraldeído

O 2-furfuraldeído (2-FAL) é considerado como o principal composto formado na decomposição do papel isolante. Desta forma, monitorar sua concentração no OMI pode oferecer informações importantes a respeito das condições do papel do isolamento sólido do transformador. Esta análise determina o estágio de envelhecimento do papel isolante, através da análise de derivados furânicos da celulose dissolvidos no óleo mineral isolante. Este ensaio é empregado para determinar a concentração de 2-FAL em óleo mineral isolante pelo método espectrofotométrico. O teor de 2-FAL serve de base para a estimativa do grau de polimerização do papel isolante do transformador, isto é, pode-se, a princípio, prever quando seria o fim de vida útil do papel isolante do transformador sem que haja a necessidade de amostrar uma porção deste papel isolante, o que só seria possível fazer com o transformador desenergizado. Neste aspecto, este método apresenta uma vantagem em relação ao da determinação do grau de polimerização diretamente no papel. Possibilita o planejamento da substituição do transformador com base em informações técnicas de envelhecimento e não de idade cronológica do equipamento.

- Análise de Porcentagem da Umidade do Isolamento Sólido

Determina, através da medição do teor de água no óleo mineral isolante e da temperatura de funcionamento do transformador, a porcentagem de água no isolamento celulósico (papel). Os valores são definidos na Norma ABNT NBR 5416 e é um dos parâmetros que deve ser considerado para a utilização da potência total do transformador e também para a definição do processo de tratamento mais eficaz [CPFL Energia, 2004].

As formas de envelhecimento do papel reduzem o comprimento das moléculas de celulose, geram umidade e produtos de degradação. É com a determinação destes três parâmetros que se procura avaliar o estado do papel em sistemas isolantes papel-óleo mineral [ABNT NBR 8148, 1983].

O grau de polimerização (redução do comprimento das cadeias de celulose), a determinação de compostos furânicos (produtos da degradação) e o método URSI (umidade) são alguns dos métodos físico-químicos de avaliação do estado do papel isolante e são discutidos brevemente a seguir:

- Grau de Polimerização (GP)

O método utilizado para se determinar o GP é o da medida da viscosidade específica de uma solução de papel em etilenodiamina cúprica. A partir destas medidas, a viscosidade intrínseca da solução é deduzida e desta, o grau de polimerização é calculado. O valor do GP está na faixa de 1000 a 1400 para o papel novo, caindo com o tempo de envelhecimento para valores de 250 a 400 que representam uma perda de aproximadamente a metade da resistência mecânica inicial;

- Determinação de Compostos Furânicos

Os compostos furânicos são gerados a partir de materiais celulósicos. A determinação da concentração do 2-furfuraldeído pode ser utilizada como indicativo do envelhecimento do papel isolante. A determinação pode ser realizada por técnica espectrofotométrica ou cromatografia líquida de alta resolução. Os níveis considerados normais do teor de compostos furânicos citados na literatura são ainda motivo de controvérsia. Porém, tem sido observado que a diminuição da resistência mecânica está relacionada ao aumento do teor de 2-FAL e à diminuição do GP, tanto em laboratório quanto em transformadores em serviço;

- Umidade Relativa da Superfície Isolante (URSI)

No caso da URSI, consegue-se determinar a umidade da superfície do isolamento sólido através da correlação existente entre esta e o ponto de orvalho de um gás altamente higroscópico, normalmente nitrogênio, que é inserido no transformador. A técnica prevê a retirada do óleo do transformador; aplicação de vácuo em torno de 1 mmHg (1 Torr); pressurização com gás até a pressão 0,4 kgf/cm², mantida por 18 a 30 horas e determinação do ponto de orvalho, que pode ser realizada por vários métodos [ABNT NBR 8148, 1983, Darveniza, 1991].

Regeneração do Óleo Mineral Isolante

Para a regeneração do óleo mineral isolante, podem ser empregados vários processos diferentes.

O tratamento termo-vácuo é uma ação corretiva que se aplica quando o óleo mineral isolante apresenta elevado teor de água e/ou de partículas. Este tipo de tratamento resulta na elevação da rigidez dielétrica do OMI, uma vez que o teor dos contaminantes é reduzido a níveis adequados, e também resulta na redução de gases dissolvidos no óleo. A unidade de tratamento termo-vácuo é conectada ao transformador e o processo ocorre por circulação do volume de óleo por, pelo menos, seis vezes através desta unidade. Este processo permite que o transformador em que o óleo mineral isolante está sendo tratado permaneça energizado.

A regeneração de óleo isolante é uma ação corretiva que se aplica para a retirada de água e compostos ácidos do OMI envelhecido, até um nível aceitável. Este tipo de tratamento resulta na elevação da tensão interfacial recompondo, neste aspecto, as características de óleo novo para o óleo tratado (regenerado). A unidade de regeneração é conectada ao transformador e o óleo é bombeado, passando através de recipientes contendo argila filtrante, onde os produtos de oxidação ou contaminação do óleo ficam retidos. Usualmente é intercalado entre a saída da unidade de regeneração e o tanque de expansão do transformador uma unidade de tratamento termo-vácuo a fim de reduzir simultaneamente o teor de água, partículas e gases presentes no óleo envelhecido. Este processo permite que o transformador, cujo OMI está sendo tratado, permaneça energizado.

A substituição de óleo isolante é uma ação corretiva que se aplica quando o óleo mineral isolante apresenta baixa tensão interfacial e/ou elevado índice de acidez. Neste caso, o óleo mineral isolante envelhecido é substituído por OMI novo ou por OMI regenerado. Para isso, o transformador é desenergizado e o óleo mineral isolante envelhecido é bombeado para fora. O transformador é lavado internamente com parte do OMI novo ou regenerado que será utilizado, procede-se o enchimento do transformador com este óleo e, em seguida, pode-se voltar a energizar o transformador [Brastrafo/engcampo, 2003].

Os processos de remoção de umidade que são empregados para o óleo isolante (usualmente tratamento termovácuo) apresentam uma eficiência muito menor quando aplicados no papel. A causa desta baixa eficiência deve-se ao fato de que o papel isolante (além de ser cerca de 800 vezes mais higroscópico que o óleo isolante), quando submetido a este tipo de tratamento, transfere a umidade nele retida para uma atmosfera de alto vácuo, de forma extremamente lenta, principalmente porque esse procedimento é feito com a parte ativa na temperatura ambiente. Procedimentos realmente efetivos de remoção de umidade somente são possíveis através de um processo em fase vapor que combina temperatura, vácuo e vapor de solvente, mas essas condições não podem ser reproduzidas no campo [Nunes Jr., 2003].

A secagem de núcleo (Hot Oil Spray) é uma ação corretiva que se aplica quando o papel do isolamento sólido do transformador está contaminado com elevado teor de água. O transformador é desenergizado e o nível de óleo rebaixado. Utilizando uma bomba de vácuo, uma unidade termo-vácuo, e por circulação do óleo aquecido pelo sistema, reduz-se consideravelmente o teor de umidade do papel isolante. Essa operação é indicada para os casos onde o equipamento elétrico não pode ser deslocado para um reparo em fábrica [Brastrafo/engcampo, 2003].

Como visto, nenhum dos tratamentos citados retira os intermediários do processo de oxidação do óleo. Nos últimos anos, as empresas do Setor Elétrico têm investido no desenvolvimento de novos processos de regeneração do OMI, visando aumentar a eficiência do processo e a vida útil do óleo regenerado e, com isso, a redução dos custos de operação dos transformadores de potência, das mais variadas capacidades.

O volume de óleo a ser tratado é bastante elevado e, atualmente, o óleo envelhecido é encaminhado às empresas especializadas onde é regenerado em uma estação de tratamento que remove a água e compostos ácidos. Porém, os compostos carbonilados, principalmente, aldeídos, intermediários precursores de ácidos carboxílicos no processo de oxidação, permanecem no óleo regenerado reduzindo sua vida útil, comprometendo sua capacidade isolante e de transferência de calor.

Deste modo, a introdução de mais uma etapa no processo de regeneração do OMI envelhecido, com o intuito de extrair os compostos carbonilados do óleo, certamente contribuiria para o aumento da vida útil do OMI regenerado. Entretanto, para que esta etapa adicional possa oferecer vantagens operacionais e econômicas, alguns fatores devem ser considerados:

- o processo não deve apresentar um elevado custo de operação;
- o funcionamento em fluxo contínuo é desejável;
- o processo deve propiciar o tratamento do óleo em fase heterogênea, evitando a formação de sub-produtos estranhos ao sistema.

Neste sentido, a utilização de um polímero funcionalizado, insolúvel no óleo, contendo grupos funcionais, ligados covalentemente à matriz polimérica, que sejam capazes de reagir rápida e facilmente com os compostos carbonilados, se apresenta como uma estratégia bastante promissora.

Polímeros Funcionalizados

Os polímeros são utilizados na fabricação de plásticos, fibras, borrachas, filmes, adesivos para as mais variadas finalidades, em embalagens, estruturas e como isolantes elétricos [Rudin, 1982].

Do ponto de vista operacional, as principais técnicas de obtenção de macromoléculas sintéticas, via polimerização em cadeia (poliadição), envolvem principalmente processos em massa, solução, emulsão e suspensão.

As duas primeiras ocorrem em sistemas homogêneos, enquanto as últimas, em sistemas heterogêneos [Willians, 1971; Mano, 1985].

A técnica em suspensão é a mais utilizada na preparação de resinas, porque conduz à formação de produto polimérico esférico, cuja granulometria pode ser variada para atender a uma dada finalidade [Pitochelli, 1980].

A técnica de polimerização em massa emprega como solvente o próprio monômero, sem qualquer diluente. Além do monômero, é adicionado somente o iniciador da polimerização. Nos casos em que a iniciação é térmica ou por meio de radiações de baixa ou alta energia, tem-se apenas o monômero.

Em geral, a reação é fortemente exotérmica, e a viscosidade cresce rapidamente, tornando cada vez mais difícil a transferência de calor, havendo locais superaquecidos na massa reacional. É difícil o controle da temperatura e, portanto, da uniformidade das condições de reação, o que

causa variações na massa molecular, que apresenta larga curva de distribuição. A dificuldade da remoção dos vestígios de iniciador é uma das desvantagens dessa técnica. Permite a obtenção de peças moldadas diretamente a partir do monômero, sem pressão, com excelentes qualidades ópticas. Tem amplo emprego na fabricação industrial de poli(metacrilato de metila).

Na polimerização em solução, além do iniciador, usa-se um solvente dos monômeros, podendo ou não ser solvente dos polímeros formados. As vantagens são: facilidade de transferência de calor e, assim, homogeneidade de temperatura; obtenção do polímero, se desejado, em solução, e pronto para a utilização em composições de revestimento, etc. As desvantagens são: retardamento da reação pelo solvente; dificuldade de sua remoção do polímero, o que pode causar limitações de seu emprego industrial (bolhas, rachaduras). É uma técnica mais usada nas policondensações, embora também seja empregada em poliadições.

Quando o polímero formado é insolúvel no meio reacional, a polimerização em solução toma o nome de polimerização em lama ou polimerização com precipitação.

Na polimerização em emulsão, os monômeros se encontram emulsionados em um não-solvente, geralmente água, contendo o iniciador ao qual se adiciona um emulsificante. É um processo largamente usado para poliadições. O tamanho da partícula emulsionada varia entre 1 nm e 1 µm. Além do iniciador e do emulsificante, outros ingredientes podem ser adicionados, conforme o caso: tamponadores de pH, colóides protetores, reguladores de tensão superficial, reguladores de polimerização (modificadores), ativadores (agentes de redução), etc. Na polimerização em emulsão, a velocidade de reação é mais alta que no caso de polimerizações em massa ou em solução; os produtos formados tem massas molares relativamente altas; e os iniciadores utilizados são hidrossolúveis. Os radicais livres se formam na fase aquosa e migram para a fase dispersa, onde a reação tem lugar. Apresenta as vantagens de fácil controle de temperatura, e conseqüente maior homogeneidade de peso molecular, de conduzir a elevados pesos moleculares, de rápida e alta conversão e fácil agitação (pois não há aumento de viscosidade). Como desvantagens, ressalta-se a dificuldade de completa remoção de emulsificante, restringindo as aplicações do material.

Na polimerização em suspensão, o que realmente ocorre é a polimerização em massa, dentro de cada gotícula suspensa. O tamanho das partículas dispersas é superior a 1 µm, geralmente 1 a 10 µm ou mais, o que exige agitação mecânica vigorosa e contínua. O iniciador deve ser solúvel no monômero. Utiliza-se estabilizadores para evitar a coalescência das gotículas viscosas de monômero-polímero em suspensão. Tem as vantagens da polimerização em emulsão sem as suas desvantagens; a precipitação do polímero ao término do processo é simplesmente promovida pela interrupção da agitação, que permite a deposição das "pérolas" ou "contas" de polímero [Mano, 1985].

Até meados dos anos 60, o interesse despertado pelos polímeros sintéticos se restringia a suas aplicações como materiais. A partir desta época o interesse pela individualidade da molécula do polímero, ou seja, ele como molécula orgânica, ganhou grande impulso [Akelah, 1981].

Desde a metade dos anos 60, macromoléculas sintéticas vêm sendo crescentemente reconhecidas não só como materiais de interesse tecnológico mas também como espécies orgânicas, capazes de se comportarem como reagentes orgânicos, sendo suscetíveis, sob apropriadas condições, a todas as transformações químicas de espécies orgânicas de baixa massa molar [Merrifield, 1963; Santos, 1991].

A síntese de novos polímeros, o aprimoramento de novas técnicas instrumentais capazes de melhor caracterizá-los e o estudo mais detalhado do mecanismo das reações poliméricas, permitiram que as macromoléculas fossem vistas também, como espécies orgânicas capazes de se comportarem como moléculas simples e, portanto, estariam sujeitas a transformações químicas, sob condições apropriadas. Desde então, os polímeros funcionalizados têm encontrado grande aplicação como reagentes, catalisadores, trocadores de íons, fase estacionária para uso em cromatografia e outras [Akelah, 1981].

A partir da publicação dos resultados de Merrifield sobre a síntese de peptídios em fase sólida polímeros funcionalizados apropriados foram escolhidos para solucionar problemas sintéticos específicos, encontrando assim aplicação em síntese orgânica e áreas afins [Merrifield, 1963].

Eles têm sido empregados como reagentes estequiométricos, catalisadores, grupos protetores, carreadores de substratos, em química analítica, em troca iônica, na determinação de intermediários de reação, em cromatografia, em biologicamente e farmacologicamente ativos, na imobilização de enzimas e células, na aplicação de tintas e corantes, e na obtenção de produtos químicos usados na agricultura, entre muitas outras aplicações.

A aplicação de polímeros funcionalizados nas diversas áreas da Química Orgânica é um dos mais importantes aspectos recentemente desenvolvidos no campo da Química. [Merrifield, 1963; Santos, 1991].

Um polímero funcionalizado é uma macromolécula sintética à qual estão quimicamente ligados grupos funcionais. A macromolécula pode ser uma espécie linear capaz de formar uma solução molecular em um solvente adequado ou, alternativamente, uma espécie com ligações cruzadas, também chamada resina, que mesmo sendo solvatada por um solvente apropriado, permanece macroscopicamente insolúvel. Esse último caso tem sido mais difundido devido às vantagens práticas que resultam da insolubilidade da macromolécula [Merrifield, 1963; Akelah, 1981; Santos, 1991].

Dependendo do teor de ligações cruzadas existentes na resina esta pode ser classificada como gelular (baixo teor de ligações cruzadas) ou macroporosa, também denominada macrorreticulada, geralmente quando o teor de ligações cruzadas é superior a 8% [Santos, 1991].

A escolha do tipo de resina a ser utilizada depende da aplicação desejada, porém, quando o trabalho envolve o contato da resina com compostos orgânicos as resinas macrorreticuladas são mais utilizadas devido a algumas propriedades como: alta rigidez; elevada porosidade (grande e permanente volume de poro); retenção de forma e volume na ausência de solvente; suportar altas

pressões permanentes; fraturar com esforço repentino e possuir sítios reativos permanentemente na superfície interna da resina, entre outras propriedades.

Grupos funcionais ativos podem ser incorporados à cadeia de polímeros de várias maneiras:

- a) pela polimerização direta de monômeros contendo o grupo funcional desejado;
- b) pela modificação química do polímero pré-formado;
- c) por uma combinação de a e b.

Os diferentes métodos de preparação podem causar o aparecimento de diferentes distribuições de grupos funcionais.

Provavelmente a mais importante vantagem da utilização de um polímero funcionalizado como reagente ou catalisador é a simplificação da síntese do produto, ou no que diz respeito aos processos de separação ou isolamento. No caso de resinas poliméricas com ligações cruzadas, um procedimento de simples filtração pode ser usado para o isolamento e purificação do produto principal eliminando, assim, a necessidade de utilização de complexas técnicas de separação. Porém, diversas outras vantagens podem ser citadas com relação ao uso de polímeros funcionalizados:

- As resinas podem ser facilmente manuseadas e estocadas. No caso de resinas ácidas, embora contenham a mesma quantidade equivalente de um ácido mineral forte, as resinas podem ser manuseadas com segurança sem oferecer risco pessoal.

- Levando-se em conta sua vida útil, o custo de uma resina funcionalizada pode ser minimizado, uma vez que as resinas podem ser utilizadas um grande número de vezes.

- A estabilidade química, térmica e mecânica do suporte polimérico pode, muitas vezes, ser um fator limitante. Porém, no caso das resinas macrorreticuladas, as mesmas podem suportar temperaturas de até 150 °C, por um período de tempo prolongado.

Um reagente polimérico pode ser definido como uma entidade contendo reagentes orgânicos ligados a um suporte macrorreticular, usado em quantidades estequiométricas para promover a modificação química de um dado substrato (Figura 4).

Tais grupos podem estar ligados aos carreadores poliméricos por adsorção física ou por ligação química. Espécies fisicamente adsorvidas são geralmente insatisfatórias uma vez que, durante o uso, os componentes tendem à dissociação sendo, portanto, desapropriados para utilização em coluna ou aplicação cíclica. Porém, reagentes químicos covalentemente ligados à matriz polimérica podem ser usados com sucesso para estas finalidades gerando, ao final da reação, subprodutos que permanecem ligados ao polímero insolúvel, facilitando assim a separação do produto desejado da mistura reacional por simples filtração. Muitos dos subprodutos poliméricos obtidos após a reação podem ser regenerados para serem utilizados em novas reações [Merrifield, 1963; Santos, 1991].

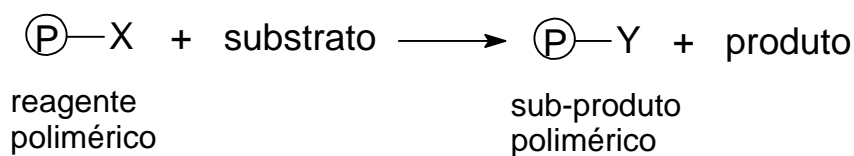


Figura 4 – Representação de uma reação química utilizando reagente polimérico [Merrifield, 1963; Santos, 1991].

Resina é uma substância amorfa ou uma mistura, de massa molecular intermediária ou alta, insolúvel em água, mas solúvel em alguns solventes orgânicos, e que, à temperatura ordinária, é sólida ou um líquido muito viscoso, que amolece gradualmente por aquecimento. Todas as resinas naturais são solúveis e fusíveis, e todos os polímeros sintéticos que obedecem às condições acima apontadas são também chamados de *resinas sintéticas* [Mano, 1985].

Uma resina, ou matriz polimérica, é constituída de longas cadeias poliméricas interligadas por monômeros que permitem a formação de estruturas tridimensionais e insolúveis.

Um exemplo muito conhecido de um polímero funcionalizado são as resinas trocadoras de íons, que podem ser obtidas pela incorporação de grupos funcionais ativos na matriz polimérica através:

- i) da polimerização e copolimerização dos monômeros já contendo os grupos funcionais desejados;
- ii) da introdução dos grupos funcionais na matriz polimérica previamente preparada (método mais empregado) [Albright, 1987].

Resinas trocadoras de íons são geralmente géis ou sólidos em forma esférica ou granular, os quais consistem de: cadeia polimérica tridimensional; grupos funcionais iônicos ligados à cadeia; contra-íons; um solvente.

Resinas fortemente ácidas podem ser utilizadas como trocadores de cátions e resinas fortemente básicas podem ser utilizadas como trocadores de ânions, que podem ser completamente ionizadas em todas as faixas de pH. São obtidas pela copolimerização de estireno e um agente formador de ligações cruzadas, geralmente divinilbenzeno, produzindo um copolímero tridimensional. Resinas fracamente ácidas podem ser obtidas pela copolimerização de ácido acrílico ou metacrílico com divinilbenzeno. Estes dois tipos de copolímeros tridimensionais incham na presença de solventes orgânicos e passam a não apresentar propriedades de troca iônica [Seader, 1998].

Resinas fortemente ácidas contêm o grupo funcional $-\text{SO}_3\text{H}$ ou $-\text{PO}_3\text{H}_2$ introduzidos nos anéis benzênicos através das reações de sulfonação e fosfonação, respectivamente, sendo a que a resina fosfonada é menos ácida. As resinas fracamente ácidas são derivadas do ácido acrílico ou metacrílico, contendo os grupos funcionais $-\text{CO}_2\text{H}$.

Resinas fortemente básicas contêm grupos amônio quaternários na cadeia, enquanto as fracas, contêm grupamentos amino terciários, secundários ou primários [Albright, 1987].

Por exemplo, se o poli(estireno-divinilbenzeno), PS-DVB, for sulfonado, uma resina catiônica é obtida e os grupos (-SO₃⁻) ficam permanentemente ligados a cadeia polimérica podendo esta ser carregada com carga negativa (pela perda de hidrogênio no grupo) e receber cátions ou trocar o hidrogênio por outros cátions. O hidrogênio pode ser trocado por equivalentes quantidades de outros cátions, como Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ (chamados contra-íons) para manter a neutralidade do polímero.

Atualmente, os trocadores de íons mais utilizados são polímeros orgânicos sintéticos na forma de resinas derivados do estireno, divinilbenzeno, ou ácido acrílico e metacrílico (Figura 5) [Seader, 1998].

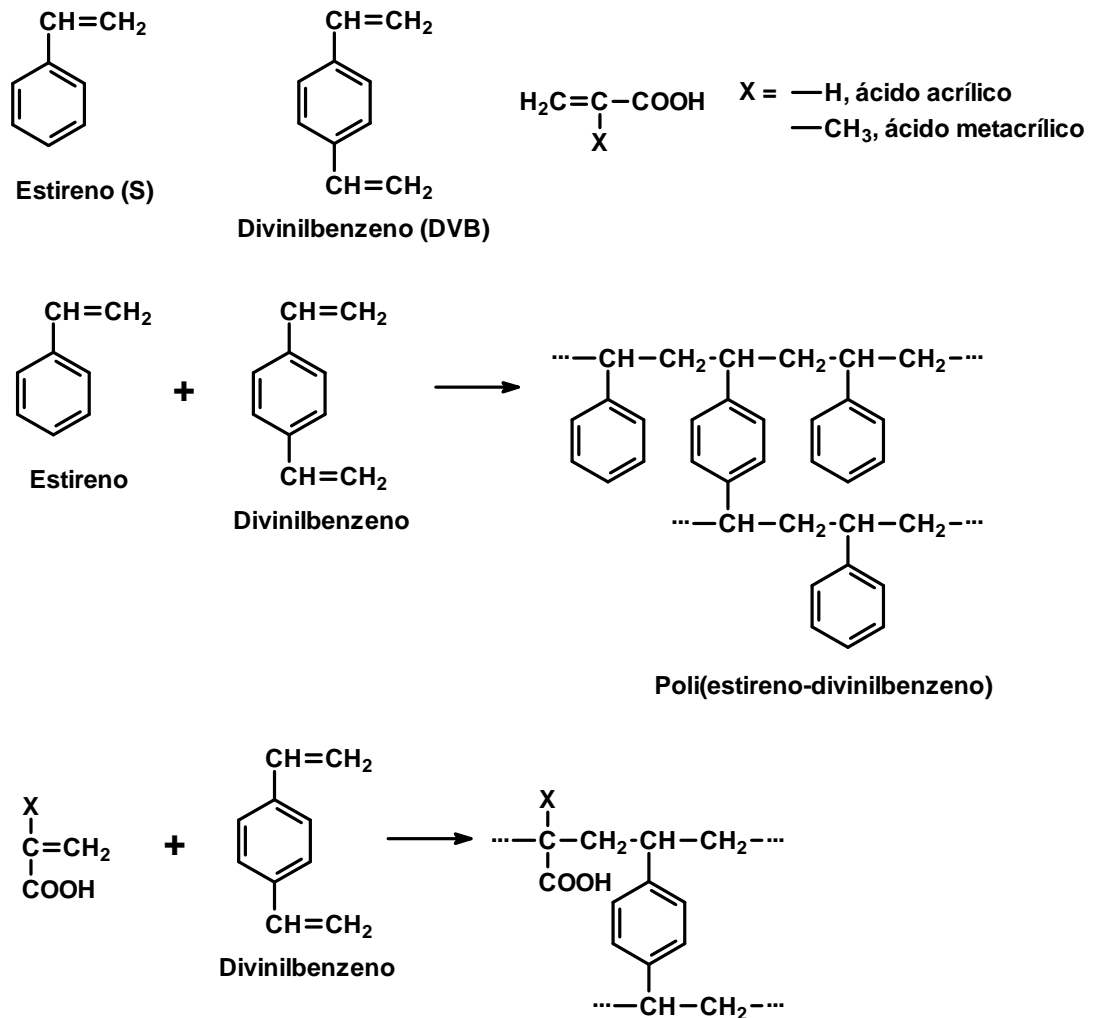


Figura 5 - Estruturas de resinas trocadoras de íons.

A maioria das resinas trocadoras de íons disponíveis comercialmente, tem suas matrizes à base de estireno, sendo o divinilbenzeno (DVB) o principal agente formador de ligações cruzadas. O uso do estireno se justifica, pois ele confere ao material as principais características necessárias à sua utilização como matriz que são:

i) obtenção de resinas comerciais, na forma de pequenas esferas, com ótimo grau de pureza, boa estabilidade mecânica e propriedades físicas definidas;

ii) matriz polimérica cuja estrutura alifática é inerte e, portanto, pouco suscetível à degradação;

iii) fácil funcionalização devido à elevada reatividade dos anéis aromáticos frente a reações de substituição eletrofílica.

O poliestireno é um plástico rígido, duro, incolor e transparente, semelhante ao vidro. A sua transparência é devido à baixa cristalinidade e ela permite a transmissão de 90% da luz visível. O material tem um som tipicamente metálico quando deixado cair sobre uma superfície dura. É um material bastante quebradiço e pode ser reforçado com borracha para aplicações mais severas. Apresenta excelente resistência ao ataque químico por ácidos fortes e álcalis. É pouco solúvel em hidrocarbonetos alifáticos e nos álcoois inferiores. É, no entanto, solúvel em ésteres, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois superiores e hidrocarbonetos clorados. São fáceis de trabalhar e os de elevada massa molecular são altamente resistentes ao calor.

Tabela 4 - Propriedades do Poliestireno.

Propriedades	
Massa Molecular	150.000 - 400.000
Densidade (ASTM D 792-50)	1,05 - 1,07
Índice de Fluidez g/10min (DIN 53735 / ASTM D1238G)	1 - 30
Índice de Refração (ASTM D 542-50)	1,59
Temperatura de Transição Vítreia (T _g) °C	100
Temperatura de Fusão (T _m) ° C	235
Temperatura de amolecimento ° C (BS 1493-1958)	85 - 95
Tensão de Ruptura N/mm ² (ASTM D 638-56T)	28 - 53
Elongação % (ASTM D 638-56T)	1 -2
Resistência ao Impacto (Izod) J (ASTM D 256-56)	0,25 - 2,5
Dureza Rockwell escala M (ASTM D 785-51)	65 - 80
Constante Dielétrica (BS 1493-1958)	2,45 - 2,70

Poliestireno é usado na fabricação de brinquedos, calçados, equipamentos para flutuação, como pranchas, tampas de garrafa, indústria farmacêutica (permite a impressão e é inquebrável), artigos domésticos, como cabides, pentes, escovas de dente, copo, jarras etc.. Por ser resistente ao calor, é usado na fabricação de embalagens, onde o material pode ser colocado a quente. Fabrica-se também espumas rígidas utilizadas em construção e refrigeração com isolamento contra o calor e o som, por exemplo, revestimento de forros, e em ar condicionados para isolamento contra choque. Suas excelentes propriedades elétricas (baixo fator de potência e elevada constante dielétrica) permitem a sua utilização na indústria elétrica e eletrônica (Tabela 4) [Deq, 2003].

Devido às diversas vantagens apresentadas do uso de poliestireno e principalmente de polímeros reticulados à base de poliestireno (principalmente resinas macrorreticuladas e gelulares), propôs-se a regeneração do óleo mineral isolante empregando-se um polímero funcionalizado à base de PS-DVB, na forma de uma resina macrorreticulada [Sherrington, 1998; Rohm and Haas, 2003].

Para isso, foi proposta a síntese do poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida ($P-SO_2NHNH_2$), devido à facilidade de reação entre compostos carbonilados e os grupamentos hidrazida pendentes na matriz polimérica [Lacombe, 1998, Harmer, 2001].

O grupo funcional sulfonilhidrazida não pode ser obtido por reação direta com os anéis aromáticos do PS, sendo necessária a obtenção do intermediário clorossulfonado. A resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada ($P-SO_2Cl$) pode ser obtida, por sua vez, a partir de uma resina de poli(estireno-divinilbenzeno) (PS-DVB) comercial.

A resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada, neste caso, é uma resina macrorreticulada, equivalente ao cloreto de tosila. A resina pode reagir prontamente com nucleófilos gerando uma variedade de polímeros funcionalizados com o grupo sulfonil, que podem ser usados como suportes poliméricos, reagentes e catalisadores em síntese orgânica. $P-SO_2Cl$ pode ser empregado em trocas iônicas onde são reagidos substratos solúveis para formar um polímero ativado intermediário, por exemplo um tosilato. Depois de purificado por lavagem, o polímero intermediário é submetido a uma segunda transformação que gera um produto novo da resina. Isto foi aplicado a síntese de aminas terciárias. Resinas sulfonadas que contêm aminas secundárias são usadas para produzir aminas terciárias. Na literatura são encontrados exemplos de utilização de $P-SO_2Cl$ para a obtenção de uma sucessão de álcoois e aminas [Caglioti; Rebek Jr., 1975; Green, 2001; Argotech-so2cl, 2003].

É um intermediário útil em síntese de outros polímeros funcionalizados, que pode ser preparado a partir de trocadores de íons sulfônicos disponíveis comercialmente pela ação de:

- ácido clorossulfônico [Emerson, Shea, 1978; Emerson, Grigorian, 1997];
- pentacloreto de fósforo em óxi-cloreto de fósforo [Bogoczek, 1986; Bogoczek, 1987; Emerson, Grigorian, 1997];
- cloreto de tionila e N,N-dimetilformamida (DMF) [Nakamura, 1955; Bosshard, 1959; Emerson, Grigorian, 1997; Huang, 1991, 1992, 1993].

O cloreto de tionila sozinho é descrito como um reagente fraco para o poliestireno sulfonado linear, [Nakamura, 1955; Emerson, Grigorian, 1997]. Porém, com catálise por DMF ou piridina, dá resultados razoáveis com resinas altamente macroporosas como Amberlyst-15 ($PS-DVB-SO_3H$) [Bosshard, 1959; Huang, 1991, 1992, 1993].

A resina poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida) ($P-SO_2NHNH_2$) é uma resina equivalente ao composto orgânico p-toluenosulfonilhidrazida e prontamente reage com aldeídos e cetonas. Esta é uma resina moderadamente carregada na qual todos os grupamentos funcionais sulfonilhidrazida exibem boa acessibilidade a reagentes carbonilados. Comparando-a com um

polímero benzilhidrazida nota-se que a resina P-SO₂NHNH₂ é um reagente superior para carbonilas e muito mais estável ao armazenamento. A remoção de compostos carbonilados, geralmente, requer um excesso de três vezes de P-SO₂NHNH₂. A adição de uma pequena quantidade de ácido acético (5 - 10%), para agir como catalisador, pode ser requerido para cetonas e pode dificultar a separação de aldeídos. Ácido acético também é requerido para isolar aldeídos em DMF. A remoção completa de aldeídos comuns acontece em 0,5 a 3 h e remoção de uma cetonas leva de 2 a 16 h. Foram requeridas temperaturas elevadas para cetonas. P-SO₂NHNH₂ também é potencialmente útil como um reativo polimérico. Hidrazonas de sulfonila, formaram-se através de condensação com carbonilas podendo ser utilizadas em transformações. A elevada acessibilidade dos grupos funcionais tosil hidrazida na P-SO₂NHNH₂ é garantida pela fidelidade sintética elevada [Gaviña, 1987; Chan, 2002; Argotech-NHNH₂, 2003].

O processo de regeneração do óleo mineral isolante pela resina poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida) (P-SO₂NHNH₂) é um processo de reação em fase heterogênea, que envolve a reação de um contaminante presente na fase líquida com os grupos funcionais presentes no sólido.

Em um reagente sólido, a reação ocorre entre a interface fluído-sólido, uma grande área interfacial pode ser essencial ou de grande ajuda para se obter uma taxa de reação significativa ou efetiva. Em muitos reagentes, esta área é obtida por uma estrutura porosa; o sólido possui uma grande quantidade de poros, e a superfície deste poros fornece a área necessária para uma elevada taxa de reação. A área obtida em alguns materiais porosos é surpreendentemente grande.

Em alguns casos o reagente sólido pode apresentar-se depositado sobre uma substância inerte chamada suporte. Este tipo de reagente sólido é chamado reagente sólido suportado.

A maioria dos reagentes sólidos não mantém a sua atividade por períodos de tempo indeterminado. Estes estão sujeitos à reação, onde o reagente é consumido, ou desativação, a qual se refere ao declínio da capacidade reacional com o tempo. A desativação pode ser ocasionada pelo envelhecimento do material ou pela deposição de substâncias estranhas em porções ativas da superfície, processo chamado envenenamento.

Para que uma reação ocorra em um reagente sólido poroso é necessário que os reagentes entrem em contato e venham a aderir na superfície em um processo de adsorção. A reação não ocorre sobre toda a superfície do sólido, mas, somente em certos pontos reativos chamados de centros ou sítios ativos.

Os processos que envolvem reações em reagentes sólidos porosos podem ser divididos em etapas individuais que são:

- 1) transferência de massa por difusão dos reagentes do seio do fluído para a superfície do reagente sólido poroso;
- 2) difusão dos reagentes através dos poros para a superfície interna do reagente sólido poroso;

- 3) adsorção do reagente na superfície do reagente sólido poroso;
- 4) reação química na superfície do reagente sólido poroso;
- 5) desorção dos produtos de reação da superfície do reagente sólido poroso;
- 6) difusão dos produtos de reação do interior do póro para a superfície externa do reagente sólido poroso;
- 7) transferência de massa dos produtos de reação da superfície externa do reagente sólido poroso para o seio do fluido [Fogler, 1986].

A difusividade efetiva no sólido é reduzida abaixo do valor que ela teria num fluido livre por duas razões. Primeiramente, a natureza tortuosa do percurso aumenta a distância que a molécula deve percorrer, para avançar uma certa distância no sólido. Em segundo lugar, restringe-se a área da secção reta [Bennett, 1978].

Estas características até agora descritas abrem a possibilidade deste tipo de material pouco solúvel poder ser utilizado no tratamento de óleo mineral isolante, uma vez que resinas macrorreticuladas são materiais pouco solúveis que podem ser funcionalizados com as mais variadas finalidades, podendo ser utilizadas em sistemas de fluxo ou sistemas cíclicos possibilitando sua aplicação na retirada de contaminantes durante o processo de regeneração do óleo mineral isolante.

O processo de reciclagem do óleo mineral isolante consiste na retirada dos compostos químicos produzidos durante sua utilização sem, com isso, introduzir novas substâncias que possam vir a alterar suas propriedades físico-químicas. Atualmente, o processo de regeneração, utilizado em escala comercial envolve apenas a retirada de compostos ácidos e água.

Dentre as diversas possibilidades, optou-se por desenvolver sistemas capazes de extrair do óleo mineral isolante, compostos carbonilados, principalmente aldeídos, que são intermediários no processo de oxidação do óleo, que ocorre naturalmente durante a utilização do óleo mineral isolante em transformadores de energia. Para isso, algumas condições básicas precisam ser respeitadas: a) a não geração de subprodutos de reação e b) a utilização de um reagente insolúvel no óleo.

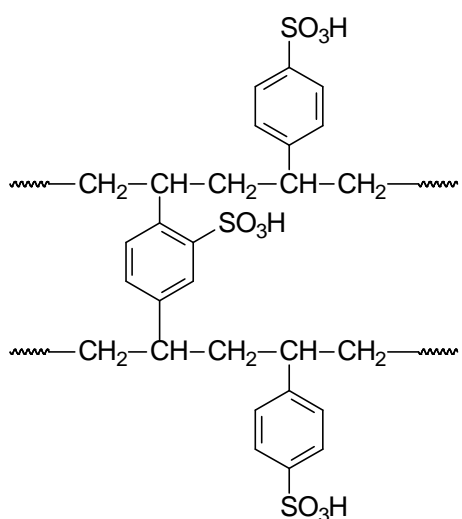
Partindo desta condição básica, optou-se por utilizar uma matriz polimérica insolúvel, contendo grupamentos funcionais capazes de reagir com os compostos carbonilados durante a passagem do óleo através de uma coluna contendo o reagente sólido, sem a geração de subprodutos de reação, condição na qual se enquadra um reagente polimérico contendo grupamentos hidrazina ligados a uma matriz polimérica insolúvel [Millar, 1963].

A reação entre grupamentos hidrazina e compostos carbonilados, como aldeídos e cetonas, é conhecida na literatura como uma reação eficiente na formação de hidrazonas que ocorre à temperatura ambiente gerando apenas água como produto secundário de reação. Esta reação é bastante utilizada na Química de Compostos Carbonilados por ser uma reação rápida, quantitativa e de fácil execução. A presença de água no óleo não representa um problema para o

processo de regeneração do mesmo uma vez que o processo que é utilizado atualmente inclui uma etapa de tratamento para a retirada de umidade do óleo.

Deste modo, foi proposta a utilização de resinas macrorreticuladas comerciais de estireno-divinilbenzeno (PS-DVB) e de estireno-divinilbenzeno sulfonada (PS-DVB-SO₃H) (Figuras 6 e 7), como produtos de partida, aos quais seriam ligados covalentemente grupamentos hidrazina, gerando reagentes do tipo sulfonilhidrazidas poliméricas.

Uma vez que este tipo de resina macrorreticulada comercial é encontrada na forma de pérolas de volume e porosidade fixos, estas características seriam mantidas nas sulfonilhidrazidas sintetizadas, permitindo a montagem de um sistema de fluxo contínuo até extração completa dos compostos carbonilados presentes no OMI envelhecido [ASTM 5837].



Poliestireno-divinilbenzeno sulfonada
(PS-DVB sulfonada)

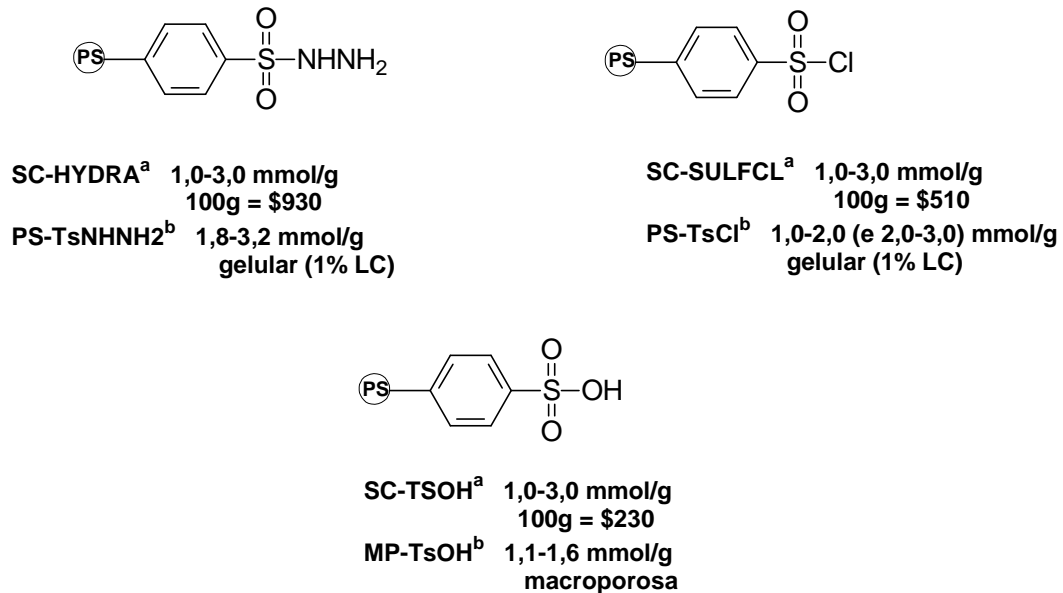
Figura 6 - Representação estrutural de uma resina reticulada, à base de estireno-divinilbenzeno sulfonada.

a.1) o OMI não promover o inchamento da resina e, com isso, minimizar a eficiência do processo;

a.2) o OMI promover o inchamento da resina provocando variação de volume do polímero funcionalizado, inviabilizando tecnicamente o processo de fluxo contínuo;

b) o baixo teor de grupos funcionais que apresentam, exigindo a utilização de uma elevada massa de resina;

c) o custo elevado, entre outros.



^a Huric Technologies [Huric]; ^b Argonaut [argotec]

Figura 9 - Algumas resinas disponíveis comercialmente.

Com a finalidade de aumentar o período de utilização da matriz polimérica e reduzir os custos de operação, buscou-se na literatura uma metodologia para a regeneração dos grupamentos sulfonilhidrazida da resina que haviam sido convertidos em sulfonilhidrazona. A grande dificuldade encontrada durante a pesquisa, foi a prioridade dada pelos autores à recuperação dos compostos carbonilados, e não aos grupamentos hidrazina, como descrito em [Caglioti, 1962; Millar, 1963; Gaviña, 1987; Lacombe, 1998; Green, 2001; Chan, 2002]. Porém, como era de nosso interesse a preservação dos grupamentos sulfonilhidrazida, foram testados experimentos que enfocavam a hidrazona como um grupo protetor para os grupamentos sulfonilhidrazida e, sua posterior desproteção, como exemplificado por Greene [Greene, 1991].

2) OBJETIVOS

- 1) Desenvolvimento de polímeros funcionalizados visando a extração de compostos carbonilados presentes em óleo mineral isolante (OMI).
- 2) Síntese e caracterização de polímeros funcionalizados, por modificação química de poliestireno reticulado, para a obtenção de grupamentos hidrazina ligados covalentemente à matriz polimérica.
- 3) Avaliação do desempenho dos produtos poliméricos sintetizados como seqüestrantes de compostos carbonilados, presentes em óleo mineral isolante, em escala de laboratório.
- 4) Utilização do material polimérico desenvolvido, em um sistema protótipo a ser empregado no processo de remoção de produtos de oxidação de óleo mineral isolante usado em transformadores de potência.
- 5) Desenvolvimento de um procedimento experimental de fácil execução, rápido e de baixo custo para a regeneração do polímero funcionalizado empregado na regeneração de OMI envelhecido.

2.1) OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Obter resinas de poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida ($P-SO_2NHNH_2$).
- 2) Testar matrizes de poli(estireno-divinilbenzeno) e poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonado comerciais, para a síntese do intermediário poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonado ($P-SO_2Cl$).
- 3) Estudar a influência da concentração de ácido clorossulfônico e 1,2-dicloroetano na obtenção de intermediário $P-SO_2Cl$.
- 4) Estudar a influência da razão molar ácido clorossulfônico : meros de estireno, na obtenção do intermediário $P-SO_2Cl$.
- 5) Desenvolver um procedimento experimental que proporcione um reduzido teor de finos e um máximo teor de grupos funcionais cloreto de sulfonila ligados à matriz polimérica, para a posterior conversão em sulfonilhidrazida.
- 6) Avaliar a eficiência da resina $P-SO_2NHNH_2$ na regeneração de OMI, por remoção de compostos carbonilados, utilizando OMI contaminado com 2-furfuraldeído e OMI envelhecido, em escala de laboratório e em escala piloto.
- 7) Estudar a aplicação de diversos métodos disponíveis na literatura, para a degradação de hidrazonas de molécula pequena, na regeneração da resina utilizada no tratamento de OMI envelhecido, visando a regeneração dos grupamentos sulfonilhidrazida ligados à matriz polimérica.

3) BENEFÍCIOS ESPERADOS

- Melhoria do desempenho de equipamentos do tipo transformador, sem a necessidade de parada da máquina;
- Redução do fluxo de produção de passivo ambiental do tipo rejeito da base petrolífera;
- Aumento da vida útil de óleos minerais isolantes regenerados;
- Manutenção preditiva controlada;
- Ampliação do tempo de utilização dos isolantes líquidos.

4) METODOLOGIA

A metodologia escolhida consistiu na introdução de grupamentos hidrazina em um polímero reticulado composto por estireno e divinilbenzeno (PS-DVB), através da formação do grupamento funcional sulfonilhidrazida. Este grupo funcional é obtido através da reação de cloreto de ácido sulfônico com hidrato de hidrazina.

Neste trabalho, a metodologia escolhida para a obtenção do cloreto de sulfonila polimérico derivado do PS-DVB, se baseou na reação de clorossulfonação de uma resina macrorreticulada comercial. Esta metodologia de modificação química do PS-DVB foi estudada utilizando-se, como produto de partida, dois tipos de resina distintos:

- uma resina de poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonada – Lewatit SPC 112 e,
- uma resina de poli(estireno-divinilbenzeno) – Amberlite XAD-16.

A metodologia escolhida para a síntese das sulfonilhidrazidas poliméricas, neste Trabalho, está representada na Figura 10.

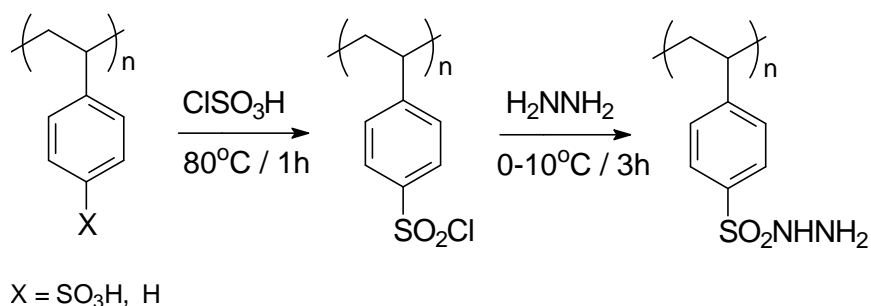


Figura 10 - Representação da metodologia para a obtenção de resinas funcionalizadas com o grupo sulfonilhidrazida.

A avaliação da eficiência das resinas P-SO₂NHNH₂ na regeneração de OMI foi realizada por bombeamento do óleo (OMI contaminado com 2-furfuraldeído e OMI envelhecido) fazendo-o passar através da resina contida em uma coluna de vidro, com velocidade de fluxo controlada. Esse processo promove a remoção dos compostos carbonilados presentes no OMI, por formação do derivado poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazona.

Para possibilitar a reutilização da resina e viabilizar o processo economicamente, foram estudadas diversas metodologias sintéticas que poderiam promover a regeneração dos grupamentos sulfonilhidrazida poliméricos, visando a obtenção de um teor de grupos funcionais comparável ao da resina P-SO₂NHNH₂ virgem.

5) PARTE EXPERIMENTAL

5.1) Reagentes e Solventes

Ácido clorossulfônico (VETEC), usado como recebido.

Hidrato de hidrazina em solução aquosa 25% (m/V) (VETEC), usado como recebido, sendo a concentração determinada por volumetria de oxirredução (iodometria).

Tetrahidrofurano (MERCK), seco e guardado sobre peneira molecular.

Diclorometano (VETEC), seco com cloreto de cálcio anidro (VETEC) seguido por pentóxido de fósforo (VETEC), purificado por destilação fracionada e guardado sobre peneira molecular.

Metanol (VETEC), seco com sulfato de magnésio anidro, destilado fracionadamente e guardado sobre peneira molecular.

1,2-dicloroetano (VETEC), seco com carbonato de potássio anidro seguido de pentóxido de fósforo, destilado fracionadamente e guardado sobre peneira molecular.

Anilina (REAGEN), bidestilada fracionadamente.

Tolueno (VETEC), seco com sulfato de magnésio anidro e destilado fracionadamente.

Acetonitrila grau cromatográfico (J.T. BAKER), usado como recebido.

Ácido acético glacial (VETEC).

Brometo de potássio (VETEC), seco em estufa a 120 °C por 2 horas.

2-Furfuraldeído (ALDRICH), usado como recebido.

Cloreto de p-toluenossulfonila (ALDRICH), usado como recebido.

Metaperiodato de sódio (VETEC).

Acetato de sódio (VETEC).

Sílica gel granulada, com indicador de umidade, previamente ativada em estufa.

Peneira molecular 4A, previamente ativada em estufa.

Solução aquosa de ácido clorídrico 3 mol/L.

Solução aquosa de sulfato de sódio 4 % (m/V).

Solução aquosa de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, padronizada por volumetria de oxirredução, usando dicromato de potássio como padrão primário.

Solução aquosa de hipoclorito de sódio 0,05 mol/L, padronizada por iodometria.

Solução aquosa de iodeto de potássio 10 % (m/V), recém-preparada.

Solução aquosa de amido 5 % (m/V), recém-preparada.

Solução aquosa de ácido acético 50 % (V/V).

Solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio.

Solução aquosa de ácido clorídrico 1,7 mol/L.

Resina LEWATIT SPC-112 (BAYER): resina macrorreticulada à base de estireno-divinilbenzeno sulfonado, contendo 12 % de ligações cruzadas; teor de grupos sulfônicos = 3,8 mmol/g de resina seca; tamanho de partícula: 20 - 40 mesh; tratada e seca até peso constante.

Resina AMBERLITE XAD-16 (FLUKA-Chemika): resina macrorreticulada à base de estireno-divinilbenzeno; tamanho de partícula: 20-40 mesh; tratada e seca até peso constante.

5.2) Equipamentos

Espectrômetro de Infravermelho marca BOMEM, modelo MB 100 (DQUI/UFPR).

Espectrômetro de Infravermelho marca BIO-RAD, modelo Excalibur FTS3500GX (DQUI/UFPR).

Espectrômetro de Ultravioleta-Visível, marca SHIMADZU, modelo UV-2401PC (DQUI/UFPR).

Espectrômetro de Ultravioleta-Visível, marca HEWELETT PACKARD HP Diode Array Spectrophotometer, modelo 8452A (DQUI/UFPR).

Equipamento de calorimetria de varredura diferencial e análise termogravimétrica, marca NETZSCH, modelo STA 409 (LACTEC).

Bomba peristáltica marca HORIZON, modelo 7570.

Bomba peristáltica marca MICRONAL, modelo B332II.

Cromatógrafo Líquido de Alta Resolução (HPLC) marca DIONEX, modelo GP 40 (LACTEC).

Agitador de tubos de ensaio, marca TECNAL, modelo TE-140 (LACTEC).

Centrifuga para tubos de ensaio, marca FANEM Excelsa II, modelo 206 MP (LACTEC).

Estufa à vácuo, marca TECNAL, modelo TE 395 (LABPOL/DQUI/UFPR).

Microscópio Eletrônico de Varredura Marca JEOL e modelo JSM-6360 LV (UFPR).

Metalizador marca BALZERS UNION, modelo FL 9496 SCD 030 (UFPR).

5.3) Obtenção da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Clorossulfonada (P-SO₂Cl)

5.3.1) A Partir do Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonado (P-SO₃H)

A resina Lewatit SPC-112, comercializada úmida, foi inicialmente seca e analisada para a determinação do teor de grupos sulfônicos.

Inicialmente, a resina comercial de poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonado (P-SO₃H), Lewatit SPC-112, foi submetida a um fracionamento granulométrico, por via úmida, de modo a obter um material com maior homogeneidade em termos de tamanho de partícula.

A resina foi pré-tratada com solução aquosa de ácido clorídrico para garantir que todos os grupamentos sulfônicos estivessem na forma ácida para a conversão em cloreto de sulfonila.

Diversas técnicas de secagem desta resina foram estudadas por Santos [Santos, 1991] demonstrando que a presença de umidade residual na resina é inevitável. Porém, o teor de umidade varia com o método de secagem empregado. O método utilizado neste Trabalho fornece um teor de umidade residual na faixa de 2 a 4% em peso.

A determinação do teor de grupamentos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) presentes na resina seca, denominado capacidade de troca iônica (CTI), foi realizada por retrotitulação utilizando soluções padronizadas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, de acordo com o procedimento descrito na literatura [Santos, 1991].

Para efetuar a secagem da resina P- SO_3H , foram transferidos 20,0 g da resina úmida para uma coluna de vidro (diâmetro = 2,5 cm, altura = 30 cm) provida de placa de vidro sinterizado (porosidade 3) e contendo torneira de teflon. A resina foi eluída por três vezes com 50,0 mL de metanol seco, com um fluxo de 2 mL por minuto. Terminada a eluição, a resina foi transferida para uma cápsula de porcelana e levada a estufa a vácuo, a 60°C até peso constante.

Para a determinação do teor de grupamentos sulfônicos da resina, uma amostra de 0,2 g ($\pm 0,1$ mg) foi deixada reagir com 20,00 mL de uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol/L, em frasco tampado, por 2 horas, em temperatura ambiente. O excesso de solução alcalina foi titulada com solução padronizada de ácido clorídrico 0,1 mol/L. A análise foi repetida até a constatação da reprodutibilidade dos resultados.

As cinco gramas da resina Lewatit SPC-112 seca foram acrescidos de 15,0 mL de ácido clorossulfônico (proporção molar ácido clorossulfônico:anéis aromáticos = 4:1). O sistema reacional foi imerso em banho de óleo pré-estabilizado a 100 °C e a temperatura do meio reacional foi monitorada para que a reação ocorresse em torno de 80 °C. Após 1 hora de reação o meio reacional foi deixado atingir a temperatura ambiente e o sistema foi filtrado em funil de vidro sinterizado, à pressão reduzida.

O produto de reação foi lavado por duas vezes com 20 mL de DCM seguida de duas lavagens com 20 mL de uma mistura DCM: THF 4:1 (V/V), 20 mL de DCM:THF 3:2 (V/V), 20 mL de THF e 20 mL de DCM.

A resina clorossulfonada foi seca à pressão reduzida, em temperatura ambiente, até peso constante, seguida de secagem em pistola de Abderhalden, na presença de pentóxido de fósforo e à pressão reduzida, em temperatura ambiente, até massa constante.

5.3.2) A Partir do Poli(Estireno-Divinilbenzeno) (PS-DVB)

A resina Amberlite XAD-16, comercializada úmida, foi inicialmente seca seguindo o mesmo procedimento experimental descrito para a secagem da resina Lewatit SPC-112.

A resina Amberlite XAD-16, comercializada úmida, foi previamente seca pela eluição com metanol seco (velocidade de fluxo = 4 mL/min) e seca em estufa à vácuo (80 mmHg), a 70°C, até peso constante.

5.3.2.1) Na Ausência de Solvente

5,0 g de resina comercial de PS-DVB, Amberlite XAD-16, seca (48,0 mmol de anéis aromáticos) foram acrescidos de ácido clorossulfônico (ACS), seguindo as proporções

apresentadas na Tabela 5, e o mesmo procedimento experimental descrito para a resina Lewatit SPC-112 foi realizado.

Tabela 5 – Condições de síntese da resina P-SO₂Cl na ausência de solvente.

Síntese	m _{res} (g)	V _{ACS} (mL)	ACS:UR ^a (molar)
1	5,0	15,0	4:1
2	5,0	30,0	8:1

a) ACS:UR = proporção molar entre o ácido clorossulfônico e os anéis aromáticos presentes na massa de polímero utilizada; UR = unidade repetitiva.

5.3.2.2) Na Presença de Solvente

Resina Amberlite XAD-16, tratada e seca, foi adicionada a uma mistura de ácido clorossulfônico e 1,2-dicloroetano (DCE) 1:1 (V/V), conforme a Tabela 6.

Tabela 6 – Condições de síntese da resina P-SO₂Cl na presença de solvente (DCE).

Síntese	m _{XAD-16} (g)	V _{ACS} (mL)	V _{DCE} (mL)	ACS:UR (molar)
1	4,7800	7,5	22,5	2:1
2	5,0185	7,5	15,0	2:1
3	5,0100	11,5	23,0	3:1
4	4,8300	11,5	11,5	3:1
5	2,5000	7,5	7,5	4:1
6	4,9695	11,5	11,5	3:1
7	4,6600	15,0	15,0	4:1
8	5,0000	15,0	15,0	4:1
9	10,1100	30,0	30,0	4:1
10	20,4200	60,0	60,0	4:1
11	20,0300	60,0	60,0	4:1

Um condensador de refluxo e um termômetro foram acoplados ao balão tritubulado contendo a mistura reacional e o sistema foi imerso em banho de óleo pré-estabilizado a 100 °C. A reação se processou sob refluxo e, em seguida, o mesmo procedimento experimental descrito para a resina Lewatit SPC-112 foi realizado para a purificação da resina funcionalizada.

5.4) Obtenção da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonilhidrazida (P-SO₂NHNH₂)

O mesmo procedimento foi realizado para todas as resinas clorossulfonadas obtidas através dos três métodos distintos, descritos anteriormente.

Em um balão de fundo redondo foram colocados 24,0 mL de solução aquosa gelada (0-2°C) de hidrato de hidrazina 20 % m/V (0,15 mol de hidrazina) para cada 5,0 g de resina clorossulfonada (27 mmol a 48 mmol de anéis aromáticos). A resina foi adicionada lentamente sobre a solução aquosa de hidrato de hidrazina sob agitação magnética branda. O meio reacional foi mantido entre 0° e 5°C durante 3 horas.

Ao final da reação, o meio reacional foi transferido, utilizando água destilada, para funil de vidro sinterizado, lavado e filtrado à pressão reduzida. A resina foi eluída com 50,0 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 3 mol/L (velocidade de fluxo = 2 mL/min) e em seguida, a resina foi lavada com água destilada até pH superior a 5, eluída com 250 mL de solução aquosa de sulfato de sódio 4 % (m/V) (velocidade de fluxo = 2 mL/min) e novamente lavada com água destilada. O produto foi então inicialmente seco, à pressão reduzida, em dessecador contendo sílica gel, até peso aproximadamente constante, e em seguida transferido para uma pistola de Abderhalden, na presença de pentóxido de fósforo e à pressão reduzida, em temperatura ambiente, seca até peso constante.

5.5) Determinação do Teor de Grupos Funcionais Sulfonilhidrazida na Resina P-SO₂NHNH₂

A 100 mg de resina ($\pm 0,1$ mg), foram acrescidos 20,00 mL de solução aquosa padronizada de hipoclorito de sódio 0,05 mol/L e o frasco foi tampado e mantido em temperatura ambiente, ao abrigo da luz, durante 18 horas. Um ensaio em branco foi iniciado mantendo, nas mesmas condições da amostra, um frasco contendo 20,00 mL da mesma solução de hipoclorito de sódio.

Iniciando pelo ensaio em branco, uma alíquota de 5,00 mL da solução foi transferida para um erlenmeyer contendo 20,0 mL de ácido acético glacial, 25,0 mL de água destilada e 10,00 mL de solução de iodeto de potássio a 10 % (m/V), recém-preparada. O iodo formado na solução foi imediatamente titulado com solução aquosa padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L. Nas proximidades do ponto final, foi adicionado 0,5 mL de solução aquosa de amido 5 % (m/V), facilitando a observação do ponto de final da solução que passa de azul escuro para incolor. A análise foi realizada, no mínimo, em triplicata.

O mesmo procedimento foi realizado com alíquotas de 5,00 mL da solução sobrenadante da resina, permitindo determinar a quantidade de NaClO que restou da reação com os grupamentos hidrazina (VOGEL).

5.6) Determinação do Teor de Finos na Resina P-SO₂NHNH₂

A determinação do teor de finos, ou seja, partículas de diâmetro menor que o diâmetro original de recebimento, foi conduzida por transferência de toda a massa de P-SO₂NHNH₂ obtida para uma peneira 29 mesh (diâmetro aproximado da pérola intacta da resina), sob agitação,

sendo recolhidos separadamente a resina retida na peneira e a resina obtida no recipiente de coleta.

Após a pesagem de cada fração, foi calculado o teor de finos de cada partida de resina sintetizada.

5.7) Avaliação do Desempenho das Resinas P-SO₂NHNH₂ na Regeneração de Óleo Mineral Isolante Virgem Contaminado com 2-Furfuraldeído

Uma amostra de 0,3–0,5 g (\pm 0,1 mg) da resina P-SO₂NHNH₂ foi transferida para uma pequena coluna de vidro (d = 1,5 cm e h = 15,0 cm), provida de placa de vidro sinterizado, e na abertura inferior, uma adaptação que permitisse a retirada de amostras, até o preenchimento de uma altura de 5 mm na coluna (\pm 1 mm).

A 250,00 mL de um óleo mineral isolante virgem foram acrescidos de 2-furfuraldeído (2-FAL), sendo a quantidade de 2-FAL calculada para que houvesse reação com apenas 10 % (base molar) dos grupos funcionais sulfonilhidrazida presentes na amostra de resina.

Da solução preparada quantitativamente, retirou-se uma alíquota de 25,00 mL, para posterior dosagem (e confirmação) da concentração inicial de 2-furfuraldeído. A solução restante foi eluída, sob pressão, pela coluna contendo a resina, com o auxílio de uma bomba peristáltica (velocidade de fluxo = 5 mL/min). Após a eluição completa de todo o volume de óleo (um ciclo), retirou-se uma alíquota de 25,00 mL e repetiu-se o procedimento até a finalização do processo, totalizando 09 (nove) ciclos.

5.8) Dosagem do Teor de Compostos Carbonilados Remanescentes no Óleo Mineral Isolante Regenerado

5.8.1) Extração dos Compostos Carbonilados Remanescentes no OMI

Dos 25,00 mL de OMI retirados a cada ciclo do processo de regeneração do óleo contaminado, uma alíquota de 10,00 mL foi transferida para um tubo de centrífuga onde foram adicionados 2,00 mL de acetonitrila. Procedeu-se a agitação em mesa agitadora a 140 rpm por 40 minutos seguida de centrifugação a 2700 rpm por 20 minutos. Retirou-se de cada um dos tubos uma alíquota de 1,00 mL do sobrenadante (fração de acetonitrila), a qual foi transferida para outro frasco e levada para análise.

Todos os procedimentos foram realizados em duplicata.

Um ensaio em branco foi realizado, em paralelo, com 25,00 mL do óleo mineral isolante virgem, descontaminado.

5.8.2) Determinação do Teor de Compostos Carbonilados Remanescentes no OMI

À alíquota de 1,00 mL do extrato em acetonitrila (oriundas do processo de extração) foram adicionados 4,0 mL de reagente à base de acetato de anilina. A solução colorida foi imediatamente transferida para uma cubeta de quartzo, de 1 cm de caminho ótico, e analisada por espectrometria no UV-VIS na faixa de $\lambda = 510$ a 530 nm. Diversas varreduras seqüenciais foram realizadas até a obtenção do valor máximo de absorbância.

O reagente de acetato de anilina foi preparado misturando-se 5,0 mL de anilina, 42,5 mL de ácido acético glacial e 52,5 mL de tolueno.

5.8.3) Construção da Curva de Calibração

A curva de calibração foi obtida por preparação de amostras de óleo mineral isolante contaminado com concentrações conhecidas de 2-FAL, com posterior extração do 2-FAL com acetonitrila, derivatização com acetato de anilina e dosagem por UV-VIS, adotando-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente para a análise das amostras de óleo tratadas com a resina.

5.9) Avaliação do Desempenho da Resina P-SO₂NH₂ na Regeneração de Óleo Mineral Isolante Envelhecido

O procedimento para a avaliação do desempenho em campo em escala real, de resinas P-SO₂NH₂ na regeneração de OMI envelhecido, foi o mesmo descrito anteriormente para a avaliação do desempenho das resinas na regeneração de OMI contaminado com concentração conhecida de 2-FAL, em escala de laboratório.

Para o teste de campo utilizou-se uma amostra de OMI envelhecido (cedida pela MINERALTEC) previamente analisado em termos de teor de 2-FAL, e um transformador Romagnole Produtos Elétricos Ltda., modelo 188083, com capacidade para 44 L do óleo mineral isolante.

Uma coluna de vidro (diâmetro = 4 cm, altura = 50 cm) provida de placa de vidro sinterizado, e na abertura inferior, uma adaptação que permitisse a retirada de amostras, foi carregada com a resina P-SO₂NH₂ a ser avaliada, até o preenchimento de uma altura aproximada de 4,3 cm na coluna. A quantidade de resina foi calculada para que houvesse reação de apenas 1 % (base molar) de seus grupos funcionais com os compostos carbonilados.

Retirou-se uma alíquota de 25,00 mL do óleo contido no transformador para posterior dosagem. O óleo contido no transformador foi eluído pela coluna contendo a resina, com o auxílio de uma bomba peristáltica. Após a eluição completa de todo o volume de óleo, retirou-se uma alíquota de 25,00 mL e repetiu-se o procedimento até a finalização do processo, totalizando 05 (cinco) ciclos.

5.10) Regeneração de Óleo Mineral Isolante sob Aquecimento e Agitação

5.10.1) Óleo Mineral Isolante Envelhecido

Cinco experimentos foram montados simultaneamente. Em erlenmeyer de 125 mL, munido de barra magnética, foram adicionados 0,1 g de resina ($\pm 0,1$ mg) P-SO₂NH₂#8 e 50,0 mL de óleo mineral isolante envelhecido contendo 1,36 ppm de 2-furfuraldeído. Os sistemas foram imersos em banho de óleo, previamente estabilizado a 60 °C, e o experimento foi conduzido por cinco horas sob aquecimento e agitação, desligando-se um equipamento a cada hora e retirando-se uma amostra de 20,00 mL.

Paralelamente conduziu-se um ensaio em branco à temperatura ambiente, nas mesmas condições do ensaio.

5.10.2) Óleo Mineral Isolante Contaminado com Concentração Conhecida de 2-Furfuraldeído

Cinco experimentos foram montados simultaneamente. Em erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 0,1 g de resina de resina ($\pm 0,1$ mg) P-SO₂NH₂#8 e 50,0 mL de óleo mineral isolante virgem, contaminado com 30 ppm de 2-furfuraldeído. Os sistemas foram imersos em banho de óleo, previamente estabilizado a 60°C, e o experimento foi conduzido por cinco horas sob aquecimento e agitação, desligando-se um equipamento a cada hora e retirando-se uma amostra de 20,00 mL.

Paralelamente conduziu-se um ensaio em branco e um ensaio à temperatura ambiente sob as mesmas condições do experimento.

5.11) Regeneração da Resina Utilizada no Tratamento de OMI Envelhecido

5.11.1) Pré-tratamento da Resina

Para a retirada do OMI, os 16,90 g de resina utilizados no teste em escala piloto foram lavados na própria coluna, por fluxo contínuo, com 300,0 mL de n-hexano (velocidade de fluxo: 4 mL/min). Em seguida, a resina foi seca à pressão reduzida, em dessecador contendo sílica gel por 24 h e, posteriormente, em pistola de Abderhalden, na presença de pentóxido de fósforo, à pressão reduzida e em temperatura ambiente, até peso constante.

5.11.2) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Acético

Foram pesados 0,47 g mg de resina ($\pm 0,1$ mg) previamente tratada (item 5.11.1) e transferidos para um erlenmeyer com junta e tampa esmerilhada 24/40, onde foram adicionados 6,0 mL de solução aquosa de ácido acético 50 % (V/V), deixando-se reagir por 12 h, sob agitação magnética branda, à temperatura ambiente. Procedeu-se a filtração e posterior lavagem da resina até pH neutro empregando-se 200 mL de água destilada. Lavou-se a resina com 50,0 mL de

solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio (velocidade de fluxo = 4 mL/min) e, em seguida, com 200 mL de água destilada (velocidade de fluxo = 4 mL/min). O produto foi então inicialmente seco, à pressão reduzida, em dessecador contendo sílica gel por 24 h, até peso aproximadamente constante, e em seguida transferido para uma pistola de Abderhalden, na presença de pentóxido de fósforo e à pressão reduzida, em temperatura ambiente, até peso constante.

A resina foi analisada por FTIR, dosagem do teor de grupamentos funcionais e teste de remoção de compostos carbonilados de óleo mineral isolante com concentração conhecida de 2-FAL, com posterior extração e dosagem, conforme procedimentos descritos anteriormente.

5.11.3) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Clorídrico

Foram pesados 0,99 g mg de resina ($\pm 0,1$ mg) previamente tratada (item 5.11.1) e transferidos para um erlenmeyer com junta e tampa esmerilhada 24/40 onde foram adicionados 16,0 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 1,7 mol/L, deixando-se reagir por 96 h, sob agitação magnética branda, à temperatura ambiente. Procedeu-se a filtração e posterior lavagem da resina com 300 mL de água destilada até pH neutro. Lavou-se a resina com 30,0 mL de solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio (velocidade de fluxo = 4 mL/min) e, em seguida, com 300 mL de água destilada. O produto foi então inicialmente seco, à pressão reduzida, em dessecador contendo sílica gel por 24 h, até peso aproximadamente constante, e em seguida transferido para uma pistola de Abderhalden com pentóxido de fósforo para secagem à pressão reduzida, em temperatura ambiente, até peso constante.

A resina foi analisada por FTIR, dosagem do teor de grupamentos funcionais e teste de remoção de compostos carbonilados de óleo mineral isolante com concentração conhecida de 2-FAL, com posterior extração e dosagem, conforme procedimentos descritos anteriormente.

5.11.4) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Clorossulfônico e Hidrato de Hidrazina

Foram pesados 2,00 g mg de resina ($\pm 0,1$ mg) de resina previamente tratada (item 5.11.1) e transferidos para um erlenmeyer com junta e tampa esmerilhada 24/40 onde foram adicionados 12,0 mL de uma mistura de ácido clorossulfônico e 1,2-dicloroetano (1:1 V/V), deixando-se reagir por 2 h, sob agitação magnética branda, à temperatura de 80 °C. Procedeu-se a filtração e posterior lavagem da resina com: duas alíquotas de 20,0 mL de DCM; duas alíquotas de 20,0 mL de uma mistura DCM:THF 4:1 (V/V); 20,0 mL de DCM:THF 3:2 (V/V); 20,0 mL de THF e 20,0 mL de DCM. O produto foi seco em uma pistola de Abderhalden, na presença de pentóxido de fósforo, à pressão reduzida e temperatura ambiente, até peso constante. O produto obtido foi transferido para um balão de 50 mL onde foram adicionados 30,0 mL de solução de hidrato de hidrazina, deixando-se reagir por 3 h, sob agitação magnética branda, à temperatura de 0 °C. Procedeu-se, então, a filtração e posterior lavagem da resina com: 100,0 mL de água destilada; 20,0 mL de ácido clorídrico 3,0 mol/L; 300,0 mL de água destilada (até pH neutro); 100,0 mL de solução aquosa de sulfato de sódio a 4% (m/V) e 300 mL de água destilada. O produto foi então

inicialmente seco, à pressão reduzida, em dessecador contendo sílica gel por 24 h, até peso aproximadamente constante, e em seguida transferido para uma pistola de Abderhalden, na presença de pentóxido de fósforo e submetido à pressão reduzida, em temperatura ambiente, até peso constante.

A resina foi analisada por FTIR, dosagem do teor de grupamentos funcionais e teste de remoção de compostos carbonilados de óleo mineral isolante com concentração conhecida de 2-FAL, com posterior extração e dosagem, conforme procedimentos descritos anteriormente.

5.11.5) Regeneração da Resina Utilizando Metaperiodato de Sódio

Foram pesados 3,00 g de resina ($\pm 0,1$ mg) previamente tratada (item 5.11.1) e transferidos para um erlenmeyer com junta e tampa esmerilhada 24/40 onde foram adicionados 5,0 mL de água, 3,0 mL de solução tampão pH 7, 15,00 mL de metanol e 0,25 g de metaperiodato de sódio, deixando-se reagir por 24 h, sob agitação magnética branda, à temperatura e luz ambiente. Procedeu-se a filtração e posterior lavagem da resina com três alíquotas de 20,0 mL de diclorometano. O produto foi seco em uma pistola de Abderhalden, na presença de pentóxido de fósforo, à pressão reduzida e temperatura ambiente, até peso constante.

A resina foi analisada por FTIR, dosagem do teor de grupamentos funcionais e teste de remoção de compostos carbonilados de OMI com concentração conhecida de 2-FAL, com posterior extração e dosagem, conforme procedimentos descritos anteriormente.

5.11.6) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Acético/Acetato de Sódio

Foram pesados 1,00 g ($\pm 0,1$ mg) de resina previamente tratada (item 5.11.1) e transferidos para um erlenmeyer com junta e tampa esmerilhada 24/40 onde foram adicionados 10,00 mL de água, 5,50 mL de ácido acético glacial e 2,90 g de acetato de sódio, deixando-se reagir por 24 h, sob agitação magnética branda, à temperatura e luz ambiente. Procedeu-se a filtração e posterior lavagem da resina com 300,0 mL de água (até pH 7). O produto foi então inicialmente seco, à pressão reduzida, em dessecador contendo sílica gel por 24 h, até peso aproximadamente constante, e em seguida transferido para uma pistola de Abderhalden contendo pentóxido de fósforo onde foi seco à pressão reduzida, em temperatura ambiente, até peso constante.

A resina foi analisada por FTIR, dosagem do teor de grupamentos funcionais e teste de remoção de compostos carbonilados de óleo mineral isolante com concentração conhecida de 2-FAL, com posterior extração e dosagem, conforme procedimentos descritos anteriormente.

5.12) Avaliação da Eficiência do Método de Extração de 2-FAL do OMI, por Acetonitrila

5.12.1) Estudo do Efeito do Número de Extrações

Foram preparados 100,00 mL de OMI contaminado com 50 ppm de 2-furfuraldeído. Uma alíquota de 10,00 mL deste óleo foi transferida para um tubo para centrífuga à qual foram adicionados 2,00 mL de acetonitrila. Procedeu-se a agitação em mesa agitadora a 140 rpm por 40 minutos e centrifugação a 2700 rpm por 20 minutos. Retirou-se uma alíquota de 1,00 mL do sobrenadante que foi transferida para outro tubo e reservada para a determinação do teor de 2-FAL por UV/Vis (1º ciclo). O restante do sobrenadante foi cuidadosamente removido. Ao óleo que permaneceu no tubo adicionou-se nova alíquota de 2,00 mL de acetonitrila e repetiu-se todo o processo de extração (2º ciclo). Um 3º ciclo foi realizado.

Todos os procedimentos foram realizados em duplicata.

Um ensaio em branco foi iniciado, mantendo nas mesmas condições da amostra empregando óleo mineral isolante virgem.

5.12.2) Determinação do Tempo Ótimo do Ciclo de Extração

Foram preparados 250,00 mL de OMI contaminado com 12 ppm de 2-FAL. Alíquotas de 10,00 mL deste óleo foram transferidas para dez tubos de centrífuga. Após a adição de 2,00 mL de acetonitrila a cada um dos tubos, os mesmos foram levados à mesa agitadora a 140 rpm. Retiraram-se cada um dos tubos após um intervalo de 5 minutos nos tempos de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 e 60 minutos. Realizou-se uma centrifugação a 2700 rpm por 5 minutos. De cada um dos tubos retirou-se uma alíquota de 1,00 mL do sobrenadante que foi transferido para outro tubo e reservado para análise por UV-Vis.

Todos os procedimentos foram realizados em duplicata.

Um ensaio em branco foi iniciado, mantendo nas mesmas condições da amostra. O teste foi realizado em duplicata, sendo que os tubos foram levados ao mesmo tempo que as amostras à mesa agitadora e foram retirados juntamente com a última amostra.

5.13) Teste de Oxidação do 2-FAL sob Aquecimento, em Função do Tempo

Cinco experimentos foram montados simultaneamente, compostos por erlenmeyer de 125 mL, munido de barra magnética, onde foram adicionados 50,00 mL de óleo mineral isolante contaminado com 2-FAL na concentração de 50 ppm. Os experimentos foram conduzidos a 60 °C, em banho de óleo sob agitação magnética, por cinco horas, desligando-se um equipamento a cada hora e retirando-se uma amostra de 25,0 mL.

Paralelamente foram realizados: um ensaio em branco, com OMI virgem sob as mesmas condições do experimento por cinco horas; um ensaio com OMI virgem em temperatura ambiente e agitação magnética, por cinco horas.

5.14) Testes Físico-Químicos no Óleo Mineral Isolante Regenerado

Após a regeneração do óleo mineral isolante envelhecido, em escala piloto, foi retirada uma amostra de 1 L de óleo regenerado para a realização dos testes físico-químicos.

Os testes foram realizados na UTOM/LACTEC visando determinar o índice de acidez (mg KOH/g de óleo - ASTM D 974-93); teor de água (ppm m/m - ASTM D 1533-88/B); densidade a 20 °C (ASTM D 4052-96); fator de potência 100 °C (% - ASTM D 924-92); rigidez dielétrica (kV - ASTM D 877-87) e tensão interfacial (dyn/cm - ASTM D 971-91).

5.15) Caracterização dos Polímeros Funcionalizados

5.15.1) Análise por Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

As resinas utilizadas como produtos de partida e todos os produtos de reação foram analisados por FTIR, na forma de pastilha com KBr, utilizando 20 varreduras e uma resolução de 4 cm⁻¹. Do mesmo modo, foi realizada a análise de uma amostra de cloreto de p-toluenossulfonila (ALDRICH) que foi utilizada como padrão para o assinalamento dos espectros das resinas clorossulfonadas e sua conseqüente caracterização.

5.15.2) Análise Termogravimétrica (TGA)

A resina Amberlite XAD-16 e resinas contendo grupamentos sulfonilhidrazida foram submetidas à análise termogravimétrica em uma faixa de temperatura de 20° a 850°C, sob atmosfera de nitrogênio, com uma taxa de aquecimento de 20 K/min.

5.15.3) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras das resinas Amberlite XAD-16, PSO₂Cl #7, PSO₂NH₂ #1 e #7 e PSO₂NH₂ regenerada foram analisadas por MEV, procedendo-se varreduras com aumentos de 19, 100, 160, 220, 600 e 1000 vezes, aplicando-se uma diferença de potencial de 10 kV e utilizando-se Scan 3.

6) RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1) Obtenção da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Clorossulfonado

O objetivo deste Trabalho está centralizado em sintetizar um polímero insolúvel em óleo mineral isolante contendo grupos funcionais passíveis de reação com aldeídos e cetonas para que o polímero funcionalizado tivesse a capacidade de remover compostos carbonilados que se formam durante o envelhecimento do óleo mineral isolante utilizado em transformadores de potência.

Sabe-se que o grupamento hidrazina (como o da 2,4-dinitro-fenilhidrazina) reage fácil e quantitativamente com aldeídos e cetonas.

Propôs-se, então, utilizar um polímero macrorreticulado funcionalizado comercial, o poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonado, p. ex. Lewatit SPC-112 (Bayer), cuja modificação química geraria, com certa facilidade, a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida, a qual teria um grupamento $-\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ covalentemente ligado aos anéis aromáticos pendentos na cadeia polimérica e, conseqüentemente, teria a capacidade de remoção dos compostos carbonilados presentes no óleo mineral isolante.

A resina $\text{P-SO}_2\text{NHNH}_2$ não pode ser obtida por funcionalização direta de resinas de poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonado, nem de poli(estireno-divinilbenzeno) (PS-DVB). Para tanto, foi necessária uma primeira etapa de síntese, onde as resinas à base de PS-DVB foram convertidas no intermediário de reação poli(estireno divinilbenzeno) clorossulfonado ($\text{P-SO}_2\text{Cl}$).

A resina $\text{P-SO}_2\text{Cl}$ foi obtida através de uma reação de substituição eletrofílica aromática de resinas comerciais à base de poli(estireno divinilbenzeno).

6.1.1) A Partir do Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonado

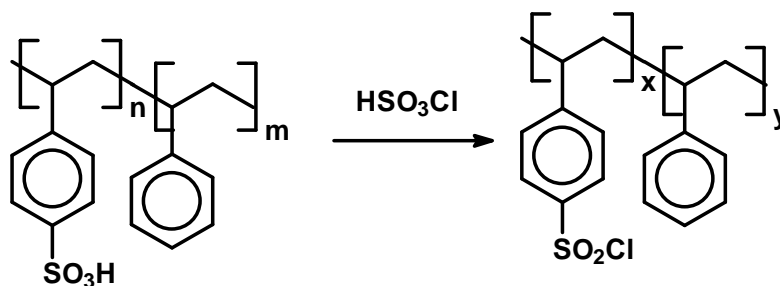


Figura 11 – Representação esquemática da reação de clorossulfonação da Lewatit SPC-112

Diversos métodos de conversão de grupamentos ácidos em cloretos de ácido são encontrados na literatura [Adams, 1963; Hearst, 1963; Smiles, 1963; Reid, 2002; Friedman, 2002]. Alguns destes métodos foram inicialmente investigados, tendo como produto de partida a resina Lewatit SPC-112.

A reação com ácido clorossulfônico para a obtenção de cloretos de sulfonila se apresentou como um método experimentalmente mais simples e prático que os demais encontrados na literatura, o que fez com que este método fosse escolhido para utilização neste projeto. Esta técnica apresenta a vantagem adicional de, além de transformar grupamentos ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) em cloretos de sulfonila ($-\text{SO}_2\text{Cl}$), promover a clorossulfonação dos anéis aromáticos não funcionalizados presentes na resina. Isto poderia proporcionar um aumento do teor de sítios reativos na resina e conseqüentemente, um aumento no teor de grupos hidrazina, em relação ao uso de PS-DVB como produto de partida.

A resina Lewatit SPC-112, seca, se apresenta como pérolas de coloração castanho claro amarelada. Após a reação de clorossulfonação, a resina seca apresentou uma coloração violácea, quase negra.

A obtenção da resina clorossulfonada foi confirmada através de análise por FTIR (Figura 12), por comparação entre os espectros da resina de partida e do produto de reação e também com dados da literatura [Silverstein, 1991].

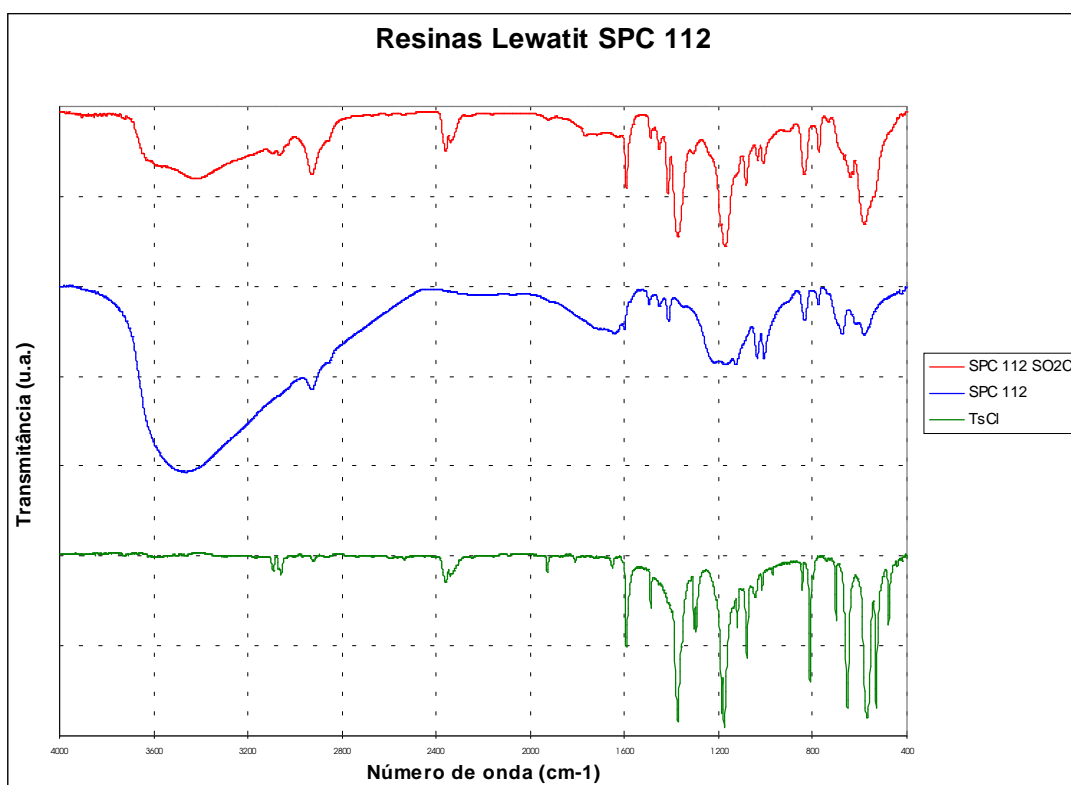


Figura 12 - Espectros no Infravermelho das resinas Lewatit SPC-112, Lewatit- SO_2Cl e do cloreto de p-toluenossulfonila (TsCl).

Foi possível identificar no espectro do produto Lewatit- SO_2Cl os sinais em 3462 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{OH}$, onde pode ter havido a hidrólise dos grupamentos $-\text{SO}_2\text{Cl}$ a $-\text{SO}_3\text{H}$, 2941 cm^{-1} , característicos de grupamentos vinil, 1593 cm^{-1} , característicos de aromáticos, 1380 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{SO}_2$ ou $-\text{SO}_2\text{Cl}$

1178 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{SO}_2\text{Cl}$ e 588 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{SO}_2\text{Cl}$.

A quantificação de grupamentos $-\text{SO}_2\text{Cl}$ e $-\text{SO}_3\text{H}$ em estruturas poliméricas é comumente realizada por volumetria de neutralização. A titulação ácido-base direta ou a técnica de retro-titulação fornecem o teor desses grupamentos por grama de polímero seco. No entanto, nesse caso, como a espectrometria no infravermelho indicou a presença de ambos os grupamentos na matriz polimérica, a análise volumétrica não indicaria o teor de grupos $-\text{SO}_2\text{Cl}$, que nos interessa saber, uma vez que apenas estes reagem com a hidrazina.

Devido à elevada reatividade dos grupamentos clorossulfônicos, a quantificação destes grupamentos foi feita, indiretamente, através da dosagem dos grupos sulfonilhidrazida, por eles gerados.

Este produto recebeu o nome de LEWATIT- SO_2Cl #1.

Para a avaliação de que tipo de polímero de partida poderia dar origem a um polímero funcionalizado com maior teor de grupos sulfonilhidrazida, as mesmas condições de reação foram aplicadas em uma resina macrorreticulada comercial não funcionalizada (PS-DVB - Amberlite XAD-16) e uma resina funcionalizada (P- SO_3H - Lewatit SPC-112).

A reação com ácido clorossulfônico para a obtenção de cloretos de sulfonila é um método experimentalmente mais simples e prático que os demais métodos encontrados na literatura, o que fez com que este método fosse escolhido para a utilização neste projeto. Esta técnica apresenta a vantagem adicional de além de transformar grupamentos ácido sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$) em cloretos de sulfonila ($-\text{SO}_2\text{Cl}$), promover a clorossulfonação dos anéis aromáticos não funcionalizados presentes na resina. Isto significa, um aumento do teor de sítios reativos da resina e, conseqüentemente, um aumento no teor de grupos hidrazina.

Esperava-se, deste modo, a obtenção de um teor de grupos funcionais superior ao que poderia ser obtido a partir de PS-DVB, apesar do custo superior do PS-DVB sulfonado.

Na figura 13, são mostrados os espectros de infravermelho para as resinas PS-DVB e P-SO₃H.

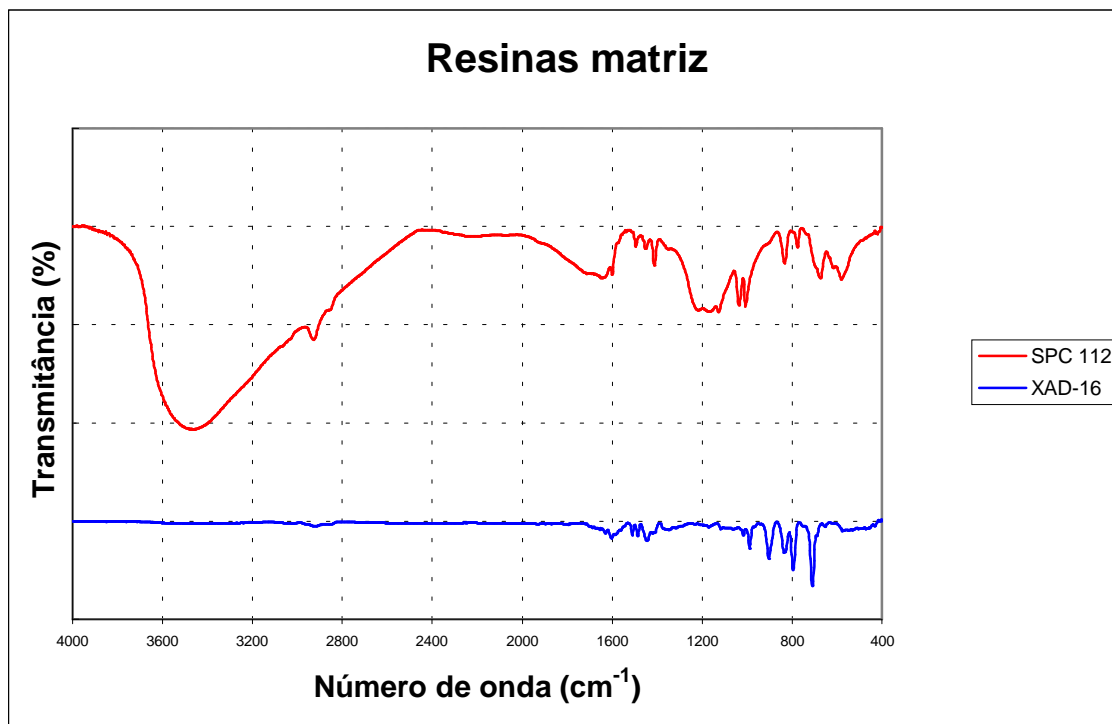


Figura 13 - Espectros no Infravermelho das resinas XAD-16 e Lewatit SPC-112.

Comparando-se os espectros no infravermelho (Figura 13), podemos observar os picos em 3514 cm⁻¹, característicos de grupamentos -OH de ácido, 1207 cm⁻¹, característicos de ácidos sulfônicos (pico forte e largo, como é o caso) e grupamentos de compostos de enxofre e 584 cm⁻¹, característicos de grupamentos -SO₂Cl [Silverstein, 1991].

A resina Lewatit SPC-112, seca, se apresenta como pérolas de coloração castanho claro-amarelada. Após a reação de clorossulfonação, a resina seca apresenta uma coloração violácea, quase negra.

A obtenção da resina clorossulfonada foi confirmada através de análise por FTIR, principalmente, por comparação com os espectros da resina de partida e do cloreto de p-toluenossulfonila (padrão).

6.1.2) A Partir do Poli(Estireno-Divinilbenzeno)

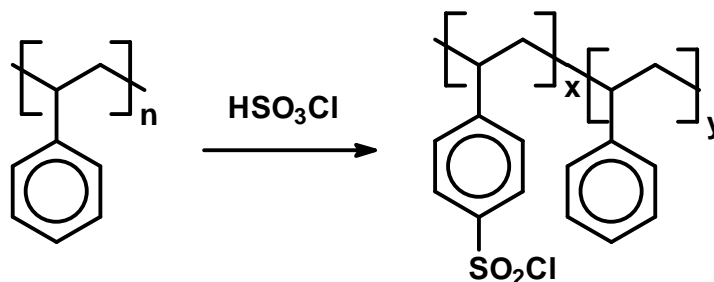


Figura 14 – Representação esquemática da reação de clorossulfonação da Amberlite XAD-16

6.1.2.1) Na Ausência de Solvente

Neste procedimento, foi utilizada uma resina comercial, macrorreticulada, composta apenas por estireno e divinilbenzeno (agente de formação de ligações cruzadas entre as cadeias de poliestireno): Amberlite XAD-16.

A mesma metodologia de funcionalização utilizada para a resina PS-DVB-SO₃H (Lewatit) foi usada para a PS-DVB (Amberlite) uma vez que o ácido clorossulfônico, neste caso, promoveria a reação de clorossulfonação dos anéis aromáticos do polímero.

A resina Amberlite XAD-16, seca, se apresenta como pérolas brancas. Após a reação de clorossulfonação, a resina seca apresentou uma coloração violácea, quase negra, resultado idêntico ao obtido com a resina Lewatit (Figura 15).

A obtenção da resina clorossulfonada foi confirmada através de análise por FTIR (Figura 16), por comparação entre os espectros da resina de partida e do produto de reação e também com dados da literatura [Silverstein, 1991].



PS-DVB - Amberlite XAD-16



P-SO₂Cl

Figura 15 - Resinas PS-DVB (Amberlite XAD-16) e P-SO₂Cl.

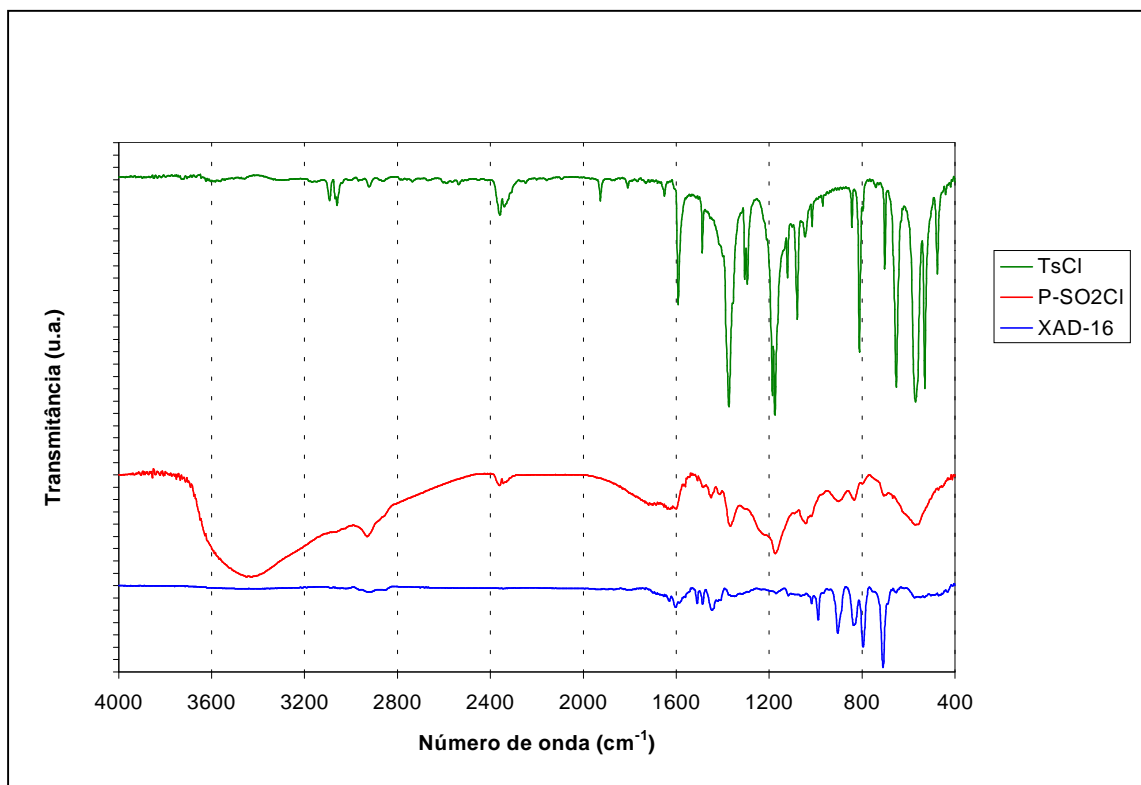


Figura 16 – Espectros no Infravermelho das resinas Amberlite XAD-16, P-SO₂Cl e do cloreto de p-toluenossulfonila (TsCl).

Todos os espectros das resinas P-SO₂Cl não apresentaram uma boa resolução, como é comum em espectros de FTIR de polímeros reticulados, de uma forma geral. Comparando-se os espectros no infravermelho obtidos, pode-se observar que o espectro do polímero clorossulfonado apresenta sinais encontrados no TsCl, no PS-DVB e também no PS-DVB-SO₃H.

Foi possível identificar no espectro do produto P-SO₂Cl os sinais em 1352 cm⁻¹, 1303 cm⁻¹, 1176 cm⁻¹, 570 cm⁻¹, característicos de grupamentos -SO₂ e os picos em 1375 cm⁻¹, 1176 cm⁻¹, 570 cm⁻¹ e 530 cm⁻¹, característicos de grupamentos -SO₂Cl. Foi também possível observar a presença de sinais relativos a grupamentos sulfônicos na região de 3400 cm⁻¹, o que sugere a ocorrência de uma hidrólise parcial durante as etapas do processo de clorossulfonação, gerando um certo teor de ácido sulfônico no polímero.

De modo semelhante ao descrito para as resinas Lewatit-SO₂Cl, a quantificação dos grupamentos -SO₂Cl foi feita indiretamente, através da dosagem dos grupos sulfonilhidrazida, por eles gerados.

Os produtos obtidos com as proporções molares ACS:UR = 4:1 e 8:1, receberam os códigos P-SO₂Cl#1p e P-SO₂Cl#2p, respectivamente (lembrando que, para efeito de cálculo, foram consideradas unidades repetitivas - UR - apenas os anéis benzênicos oriundos de unidades de estireno).

O ácido clorossulfônico é fortemente oxidante e sua reação direta com a resina, na ausência de solvente comprometeu a integridade estrutural das pérolas de resina, produzindo uma fração de partículas de menor diâmetro e até mesmo pó, denominadas finos.

Na tentativa de promover condições de reação mais brandas, que pudessem gerar um menor teor de finos, e favorecer o acesso do ACS ao interior das pérolas de resina optou-se pela introdução de um solvente no meio reacional.

6.1.2.2) Na Presença de Solvente

Neste procedimento, também foi utilizada a resina Amberlite XAD-16, previamente tratada e seca, como descrito anteriormente.

Dentre os poucos solventes citados na literatura como compatíveis com o ácido clorossulfônico, foi escolhido o 1,2-dicloroetano (DCE).

Foi utilizado o mesmo procedimento experimental descrito para a reação com ACS puro, utilizando, uma proporção molar ACS:UR = 4:1 (utilizada com a Lewatit e com a Amberlite, sem solvente) e também 3:1 e 2:1.

Inicialmente, foi investigada a utilização de um volume de solvente igual ao de ácido clorossulfônico porém, sem alterar a proporção ACS:UR. Esta estratégia visava investigar o efeito da presença do solvente no meio reacional uma vez que o mesmo poderia afetar a difusão do ACS através do interior das pérolas da resina e, conseqüentemente, afetar o teor de grupos funcionais do produto de reação, no sentido do aumento destes dois fatores.

Como resultados, foram obtidos materiais de aspecto mais homogêneo, em termos de coloração, que após secagem se apresentaram como pérolas de coloração violácea, bem mais clara que aquelas obtidas na ausência de solvente.

A confirmação da obtenção das resinas clorossulfonadas foi realizada através de análise por FTIR que, por sua vez, não apresentaram diferenças significativas em relação ao espectro do produto obtido na ausência de solvente. Também aqui, a quantificação dos grupamentos $-SO_2Cl$ foi feita através da dosagem dos grupos sulfonilhidrazida do produto final.

Estes produtos receberam os nomes de P-SO₂Cl#1 até P-SO₂Cl#11.

6.2) Obtenção da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonilhidrazida

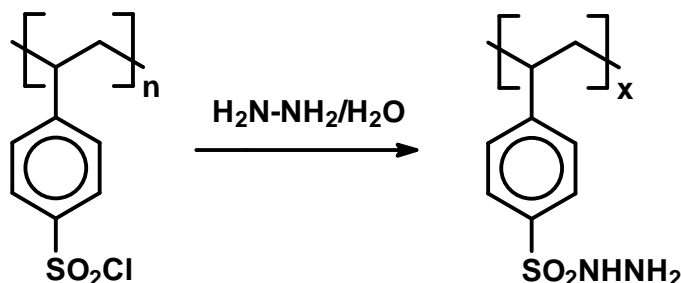


Figura 17 – Representação esquemática da reação de obtenção do derivado sulfonilhidrazida

A resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida foi obtida através de uma reação de substituição nucleofílica aromática de 2ª ordem, empregando-se, como material de partida, as resinas de poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonado sintetizadas.

O procedimento experimental desenvolvido neste Trabalho e utilizado para a obtenção de todos os produtos, baseou-se nos resultados obtidos por Emerson e colaboradores [Emerson, 1979].

A reação da resina clorossulfonada com a solução de hidrato de hidrazina promoveu a alteração da coloração das resinas, gerando um material de aspecto homogêneo, em termos de coloração, que após secagem se apresentou como pérolas de coloração castanho claro-amarelado (Figura 18).



P-SO₂Cl



P-SO₂NHNH₂

Figura 18 - Resinas P-SO₂Cl e P-SO₂NHNH₂.

A confirmação da obtenção dos produtos foi realizada através de análise por FTIR, por comparação com os espectros dos intermediários clorossulfonados e das resinas de partida. Todos os espectros apresentaram o mesmo perfil. Um dos espectros está mostrado na Figura 19.

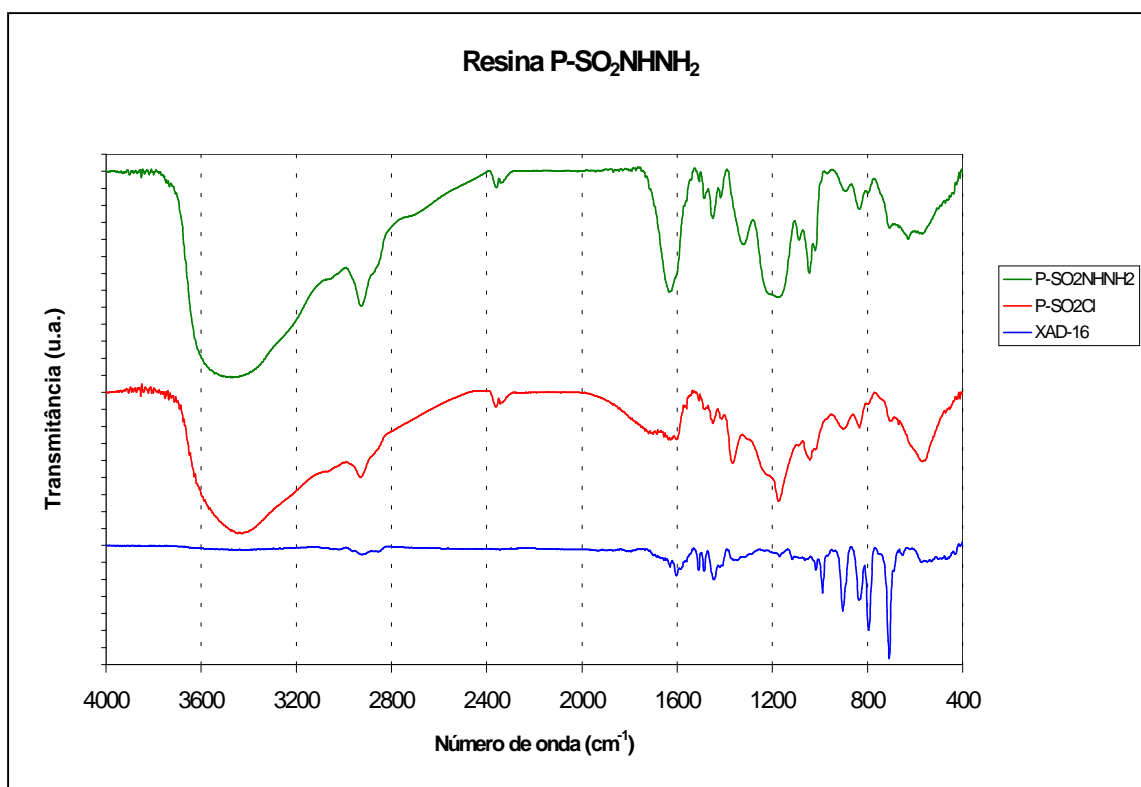


Figura 19 - Espectros de Infravermelho da resinas XAD-16, P-SO₂Cl e P-SO₂NHNH₂.

Comparando-se os espectros no infravermelho podemos observar, no espectro da resina P-SO₂NHNH₂, os sinais em 1360-1290 cm⁻¹, 1335-1295 cm⁻¹, 1170-1120 cm⁻¹ e 610-545 cm⁻¹, característicos de grupamentos -SO₂ e em 1650-1580 cm⁻¹, característicos de grupamentos -NH₂ que, apesar de teoricamente apresentarem sinais de deformação da ligação N-H também na região de 3400-3600 cm⁻¹, neste caso não ficou explícito devido à presença, na mesma região, de sinais de deformação da ligação O-H, presentes no P-SO₂Cl de partida.

A quantificação dos grupamentos -SO₂NHNH₂ foi feita através de iodometria e, para cada reação foi determinado o teor de finos gerado. Estes resultados serão apresentados e discutidos posteriormente.

Diversas reações foram realizadas com variáveis do tipo concentração do meio reacional, proporção ACS:UR e escala de reação. Os produtos das reações realizadas em maior escala para a produção de resina em quantidade suficiente para a realização dos testes de desempenho no OMI foram nomeadas de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7 - Identificação dos variados produtos de reação.

Resina de partida	Resina clorossulfonada	Resina sulfonilhidrazida
LEWATIT SPC-112	LEWATIT-SO ₂ Cl#1	LEWATIT-SO ₂ NHNH ₂ #1
AMBERLITE XAD-16	P-SO ₂ Cl#1p e #2p	P-SO ₂ NHNH ₂ #1p e #2p
AMBERLITE XAD-16	P-SO ₂ Cl#1 a #11 (c/ solvente)	P-SO ₂ NHNH ₂ #1 a #11

A reação que gerou o produto P-SO₂NHNH₂#2 foi repetida para a verificação da reprodutibilidade dos resultados.

Os produtos de síntese P-SO₂NHNH₂#1 a #8 foram utilizados para a avaliação do desempenho da resina poliestireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida na regeneração de óleo mineral isolante contaminado com concentração conhecida de 2-furfuraldeído.

Os produtos de síntese P-SO₂NHNH₂#9 a #11 foram utilizados para a avaliação do desempenho da resina poliestireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida na regeneração de óleo mineral isolante envelhecido (larga escala) - Tab. 6.

6.3) Caracterização dos Polímeros Funcionalizados

Por se tratar de polímeros reticulados com elevados teores de ligações cruzadas (insolúveis e infusíveis), os métodos disponíveis para caracterização estrutural são um tanto limitados.

6.3.1) Análise por Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

Todos os polímeros funcionalizados sintetizados foram caracterizados por FTIR em busca de sinais característicos que comprovassem a funcionalização da resina matriz com o grupo desejado, principalmente por comparação entre espectros buscando novos sinais ou ausência de sinais característicos do produto de partida. Todas as análises foram feitas nas mesmas condições.

Apesar da tentativa de assinalamento realizada neste trabalho, esta não foi uma tarefa muito simples, uma vez que os espectros não apresentaram boa resolução. Este fato pode estar relacionado com a dificuldade de confecção das pastilhas por maceração com KBr, devido à relativa elasticidade das pérolas de resina.

Os espectros das resinas clorossulfonadas apresentaram os sinais característicos do grupamento -SO₂Cl, assim como o da presença de P-SO₂Cl, caracterizado por comparação com o espectro de uma amostra padrão de cloreto de p-toluenossulfonila, realizado nas mesmas condições. Os espectros também foram comparados com os de seus respectivos produtos de partida.

Também foi observado o aparecimento de sinais característicos da presença de grupamentos OH de ácidos (na região de 3400-3600 cm⁻¹), semelhantes aos encontrados nas resinas PS-SO₃H, como é o caso da Lewatit SPC-112.

Este fato não necessariamente significa a presença de grupos -SO₃H que estariam sendo gerados durante a síntese ou o isolamento da reação de clorossulfonação. Devido à elevada reatividade dos grupos -SO₂Cl, a hidrólise destes grupamentos poderia estar ocorrendo durante o preparo da amostra para a análise, na demorada etapa de maceração da resina juntamente com

o KBr para a produção da pastilha, o que já foi observado com alguns compostos de baixa massa molar.

A presença desta banda intensa de grupamentos OH também dificultou a observação dos sinais de -N-H do derivado sulfonilhidrazida, que teve de ser caracterizado por outros sinais característicos no espectro.

6.3.2) Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise por termogravimetria, foi realizada para alguns dos produtos finais P-SO₂NHNH₂, e foi empregada com o intuito de avaliar o comportamento da resina e dos grupos funcionais frente à temperatura observando, principalmente, se ocorreria degradação da resina funcionalizada na faixa de temperatura de operação de transformadores de potência (aproximadamente 60 °C).

As duas amostras selecionadas apresentaram o mesmo perfil de perda de massa, com uma perda praticamente constante e gradual (Figura 20):

Até 50°C XAD-SO₂NHNH₂ #2 perda de massa = 0%
 XAD-SO₂NHNH₂ #1 perda de massa < 1%

Até 100°C XAD-SO₂NHNH₂#2 perda de massa = 2%
 XAD-SO₂NHNH₂#1 perda de massa = 7%

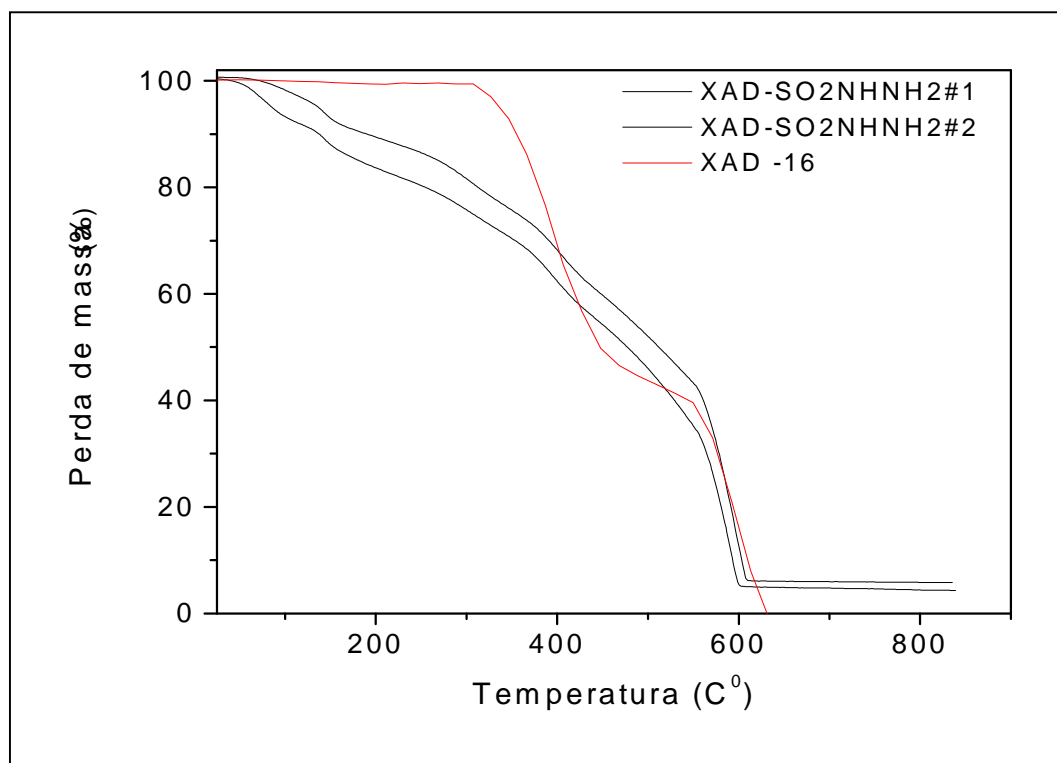


Figura 20 - Análise por TGA de resinas P-SO₂NHNH₂ e da Amberlite XAD-16.

A perda de massa ocorrida no intervalo até 100°C pode ser atribuída simplesmente à perda da umidade residual das resinas.

O início da perda de massa da resina não funcionalizada (AMBERLITE XAD-16) ocorre a partir de 300 °C. Portanto, a degradação dos grupos funcionais das sulfonilhidrazidas poliméricas, provavelmente, deva estar ocorrendo no intervalo entre 100 °C e 300 °C onde ocorre uma perda de massa de 16-17 %.

Este resultado mostra uma boa estabilidade térmica das resinas nas condições de operação indicando que as mesmas poderão ser utilizadas com segurança, em um processo de regeneração de óleo mineral isolante sem risco de degradação térmica de seus grupamentos funcionais uma vez que este processo seja realizado a uma temperatura inferior a 100°C.

6.3.3) Análise Volumétrica - Iodometria

Segundo Emerson [Emerson, 1979], a quantificação de grupos hidrazina pode ser realizada através da medida do volume de nitrogênio produzido pela reação com uma solução aquosa de hipoclorito de sódio (NaOCl), durante um intervalo de 3 horas de reação.

Realizando a mesma reação com as resinas sintetizadas neste trabalho foi possível observar que após 10 horas de reação com solução aquosa de hipoclorito de sódio, à temperatura ambiente, ainda podia-se observar a liberação de produtos gasosos no meio reacional, o que nos fez optar por um outro método de análise que pudesse gerar resultados mais confiáveis.

Optou-se, então, por utilizar o mesmo tipo de reação porém, dosando quantitativamente o consumo de hipoclorito de sódio, por iodometria, após 18 horas de reação (tempo suficiente para não mais ser observada a liberação de produtos gasosos no meio reacional) (Figura 21).

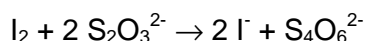
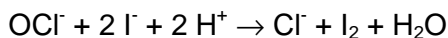
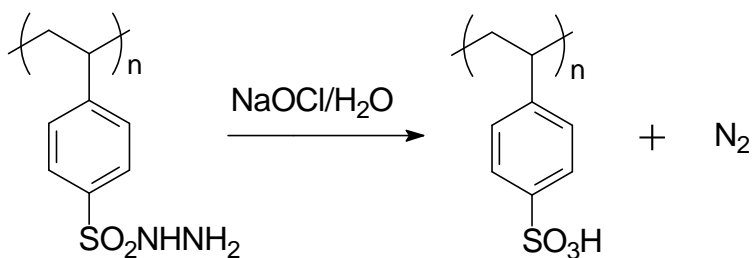


Figura 21 – Representação das reações envolvidas na quantificação dos grupos funcionais sulfonilhidrazida.

A quantidade de iodo gerado por uma alíquota da solução sobrenadante (contendo NaOCl) foi determinada por titulação com solução padrão de tiosulfato de sódio (Figura 21). Deste modo, por diferença, calculou-se a quantidade de NaOCl que reagiu com a resina e, conseqüentemente, a quantidade de matéria de grupamentos hidrazina presentes na massa de resina utilizada na análise. Estes resultados foram convertidos em mmol de hidrazina/g de resina seca e constam nas Tabelas abaixo.

6.4) Teores de Grupamentos Funcionais Sulfonilhidrazida

A determinação do teor de grupos funcionais da resina poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida), além de naturalmente fazer parte da caracterização do polímero funcionalizado, precisou ser realizada para determinar a quantidade máxima de compostos carbonilados que poderiam ser removidos por uma determinada massa de resina, durante a regeneração do OMI. Os resultados obtidos em termos de teores de grupos funcionais sulfonilhidrazida nas resinas sintetizadas são apresentados abaixo.

6.4.1) A Partir do PS-DVB Sulfonado

Tabela 8 - Teor de grupos funcionais na resina P-SO₂NHNH₂, a partir da Lewatit SPC-112.

Resina P-SO ₂ Cl	Resina P-SO ₂ NHNH ₂	Teor de Hidrazina (mmol/g) ^a
LEWATIT-SO ₂ Cl#1	LEWATIT-SO ₂ NHNH ₂ #1	5,1

a) mmol de grupos hidrazina/g de resina seca.

6.4.2) A Partir do PS-DVB - na Ausência de Solvente

Tabela 9 - Teor de grupos funcionais na resina P-SO₂NHNH₂, a partir da Amberlite XAD-16.

Resina P-SO ₂ Cl	Resina P-SO ₂ NHNH ₂	Teor de Hidrazina (mmol/g) ^a
P-SO ₂ Cl#1p	P-SO ₂ NHNH ₂ #1p	5,5
P-SO ₂ Cl#2p	P-SO ₂ NHNH ₂ #2p	6,3

a) mmol de grupos hidrazina / g de resina seca.

6.4.3) A Partir do PS-DVB - na Presença de Solvente

Tabela 10 - Teor de grupos funcionais na resina P-SO₂NH₂, a partir da Amberlite XAD-16, na presença de 1,2-dicloroetano.

Resina P-SO ₂ Cl	Resina P-SO ₂ NH ₂	Teor de Hidrazina (mmol/g) ^a
P-SO ₂ Cl#1	P-SO ₂ NH ₂ #1	1,9
P-SO ₂ Cl#2	P-SO ₂ NH ₂ #2	3,1
P-SO ₂ Cl#3	P-SO ₂ NH ₂ #3	4,1
P-SO ₂ Cl#4	P-SO ₂ NH ₂ #4	5,0
P-SO ₂ Cl#5	P-SO ₂ NH ₂ #5	3,3
P-SO ₂ Cl#6	P-SO ₂ NH ₂ #6	4,7
P-SO ₂ Cl#7	P-SO ₂ NH ₂ #7	5,1
P-SO ₂ Cl#8	P-SO ₂ NH ₂ #8	5,5
P-SO ₂ Cl#9	P-SO ₂ NH ₂ #9	5,6
P-SO ₂ Cl#10	P-SO ₂ NH ₂ #10	4,7
P-SO ₂ Cl#11	P-SO ₂ NH ₂ #11	5,9

a) mmol de grupos hidrazina / g de resina seca.

6.5) Avaliação da Influência do 1,2-Dicloroetano no Teor de Grupos Funcionais das Resinas P-SO₂NH₂

Realizadas as sínteses como descrito anteriormente, pudemos observar que a variação da concentração do ACS influencia o teor de grupamentos funcionais obtidos na resina P-SO₂NH₂ sintetizada.

Quando aumentou-se a relação ACS:UR, mantendo-se a relação ACS:DCE fixa, observou-se um aumento no teor de grupamentos funcionais obtidos.

Quando aumentou-se a relação DCE:ACS (meio reacional mais diluído), mantendo-se a relação ACS:UR fixa, observou-se uma diminuição no teor de grupamentos funcionais obtidos.

Os dados obtidos para o teor de grupos funcionais sulfonilhidrazida nas diversas resinas P-SO₂NH₂ obtidas na presença de solvente são apresentados na Tabela 11.

Vale ressaltar que as duas frações de granulometria diferentes, obtidas em cada reação, não apresentaram valores discrepantes de teor de grupos funcionais.

Tabela 11 - Teor de grupamentos funcionais obtidos na síntese das resinas P-SO₂NHNH₂.

Resina P-SO ₂ NHNH ₂ #	V _{ACS} (mL)	V _{DCE} (mL)	ACS:UR (molar)	Teor de Hidrazina (mmol/g) ^a	Finos (%)
1	7,5	22,5	2:1	1,9	32,6
2	7,5	15,0	2:1	3,1	24,0
3	11,5	23,0	3:1	4,1	72,7
4	11,5	11,5	3:1	5,0	42,2
5	7,5	7,5	4:1	3,3	70,5
6	11,5	11,5	3:1	4,7	26,6
7	15,0	15,0	4:1	5,1	48,6
8	15,0	15,0	4:1	5,5	50,0
9	30,0	30,0	4:1	5,6	58,7
10	60,0	60,0	4:1	4,7	88,5
11	60,0	60,0	4:1	5,9	26,8

6.6) Avaliação da Influência do Solvente 1,2-Dicloroetano no Teor de Finos nas Resinas P-SO₂NHNH₂.

Realizadas as sínteses como descrito anteriormente, pudemos observar que a variação da concentração do meio reacional afetou o teor de finos gerado junto às resinas P-SO₂NHNH₂.

Por finos, entendem-se as partículas com diâmetro menor que o da matriz, que foram obtidos pela quebra destas, durante a reação de síntese.

Quando aumentou-se a relação ACS:UR, mantendo-se a relação ACS:DCE fixa em 1:1 (v/v), observou-se uma diminuição no teor de finos obtidos.

Quando aumentou-se a relação ACS:UR, mantendo-se a relação ACS:DCE fixa em 1:2 (v/v), observou-se um aumento no teor de finos obtidos.

Quando aumentou-se a relação DCE:ACS (meio reacional mais diluído), mantendo-se a relação ACS:UR fixa, observou-se um aumento no teor de finos obtidos.

Os valores de teor de finos obtidos na síntese das resinas P-SO₂NHNH₂ na presença de solvente estão apresentados na Tabela 11.

6.7) Avaliação do Desempenho das Resinas P-SO₂NHNH₂

Uma vez obtidas as resinas de poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida, com variados teores de grupo funcional, estas foram utilizadas para a realização de testes em escala de laboratório para a avaliação da eficiência na remoção dos compostos carbonilados contaminantes de OMI. Inicialmente, foram realizados experimentos utilizando um OMI virgem que foi

contaminado, no laboratório, com variados teores de 2-FAL para posteriormente realizar os ensaios com o OMI envelhecido (amostra real).

O procedimento utilizado envolveu a passagem do óleo por uma coluna de vidro contendo a resina a ser testada, seguida de extração por acetonitrila e dosagem do teor de compostos carbonilados que permaneceu no óleo, por espectrometria no UV-Vis (Figura 22).



Figura 22 - Sistema utilizado para a avaliação do desempenho das resinas P-SO₂NH₂ em laboratório.

Para esta determinação quantitativa, foi necessária a preparação de uma curva de calibração no UV-Vis, utilizando soluções de 2-FAL em OMI virgem, de variadas concentrações, seguida de todo o tratamento de extração e derivatização a que estariam sujeitas as amostras submetidas ao tratamento com as resinas.

6.7.1) Curva de Calibração

Para a determinação do teor de 2-FAL remanescente no óleo, determinou-se uma curva de calibração para a comparação do valor lido de absorbância para cada amostra de cada ciclo com concentração remanescente de 2-furfuraldeído no óleo (Figura 23).

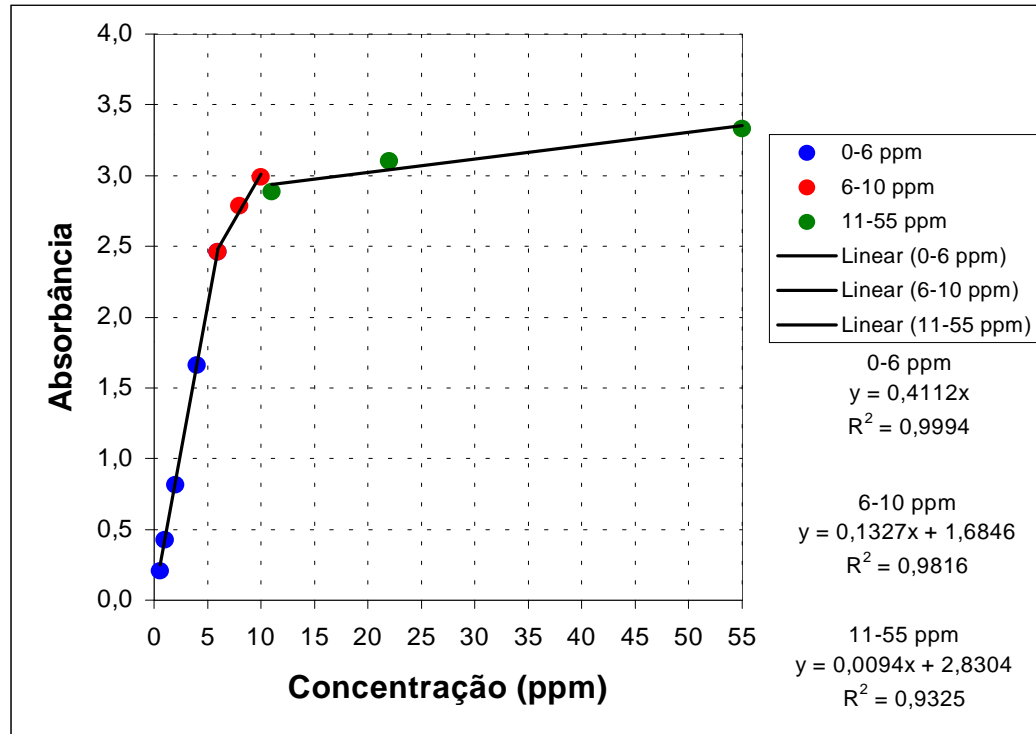


Figura 23 - Curva de calibração obtida por extração de 2-FAL de OMI contaminado.

Como foi possível observar, a curva de calibração não apresenta um perfil único de comportamento para todas as faixas de concentração. A princípio, isso não constitui um problema real uma vez que, de acordo com resultados de análise do LACTEC, as amostras de OMI envelhecido, oriundas de transformadores de potência, apresentam em sua maioria absoluta, teores de 2-FAL abaixo de 6 ppm, sendo de 10 ppm o maior valor registrado até hoje.

6.7.2) Regeneração de Óleo Mineral Isolante Contaminado com Concentração Conhecida de 2-Furfuraldeído

É sabido que a eficiência de uma resina macrorreticulada funcionalizada depende de diversos fatores, entre eles a acessibilidade aos grupos funcionais que se encontram, em sua maior parte, no interior das pérolas de resina. Com isso, para a utilização da resina em um processo de fluxo, é importante, entre outros fatores, o caminho percorrido pelo reagente (ou substrato) – que está associado à altura de coluna ocupada pela massa de resina utilizada – e a velocidade de fluxo.

A bomba peristáltica utilizada para promover a passagem do óleo através da coluna de resina P-SO₂NH₂ foi ajustada para promover o menor fluxo possível, que variou na faixa de 4-5 mL/min (Figura 22).

Devido às dimensões da coluna utilizada e à escala de trabalho, foi estabelecida uma altura de resina na coluna de vidro em torno de 4 a 5 mm, que foi utilizada em todos os experimentos para eliminar esta variável na etapa de comparação dos resultados (Tabela 12).

Também foi estabelecido, para efeito de cálculo, que a quantidade total de 2-FAL presente no óleo a ser analisado seria a necessária para reagir com apenas 10% dos grupos sulfonilhidrazida presentes na massa de resina utilizada na coluna. A utilização de um grande excesso de grupos sulfonilhidrazida, teve o objetivo de evitar que os compostos carbonilados não reagissem por dificuldade de acesso a grupos funcionais livres.

Com estas duas variáveis fixadas e uma vez que cada amostra da resina P-SO₂NH₂ apresentava um teor de grupos funcionais diferente, fez-se necessário variar a concentração de 2-FAL nas amostras de óleo contaminado preparadas (Tabela 13).

Tabela 12 – Massa e altura de resina P-SO₂NH₂ empregada em cada experimento em escala de laboratório.

Avaliação	m_{P-SO₂NH₂} (g)	H (mm)
1	0,2560	4,70
2	0,3050	5,25
3	0,3265	5,55
4	0,2415	4,55
5	0,2175	4,20
6	0,2820	5,50
7	0,2425	4,90
8	0,2355	5,15

m) massa de resina; H) altura ocupada pela resina.

Tabela 13 – Concentração da solução de 2-FAL em OMI virgem, utilizada para cada resina avaliada.

Resina P-SO ₂ NHNH ₂ #	m _{2-FAL} (mg)	Conc. (ppm)
1	8,0	32
2	11,0	44
3	17,0	68
4	13,0	52
5	9,5	38
6	19,0	76
7	22,0	88
8	17,0	68

Terminada a determinação do teor de 2-furfuraldeído remanescente no óleo após cada ciclo de passagem pelas resinas (em um total de 9 ciclos), os resultados foram expressos na forma de gráficos em termos de quantidade de 2-furfuraldeído remanescente (em ppm) por ciclo, conforme a Figura 24.

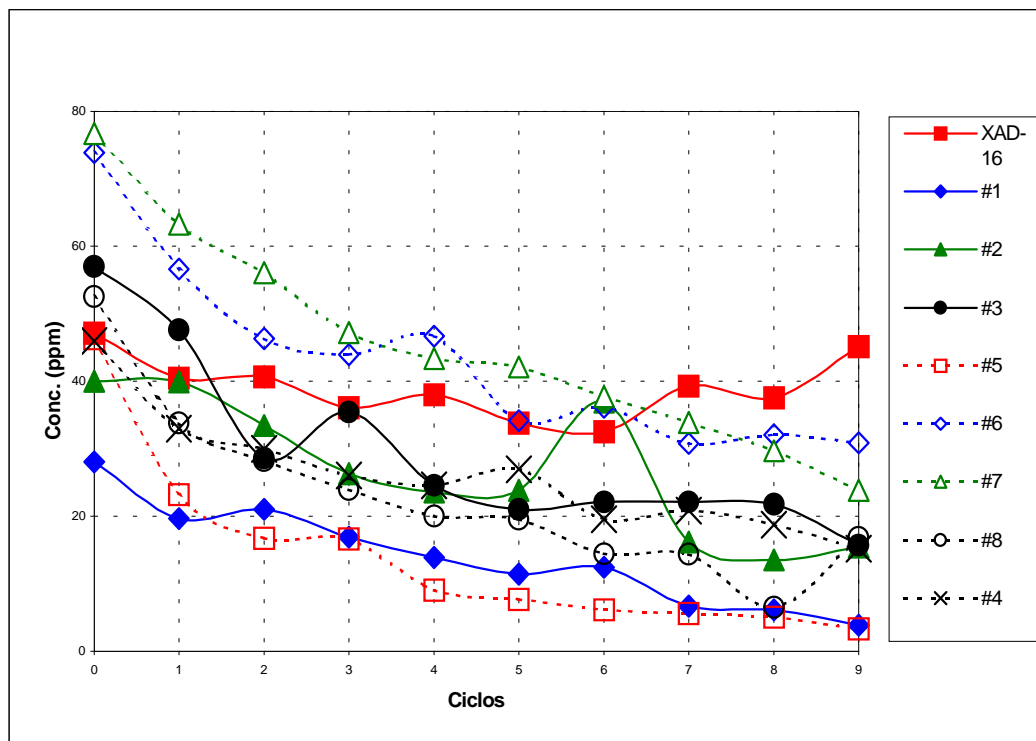


Figura 24 – Desempenho das resinas P-SO₂NHNH₂ na regeneração de OMI com 2-FAL.

Pela observação e comparação entre as curvas de regeneração obtidas, não se pode concluir qual é a melhor resina, pois, as concentrações iniciais são diferentes, uma vez que foram calculados para a reação com uma massa de resina com teor de grupamentos funcionais diferentes e, além disso, para reação de 10% do teor de grupamentos funcionais presentes.

Os dados obtidos foram tratados matematicamente obtendo-se as linhas de tendência para cada uma das curvas e estas foram traçadas iniciando na mesma concentração (Figura 25).

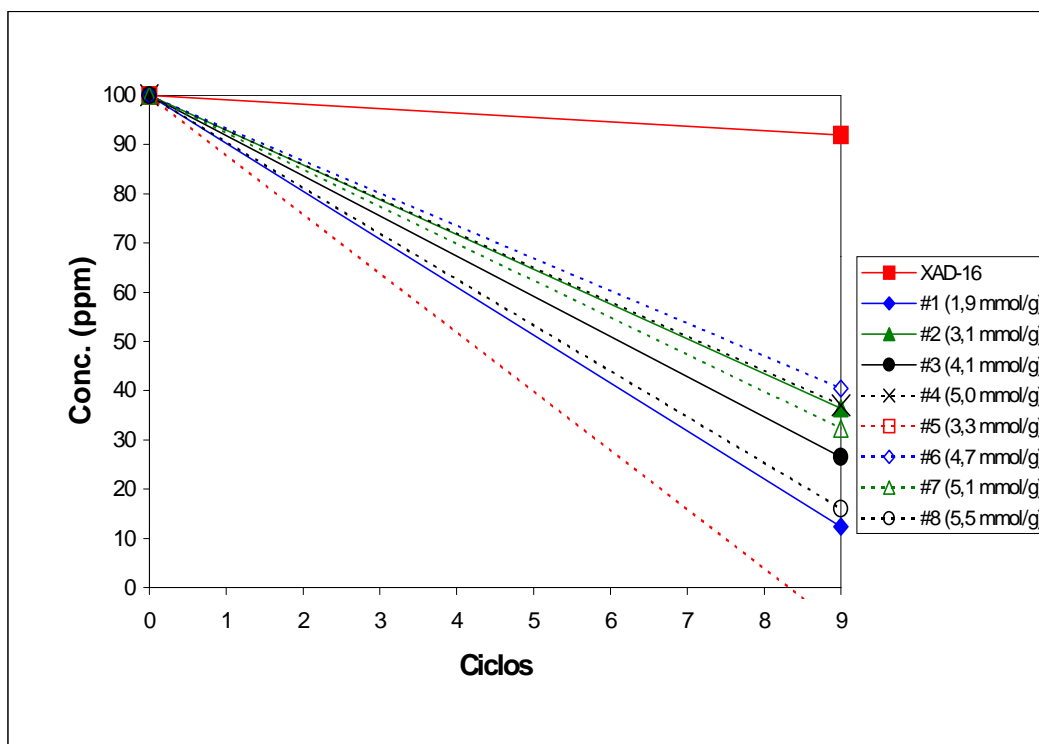


Figura 25 - Linhas de tendência (nº de ciclos para conc. 2-FAL = 0 ppm).

Pela extrapolação dos dados obtidos com as linhas de tendência foi possível estimar o número de ciclos necessários para que houvesse regeneração total do OMI (Tabela 14).

Comparados os resultados entre teor de grupos funcionais, teor de finos e número de ciclos para a regeneração de OMI escolheu-se como a resina de melhores características a resina P-SO₂NH₂ #8 (5,5 mmol/g resina seca), pois, esta resina proporciona maior teor de grupos funcionais, médio teor de finos e um dos menores números de ciclos estimados para a regeneração de OMI.

Tabela 14 - Estimativa do número de ciclos necessários para que houvesse regeneração total do OMI.

Resina	Número de Ciclos
Amberlite XAD-16	111
P-SO ₂ NHNH ₂ #1	10,3
P-SO ₂ NHNH ₂ #2	14,1
P-SO ₂ NHNH ₂ #3	12,3
P-SO ₂ NHNH ₂ #4	14,3
P-SO ₂ NHNH ₂ #5	8,3
P-SO ₂ NHNH ₂ #6	15,1
P-SO ₂ NHNH ₂ #7	13,3
P-SO ₂ NHNH ₂ #8	10,8

6.7.3) Comparação do Método de Determinação da Concentração de 2-Furfuraldeído em Óleo Mineral Isolante

Para testar e garantir os resultados obtidos na determinação do teor de 2-FAL presente no OMI, realizou-se a comparação dos resultados obtidos no UV-VIS com resultados obtidos em análise por HPLC (Figura 26).

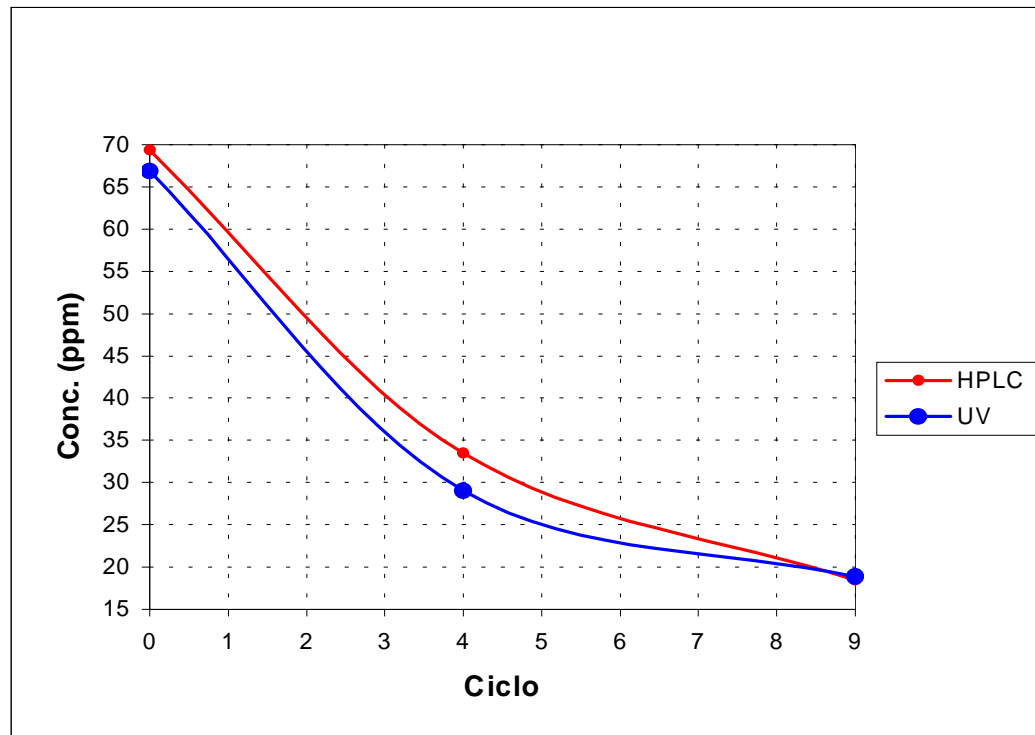


Figura 26 - Comparativo UV-Vis x HPLC para óleo tratado com a resina P-SO₂NHNH₂ #3

Para tanto, no teste em escala de laboratório com a resina P-SO₂NH₂ #3, após realizadas as extrações do 2-FAL e retiradas as alíquotas de acetonitrila/2-FAL para a análise por espectrofotometria no UV-Vis, as frações restantes de acetonitrila sobrenadante foram utilizadas para a realização de análises por HPLC. Deste modo, foi possível comparar os resultados obtidos pelas duas técnicas para as mesmas amostras.

Comparando as curvas de concentração de 2-FAL remanescente obtidas por HPLC e UV-Vis, foi possível observar que os valores são próximos para cada ciclo. Então, a determinação da concentração de 2-FAL pelo método do UV-VIS pode ser considerado validado pelo método HPLC (regulamentado pela ASTM), para concentrações inferiores a 20 ppm.

6.7.4) Regeneração de Óleo Mineral Isolante Contaminado com Concentração de 10 ppm de 2-Furfuraldeído

Após realizada a avaliação do desempenho das resinas poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida na regeneração de OMI contaminado com variadas concentrações conhecidas de 2-FAL, realizou-se uma avaliação com um óleo mineral virgem contaminado com 2-FAL na concentração de 10 ppm utilizando a resina P-SO₂NH₂ #7. Esta concentração foi escolhida por ser o valor máximo encontrado, até hoje, em óleos envelhecidos, analisados pelo LACTEC. Utilizou-se a resina #7 (5,1 mmol/g) em substituição a #8 (5,5 mmol/g), devido à maior quantidade disponível, uma vez que os teores de grupo funcional eram bastante próximos.

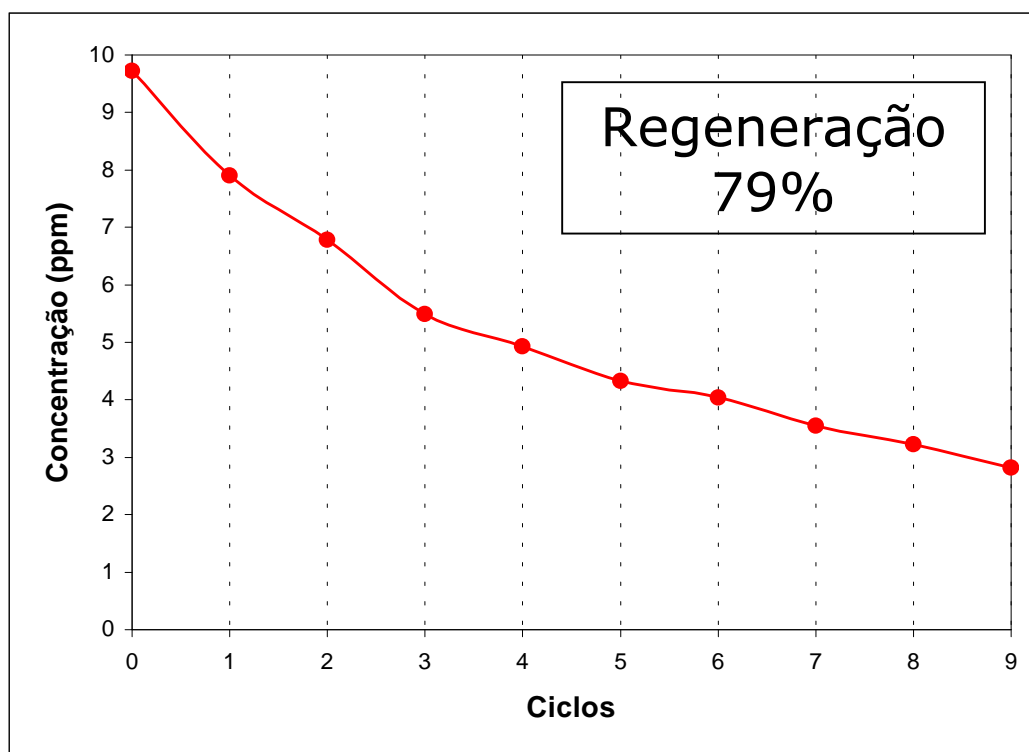


Figura 27 - Regeneração de OMI com 10 ppm de 2-FAL pela resina P-SO₂NH₂ #7

Os resultados, obtidos em escala de laboratório, foram expressos na forma de gráfico em termos de quantidade de 2-FAL (remanescente após cada ciclo) por ciclos, conforme mostra a Figura 27.

Neste experimento, em escala de laboratório, foi possível uma regeneração de 71%, ao final de nove ciclos.

6.7.5) Regeneração de Óleo Mineral Isolante Envelhecido - Ensaio em Pequena Escala

Antes de iniciar os experimentos de regeneração de óleo em grande escala, realizou-se uma avaliação, em escala de laboratório, do desempenho da resina P-SO₂NH₂ #7, na regeneração de um óleo mineral isolante envelhecido (uma amostra real contendo 1,36 ppm de 2-FAL, conforme informações do fornecedor).

Um óleo mineral isolante envelhecido devido às condições de operação em um transformador de potência apresenta diversos outros compostos carbonilados, além do 2-FAL, que não são quantificados mas que são capazes de reagir com os grupamentos sulfonilhidrazida da resina. Como o mesmo óleo seria utilizado em um teste, em larga escala, em um transformador de potência, este experimento visou prever o comportamento da regeneração e obter uma estimativa do número de ciclos necessários para a regeneração do volume total de óleo contido no transformador, utilizando a mesma resina.

No início do experimento uma amostra de óleo foi retirada, antes do tratamento com a resina, e analisada pela mesma técnica utilizada para as demais amostras, para posterior comparação dos resultados. O OMI envelhecido antes do tratamento apresentou uma concentração de 2-FAL = 1,44 ppm determinada em nova análise. Empregou-se uma quantidade de resina suficiente para que apenas 10% do total de grupamentos funcionais reagissem.

Os resultados foram expressos na forma de gráfico, em termos de quantidade de 2-furfuraldeído remanescente após cada ciclo, conforme mostra a Figura 28.

Analisando-se o gráfico da Figura 28, nota-se que a queda mais acentuada da concentração de 2-FAL ocorreu até o quarto ciclo, com uma redução de 1,44 para 0,31 ppm de 2-FAL, ou seja, uma regeneração de 78,4% em quatro ciclos.

Considerando-se o experimento até o décimo ciclo, obteve-se uma redução da concentração de 2-FAL de 1,44 para 0,11 ppm, ou seja, uma regeneração de 92,4% em dez ciclos.

Sendo assim, a partir do quarto ciclo, seriam necessários mais seis ciclos para uma redução de apenas 0,2 ppm na concentração de 2-FAL, o que sugere que seja mais viável economicamente a condução da regeneração somente até o quarto ciclo.

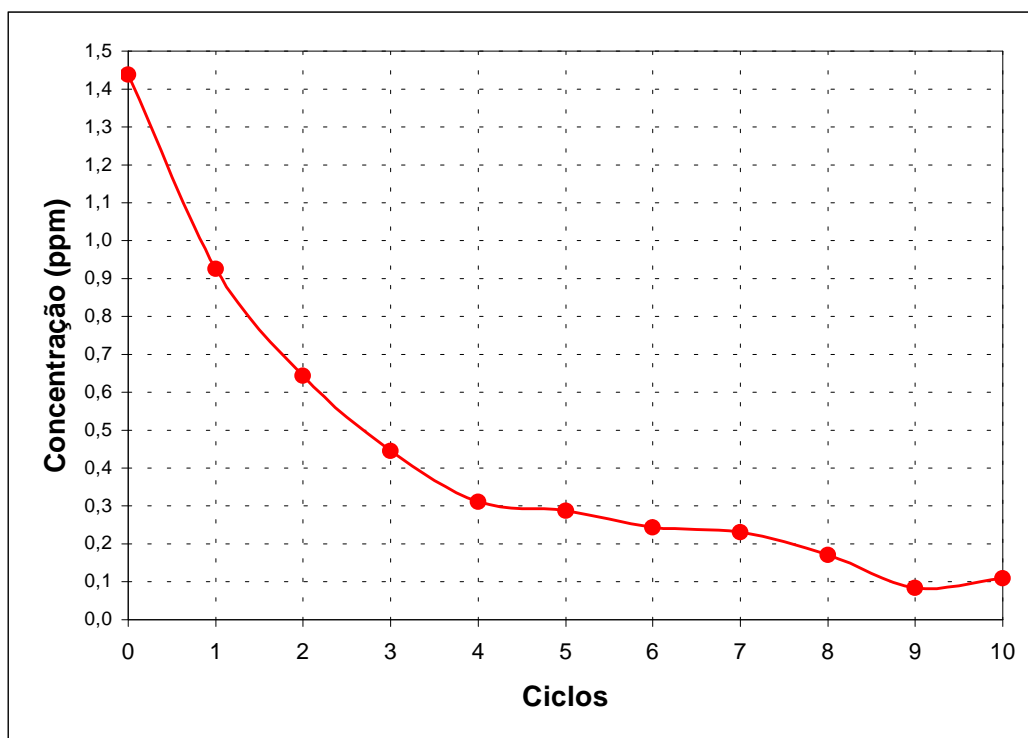


Figura 28 - Regeneração de OMI de transformador contendo 1,36 ppm de 2-FAL, em escala de laboratório, pela resina P-SO₂NH₂ #7 (5,1 mmol/g).

6.7.6) Regeneração de Óleo Mineral Isolante Envelhecido - Ensaio em Grande Escala

A resina P-SO₂NH₂ #7 (5,1 mmol/g) foi utilizada em um primeiro experimento de regeneração em grande escala, que não foi bem sucedido devido a uma séria contaminação presente nos equipamentos utilizados. Uma nova partida de P-SO₂NH₂ foi então sintetizada para a realização de um novo ensaio.

O experimento de regeneração do OMI envelhecido, contido em um transformador de potência com capacidade para 40 L deste óleo, foi realizado nas dependências do LACTEC utilizando o mesmo procedimento descrito para o ensaio em escala de laboratório.

O ensaio foi realizado utilizando-se 12,49 g da resina P-SO₂NH₂ #11, com teor de grupos funcionais sulfonilhidrazida de 5,9 mmol/g de resina seca, que atingiram uma altura de 3,4 cm na coluna. A quantidade de resina foi calculada para que houvesse reação de apenas 1% dos grupos funcionais sulfonilhidrazida presentes na amostra da resina com a quantidade de 2-FAL conhecida contida no OMI envelhecido. Esta variação foi realizada, devido às limitações dos equipamentos disponíveis, para aumentar a massa de resina utilizada e, conseqüentemente, a altura por ela ocupada no interior da coluna de vidro (Figura 29).



Figura 29 - Sistema utilizado para a regeneração de OMI envelhecido, em grande escala, utilizando as resinas P-SO₂NH₂.

Após a retirada de uma alíquota para a determinação da concentração inicial de 2-FAL (que resultou 0,74 ppm de 2-FAL) e para a análise físico-química do óleo, foram realizados cinco ciclos utilizando fluxos elevados e variados, devido às limitações do equipamento, a saber: 225, 283, 249, 305 e 395 mL/min, respectivamente.

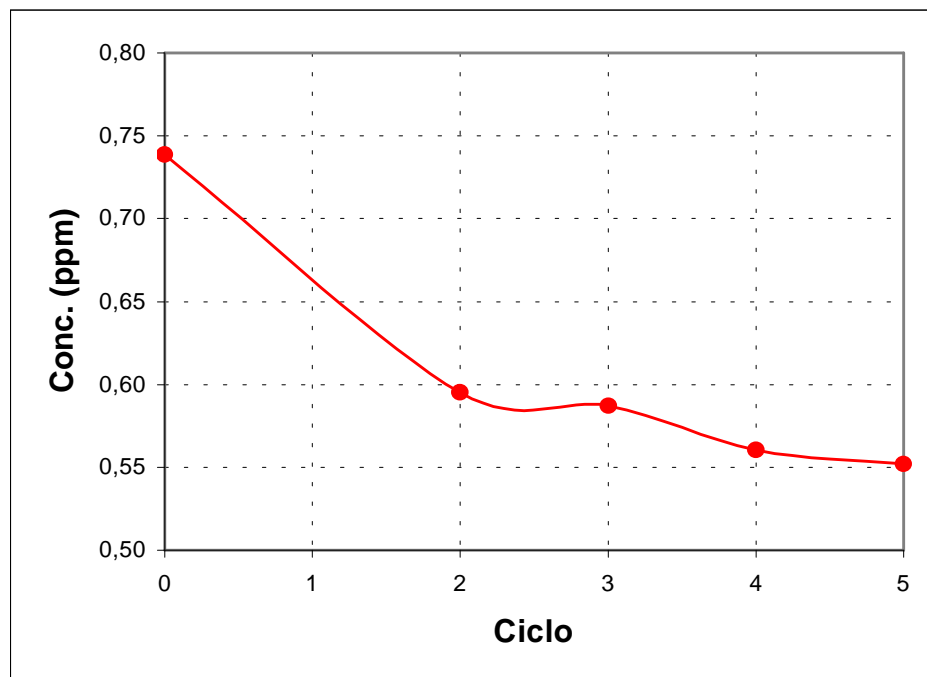


Figura 30 - Teste de regeneração de OMI envelhecido, em grande escala.

Os resultados foram expressos na forma de gráfico, em termos de quantidade de 2-furfuraldeído remanescente após cada ciclo, conforme a Figura 30.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 30, no teste em grande escala, houve uma redução no teor de 2-FAL de 25,3% no quinto ciclo, comprovando a regeneração do OMI envelhecido pela resina P-SO₂NH₂. Este resultado, muito inferior ao obtido na escala de laboratório, pode ser atribuído muito provavelmente à interferência do fluxo que, devido às condições operacionais, foi inevitavelmente muito maior.

6.8) Análise Físico-Química do Óleo Mineral Isolante Regenerado

Desde o início do projeto, teve-se por objetivo a remoção dos compostos carbonilados contaminantes do OMI sem a introdução de novas substâncias no óleo, o que levou à escolha da metodologia sintética estudada pois, se esta introdução ocorresse, as propriedades de isolamento elétrico e transferência de calor poderiam ser afetadas.

Para a comprovação da regeneração do OMI sem a introdução de novas substâncias foram realizados todos os testes físico-químicos que são rotineiramente utilizados, pelas empresas do setor elétrico, para a caracterização e a avaliação do grau de envelhecimento de óleo mineral isolante.

Estes testes foram realizados em amostras coletadas antes e após a realização do teste de campo com transformador e do teste em escala de laboratório com o óleo mineral envelhecido.

A análise físico-química do OMI regenerado em grande escala não apresentou modificações significativas, com relação à amostra recolhida antes do tratamento, conforme demonstra a Tabela 15. Isto indica que durante a regeneração do OMI pela resina P-SO₂NH₂ não houve liberação de contaminantes oriundos da resina, com exceção de um pequeno aumento no teor de água. Este, já era esperado por se tratar de um sub-produto da reação de formação da sulfonilhidrazona, e pelo fato do ensaio ter sido realizado em sistema aberto à atmosfera.

Tabela 15 - Análise físico-química do óleo mineral isolante regenerado, em grande escala.

OMI	I _{OH}	H ₂ O	d ₂₀	FP ₁₀₀	RD	TI
Envelhecido	0,01	30	0,8671	0,6	38	39,3
Regenerado	0,01	36	0,8665	0,7	36	37,5

Onde:

I_{OH}: índice de neutralização (mg KOH/g de óleo) (ASTM D 974-93)

H₂O: teor de água (ppm, m/m) (ASTM D 1533-88/B)

d₂₀ (densidade 20°C) (ASTM D 4052-96)

FP₁₀₀: fator de potência 100°C (%) (ASTM D 924-92)

RD: rigidez dielétrica (kV) (ASTM D 877-87)

TI: tensão interfacial (dina/cm) (ASTM D 971-91)

Uma vez que o ensaio em grande escala foi realizado com uma velocidade de fluxo muito alta, tendo como conseqüência uma menor regeneração do óleo, poderia significar também que o fluxo de óleo para o interior das pérolas de resina, onde está localizada a maior parte dos grupos funcionais, tenha sido prejudicado e, conseqüentemente impurezas, principalmente resíduos das etapas de síntese, poderiam não ter sido liberados para o óleo. Sendo assim, um experimento foi realizado em escala de laboratório, com velocidade de fluxo não superior a 4 mL/min e as amostras coletadas foram submetidas à análise físico-química.

Os resultados obtidos para o teste em escala de laboratório podem ser vistos na Tabela 16.

Tabela 16 - Análise físico-química do OMI regenerado, em escala de bancada.

OMI	I _{OH}	H ₂ O	d ₂₀	FP ₁₀₀	RD	TI
Envelhecido	0,01	17	0,8660	1,0	30	37,1
Regenerado	0,01	22	0,8661	1,2	48	35,6

De acordo os dados obtidos nas análises físico-químicas do OMI (UTOM/LACTEC), não houeram alterações significativas, com relação à amostra recolhida antes do tratamento.

Uma análise criteriosa dos dados das duas tabelas também indica alterações nos valores de fator de potência, rigidez dielétrica e tensão interfacial. Porém, é sabido que o aumento do teor de água no óleo é responsável por estas alterações.

6.9) Regeneração de Óleo Mineral Isolante sob Aquecimento e Agitação

6.9.1) Óleo Mineral Isolante Envelhecido

Este teste, em pequena escala, teve por objetivo: a) avaliar a influência da temperatura do óleo de 60 °C sobre a cinética da reação do 2-FAL com a resina P-SO₂NH₂ e, b) avaliar a necessidade da passagem do óleo através da resina, por comparação entre a eficiência do processo de regeneração em fluxo à temperatura ambiente e o processo realizado em batelada sob aquecimento. Como o óleo no interior do transformador em funcionamento apresenta-se aquecido (60-80 °C), buscou-se também avaliar a viabilidade da regeneração "on line" pela passagem do óleo aquecido através da resina.

O teste foi realizado com a resina P-SO₂NH₂ #7 (teor de GF = 5,1 mmol/g) empregando uma relação 2-FAL:resina de modo a consumir no máximo 10% dos grupos funcionais da resina.

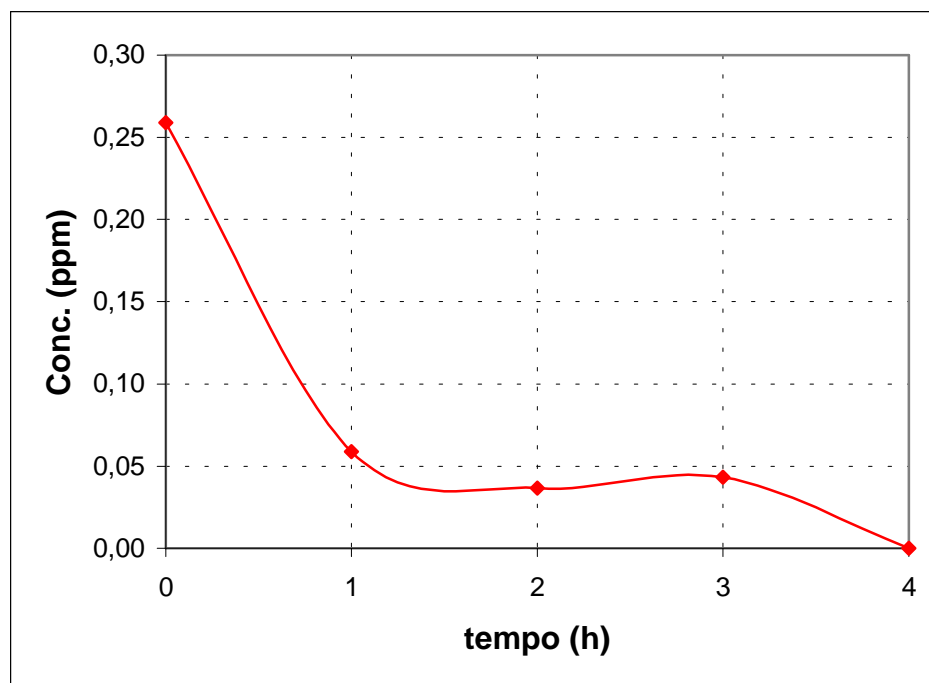


Figura 31 – Regeneração de OMI envelhecido, utilizando resina P-SO₂NH₂ a 60 °C sob e agitação branda.

Concluído o experimento com as amostras de OMI envelhecido, realizou-se a dosagem do teor de 2-furfuraldeído remanescente no OMI regenerado, conforme os procedimentos já descritos. Os resultados são mostrados no gráfico da Figura 31.

Foi possível observar que a regeneração, nestas condições, foi de aproximadamente 100%.

6.9.2) Óleo Mineral Isolante Contaminado com Concentração Conhecida de 2-furfuraldeído

Como a natureza e o teor total de compostos carbonilados no óleo envelhecido é desconhecido, realizou-se um experimento com óleo virgem contaminado com 30 ppm de 2-FAL para melhor observação do efeito da agitação branda e temperatura sobre o processo de regeneração.

O teste foi realizado com a resina P-SO₂NH₂ #7 (teor de GF = 5,1 mmol/g) empregando uma quantidade de resina calculada para que apenas 10% dos grupos funcionais reagissem.

Concluído o experimento, realizou-se a dosagem do teor de 2-furfuraldeído remanescente no OMI regenerado, seguindo os procedimentos já descritos e os resultados são mostrados na Figura 32.

Observou-se que as concentrações de 2-FAL após 5 horas de reação apresentaram valores semelhantes, tanto para o ensaio conduzido à temperatura de 60 °C com um valor de 0,5

ppm quanto para o ensaio conduzido paralelamente à temperatura ambiente com um valor de 0,3 ppm, o que corresponde a um percentual de regeneração de 99%, em ambos os casos.

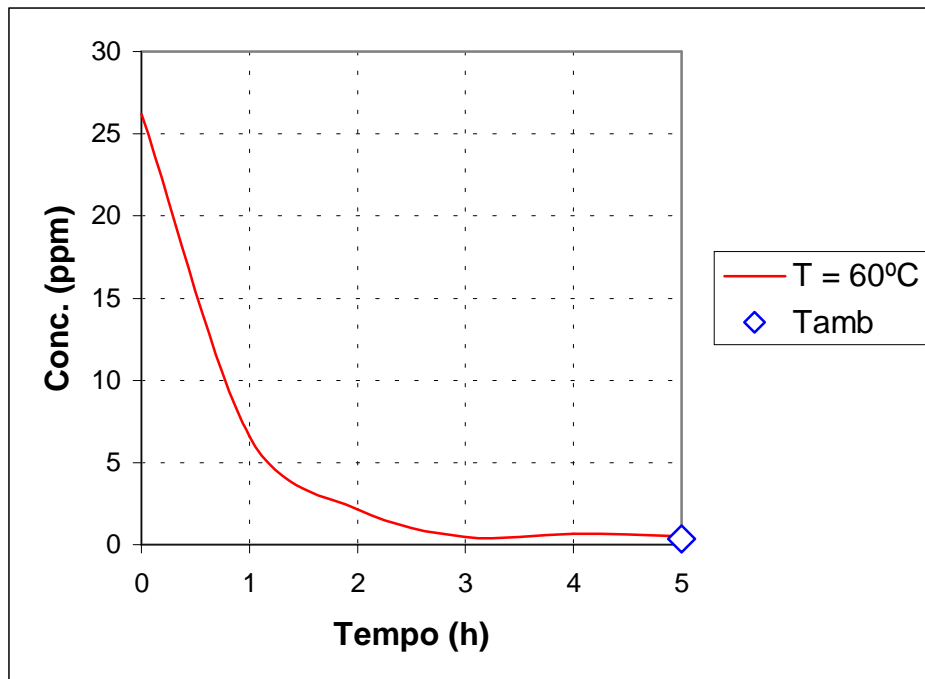


Figura 32 – Regeneração de OMI contaminado com 30 ppm de 2-FAL, utilizando resina, aquecimento e agitação branda.

6.10) Regeneração da Resina Poli(Estireno-Divinilbenzeno) Sulfonilhidrazona

Após o uso na regeneração de óleo mineral isolante, a resina P-SO₂NHNNH₂ é convertida a P-SO₂NHNCRR` pela reação com os compostos carbonilados.

Como os compostos carbonílicos ficam ligados covalentemente à matriz polimérica, na forma de seu derivado hidrazona, a capacidade de remoção desses compostos pela resina é reduzida com o passar do tempo, até sua extinção.

Apesar do elevado custo das resinas de PS-DVB funcionalizadas, sua grande vantagem está na capacidade de reutilização por regeneração dos grupos funcionais reativos. Para reduzir os custos com a regeneração, faz-se necessário o reaproveitamento da resina para nova síntese de reagente polimérico.

Com esse intuito, a resina utilizada no experimento de regeneração de OMI em larga escala, foi lavada para a retirada do óleo envelhecido e utilizada em diversos experimentos na tentativa de regeneração do grupamento funcional.

Diversas reações descritas na literatura aplicadas a moléculas pequenas, foram adaptadas para utilização com a resina P-SO₂NHNCRR' tendo como objetivo principal a exclusão do grupamento oriundo do composto carbonilado, com restituição do grupamento sulfonilhidrazida, pois este seria o processo mais viável para a implementação deste método de regeneração de

OMI em larga escala. Porém, a formação de um intermediário que reduzisse o número de etapas sintéticas para a obtenção da sulfonilhidrazida também seria uma alternativa interessante.

Para a comprovação do processo de regeneração dos grupos funcionais foram realizadas: dosagem do teor de grupos funcionais; teste de regeneração de OMI virgem contaminado com 2-FAL, em escala de laboratório, e espectrometria no infravermelho, conduzidas conforme os procedimentos já descritos.

6.10.1) Pré-tratamento da Resina Utilizada no Teste em Grande Escala

A resina ainda no interior da coluna de vidro foi lavada com excesso de n-hexano (fluxo de 4,0 mL/min) para a remoção do óleo envelhecido, e seca até peso constante.

6.10.2) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Acético e Bicarbonato de Sódio

Para a confirmação da regeneração da resina P-SO₂NHNH₂ utilizando solução 50% (V/V) de ácido acético e solução saturada de bicarbonato de sódio, esta foi submetida à dosagem de teor de grupamentos funcionais -SO₂NHNH₂, regeneração de OMI contaminado com concentração conhecida de 2-FAL e análise por espectrometria no infravermelho, conforme os procedimentos já descritos.

6.10.2.1) Teor de Grupos Hidrazina

A reação com hipoclorito de sódio seguida de iodometria foi utilizada para a determinação do teor de grupos -NHNH₂ presentes na resina antes e depois de seu processo de regeneração. A resina usada P-SO₂NHNCRR' apresentou um teor de grupamentos hidrazina livre de 7,57 mmol/g de resina seca enquanto a resina regenerada P-SO₂NHNH₂ apresentou 4,72 mmol de -NHNH₂ por grama de resina seca, ou seja, uma diferença de 2,853 mmol/g.

Sabe-se que a resina após utilizada no tratamento do óleo, aqui denominada P-SO₂NHNCRR', na verdade apresenta grupamentos sulfonilhidrazona e sulfonilhidrazida (não reagidos). Como esta foi o produto de partida da reação de regeneração da resina com HAc/NaHCO₃, seu teor de grupos funcionais -NHNH₂ deveria ser inferior ao da resina nova e também inferior ao da resina regenerada.

O cálculo do teor de grupamentos hidrazina livre é feito com base na quantidade de hipoclorito de sódio consumida pela massa de resina analisada. Sendo assim, uma justificativa para o resultado obtido poderia estar baseada na possibilidade deste tratamento de regeneração não ter sido eficiente, o que pode ter resultado na permanência de grupos hidrazona ligados à matriz polimérica, além da presença de grupos funcionais -SO₂NHNH₂, (não reagidos + regenerados) e ainda sub-produtos da reação de degradação da hidrazona que podem ter ficado retidos no interior da resina. Se considerarmos a possibilidade de todos estes compostos terem reagido com o hipoclorito de sódio, isso elevaria o teor aparente de grupos funcionais na resina.

6.10.2.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório

A resina tratada com ácido acético e bicarbonato de sódio foi empregada no teste de regeneração de um óleo contendo uma concentração inicial de 2-FAL de 39,0 ppm.

Neste teste em escala de laboratório, a quantidade inicial de 2-FAL no óleo foi reduzida para 26,8 ppm após 9 ciclos (Figura 33), ou seja, uma redução de 31,3%, o que conduziria, empregando métodos matemáticos, a 49,6 ciclos para a regeneração completa do óleo, o que faz com que esta metodologia de regeneração seja comercialmente inviável, se comparada à resina virgem que apresenta 13,3 ciclos para a regeneração completa do óleo.

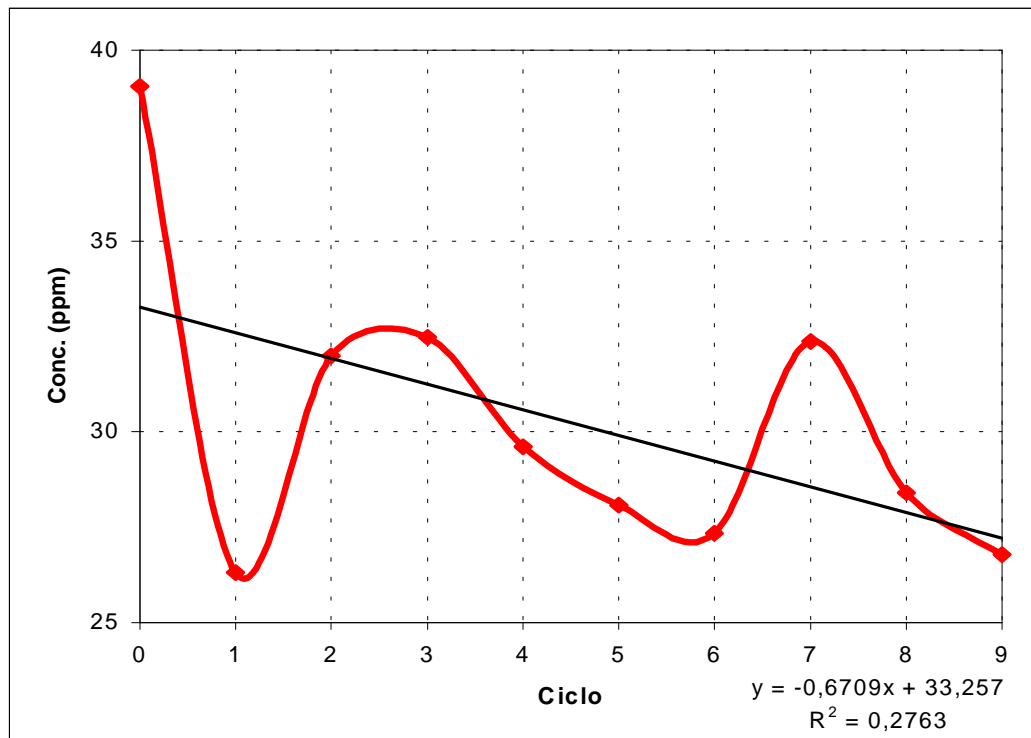


Figura 33 - Regeneração de OMI contaminado com 2-FAL, utilizando resina regenerada por ácido acético/bicarbonato de sódio.

6.10.2.3) Espectrometria no Infravermelho

O espectro de infravermelho da resina regenerada é apresentado na Figura 34.

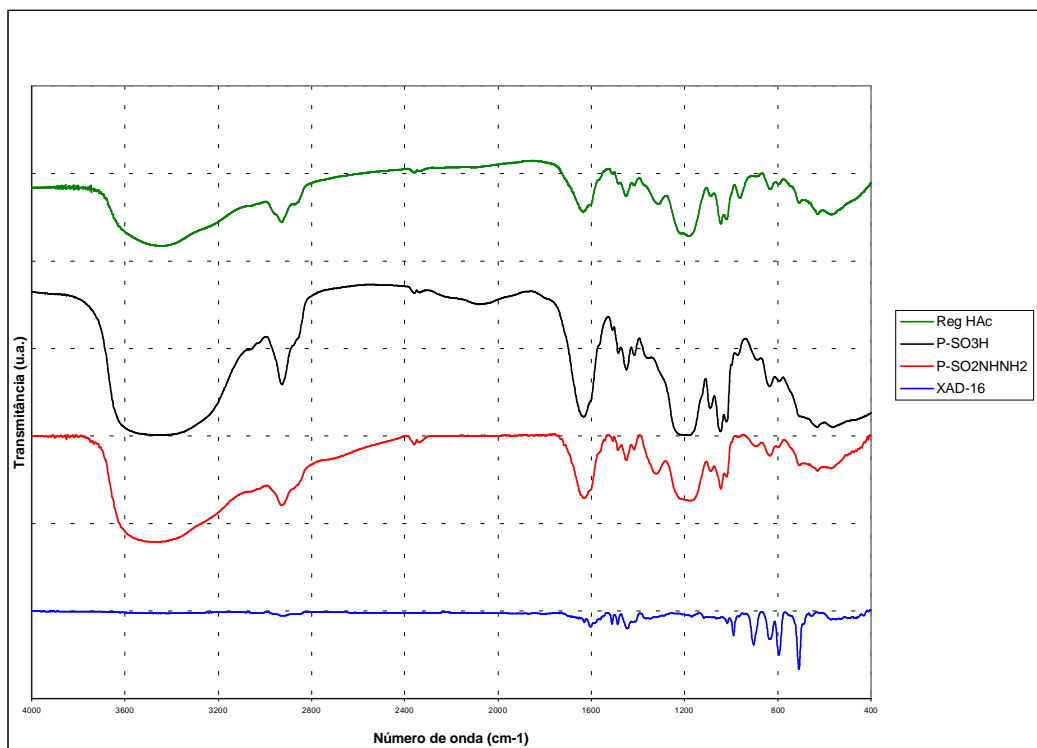


Figura 34. – Espectro no Infravermelho da resina regenerada por ácido acético.

Para a análise por FTIR, o espectro obtido foi comparado aos das resinas Amberlite XAD-16, P-SO₂NHNH₂ e P-SO₃H.

A análise do espectro de FTIR, revelou a presença de sinais em 3484 cm⁻¹, característicos de grupamentos -NH e/ou -OH; 2943 cm⁻¹, característicos de grupamentos -OH; 1652 cm⁻¹, característicos de grupamentos -NH₂ (amina); 1342 cm⁻¹, característicos de grupamentos -SO₂Cl; 1338 e 1333 cm⁻¹, característicos de grupamentos -SO₂; 1227 e 1051 cm⁻¹, característicos de grupamentos -SO₃H e 718 e 650 cm⁻¹, característicos de grupamentos C-S em cloretos sulfônicos [Silverstein, 1991].

Pela presença dos sinais de -SO₃H, característicos de grupo sulfônico, pode-se supor que parte da resina foi hidrolizada e não regenerada, formando ácido sulfônico em lugar da sulfonilhidrazida desejada.

6.10.3) Regeneração da Resina Utilizando Ácido Clorossulfônico e Hidrato de Hidrazina

A confirmação de nova síntese da resina com ácido clorossulfônico e hidrato de hidrazina, foi realizada utilizando processo de análise semelhante ao utilizado para a resina submetida a regeneração com ácido acético e bicarbonato de sódio.

6.10.3.1) Teor de Grupos Hidrazida

Após a análise do teor de grupos funcionais sulfonilhidrazida presentes nas resinas, estas apresentaram 7,57 mmol/g para a resina usada P-SO₂NHNCRR' e 9,10 mmol/g para a resina regenerada P-SO₂NHNNH₂, ou seja, uma diferença de 1,53 mmol/g.

Este resultado mostra que uma maior parcela dos grupamentos funcionais foi regenerada.

Uma justificativa poderia ser: reação em novos pontos da matriz (anéis aromáticos não funcionalizados); existência de grupos funcionais da resina P-SO₂NHNNH₂ que não haviam reagido com os compostos carbonilados e a reação de parte da hidrazona polimérica formada com o hipoclorito de sódio elevando o teor aparente de grupos funcionais da resina.

6.10.3.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório

Realizado o experimento de regeneração da resina com ácido clorossulfônico e hidrato de hidrazina e empregando no teste de regeneração de óleo, obtivemos, a partir de uma concentração inicial de 2-FAL de 30,1 ppm, uma redução para 4,4 ppm, ou seja, uma redução de 85,4%, o que conduziria a aproximadamente 9,0 ciclos para a regeneração completa (Figura 35).

Então, concluiu-se que este processo de regeneração é mais eficiente que o anterior, conduzindo a um resultado semelhante ao que já fora observado em testes com resina virgem.

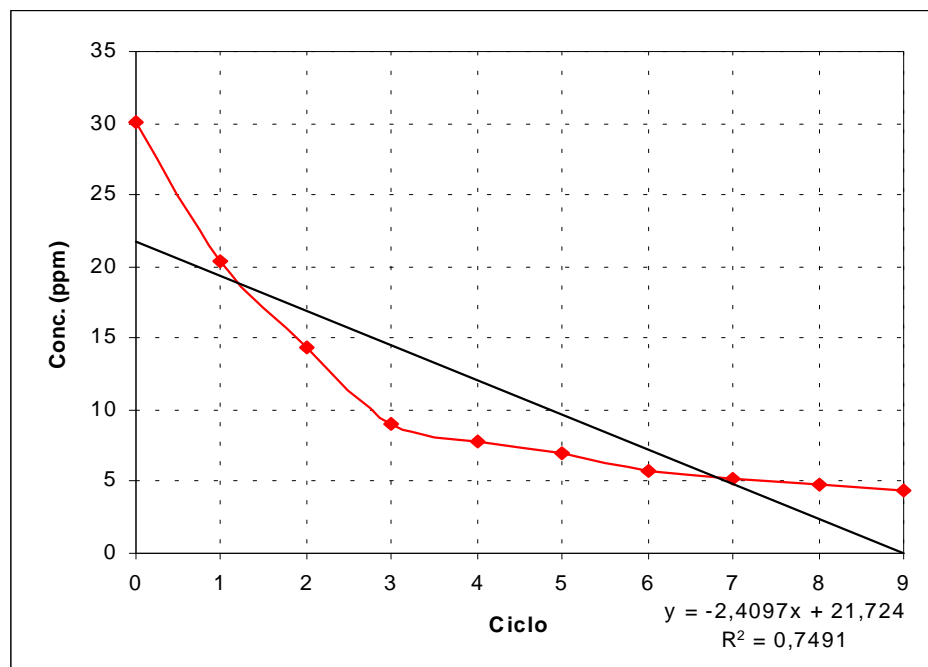


Figura 35 - Regeneração de OMI contaminado com 2-FAL, utilizando resina regenerada por ácido clorossulfônico e hidrato de hidrazina.

6.10.3.3) Espectrometria no Infravermelho

O espectro de infravermelho da resina regenerada é apresentado na Figura 36.

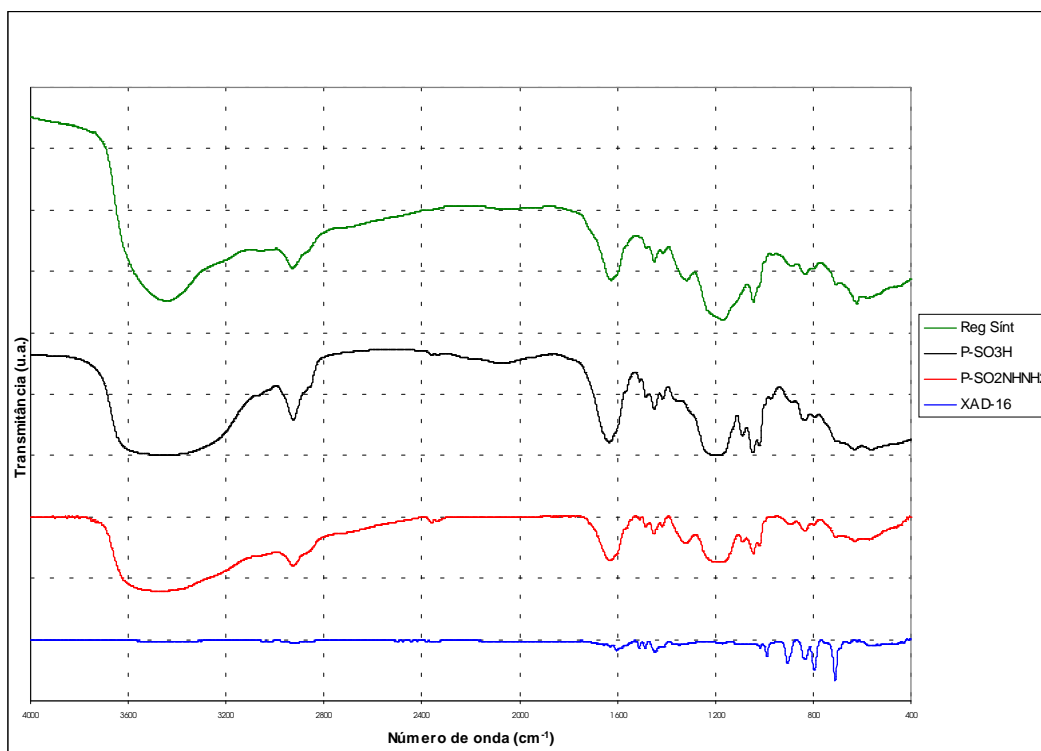


Figura 36 – Espectro no Infravermelho da resina regenerada por ácido clorossulfônico e hidrato de hidrazina.

Para a análise em FTIR, o espectro obtido foi comparado aos das resinas Amberlite XAD-16, poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida) e poli(estireno-divinilbenzeno sulfônica).

Comparando-se os espectros no infravermelho, podemos observar os sinais em 1331 cm^{-1} , 1193 cm^{-1} e 626 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{SO}_2$ e 1635 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{NH}_2$ [Silverstein, 1991].

Pela presença dos picos característicos de $-\text{SO}_2$ e $-\text{NH}_2$ característicos de grupo sulfonilhidrazida, pudemos concluir que a resina foi regenerada.

6.10.4) Regeneração da Resina Utilizando Periodato de Sódio

Os resultados obtidos na tentativa de regeneração da resina, são apresentados abaixo.

6.10.4.1) Teor de Grupos Hidrazina

Após a análise do teor de grupos funcionais sulfonilhidrazida presentes nas resinas, estas apresentaram $7,571\text{ mmol/g}$ para a resina poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazona) e $4,328\text{ mmol/g}$ para a resina poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida) regenerada, ou seja, uma diferença de $3,244\text{ mmol/g}$.

Este resultado mostra que uma maior parcela dos grupamentos funcionais foi regenerada.

A justificativa seria que houve reação de novos pontos da matriz, que grupos funcionais da resina P-SO₂NH₂ não haviam reagido e de parte da hidrazona polimérica formada (produto de reação dos grupos funcionais sulfonilhidrazida com 2-FAL) com o hipoclorito de sódio elevando o teor aparente de grupos funcionais da resina.

6.10.4.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório

Realizada a tentativa de regeneração da resina com periodato de sódio (NaIO₄), metanol (MeOH) e água e empregando no teste de regeneração de óleo, obtivemos uma concentração inicial de 2-FAL de 6,3 ppm e uma redução para 0,2 ppm, ou seja, uma redução de 96,1%, o que conduziria a aproximadamente 5,6 ciclos para regeneração (Figura 37).

Então, concluiu-se que este processo de regeneração é mais eficiente que o anterior, conduzindo a um resultado melhor que aqueles observados em testes com resina virgem, que é de 13,3 ciclos para a regeneração total.

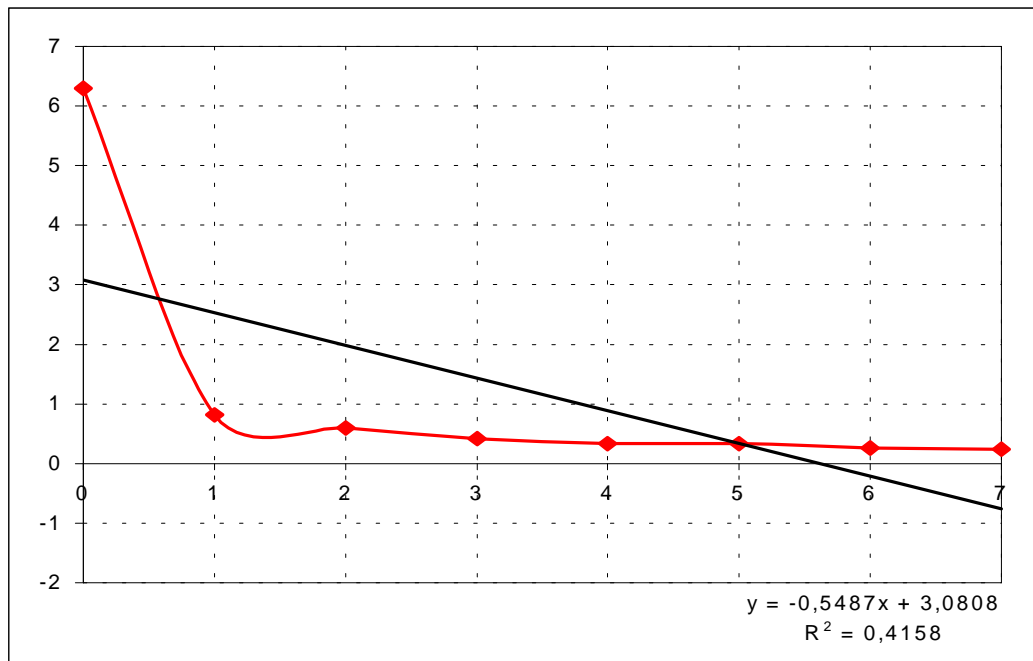


Figura 37 – Regeneração da resina P-SO₂NH₂ utilizando periodato de sódio.

6.10.4.3) Espectrometria de Infravermelho

O espectro de infravermelho da resina regenerada é apresentado na Figura 38.

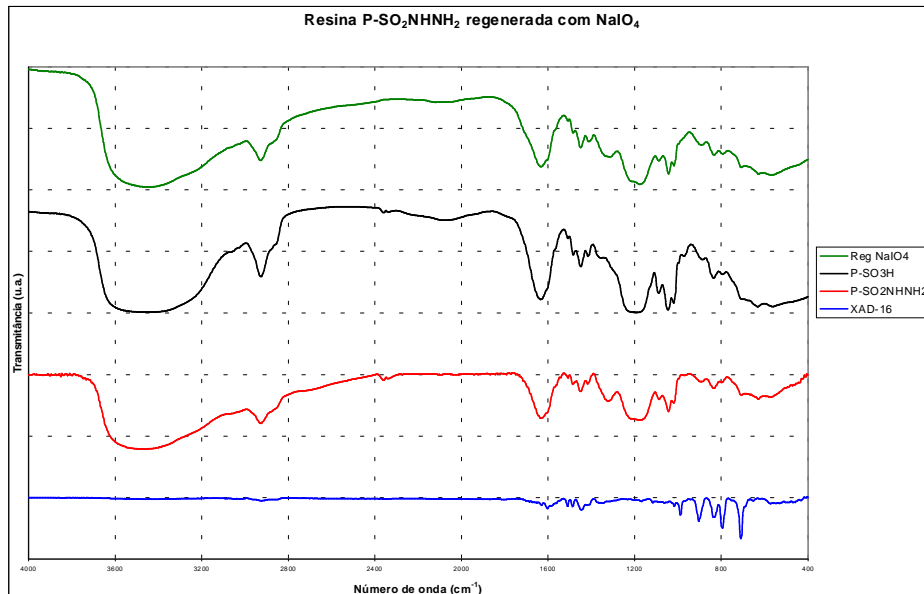


Figura 38 – Espectro no Infravermelho da resina regenerada por periodato de sódio.

Para a análise em FTIR, o espectro obtido foi comparado aos das resinas Amberlite XAD-16, poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida) e poli(estireno-divinilbenzeno sulfônica).

Comparando-se os espectros no infravermelho, podemos observar os sinais em 1346 cm^{-1} , 1222 cm^{-1} e 609 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{SO}_2$ e 1639 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{NH}_2$ [Silverstein].

6.10.5) Utilizando Ácido Acético e Acetato de Sódio

Os resultados obtidos na tentativa de regeneração da resina, são apresentados abaixo.

6.10.5.1) Teor de Grupos Hidrazina

Após a análise do teor de grupos funcionais sulfonilhidrazida presentes nas resinas, estas apresentaram $7,571\text{ mmol/g}$ para a resina poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazona) e $5,500\text{ mmol/g}$ para a resina poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida) regenerada, ou seja, uma diferença de $2,071\text{ mmol/g}$.

Este resultado mostra que uma maior parcela dos grupamentos funcionais foi regenerada.

A justificativa seria que houve reação de novos pontos da matriz, que grupos funcionais da resina $\text{P-SO}_2\text{NHNH}_2$ não haviam reagido e de parte da hidrazona polimérica formada (produto de reação dos grupos funcionais sulfonilhidrazida com 2-FAL) com o hipoclorito de sódio elevando o teor aparente de grupos funcionais da resina.

6.10.5.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório

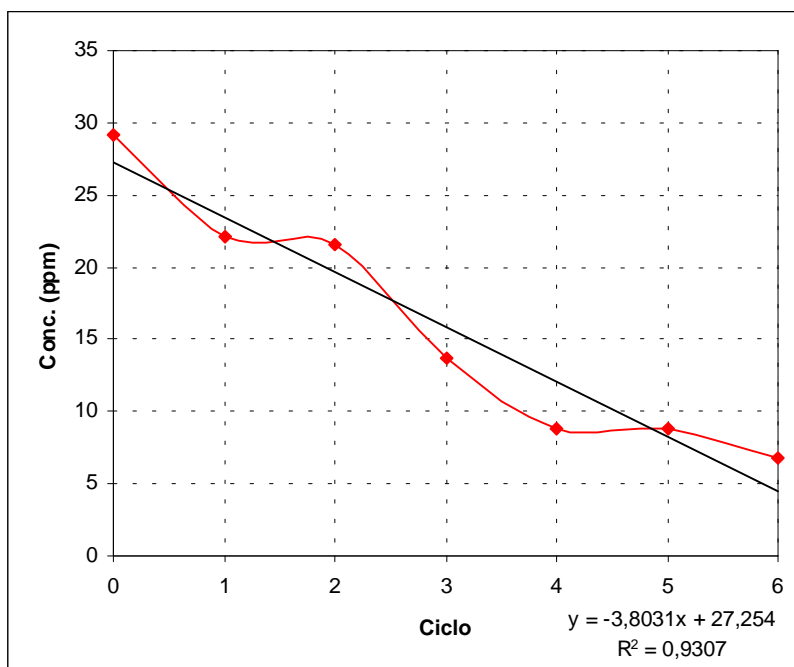


Figura 39 – Regeneração da resina P-SO₂NH₂ utilizando ácido acético e acetato de sódio.

Realizada a tentativa de regeneração da resina com periodato de sódio (NaIO₄), metanol (MeOH) e água e empregando no teste de regeneração de óleo, obtivemos uma concentração inicial de 2-FAL de 29,1 ppm e uma redução para 6,8 ppm, ou seja, uma redução de 76,7%, o que conduziria a aproximadamente 7,2 ciclos para regeneração (Figura 39).

Então, concluiu-se que este processo de regeneração é tão eficiente quanto o anterior, conduzindo a um resultado melhor que aos que já foram observados em testes com resina virgem.

6.10.5.3) Espectrometria de Infravermelho

O espectro de infravermelho da resina regenerada é apresentado na Figura 40.

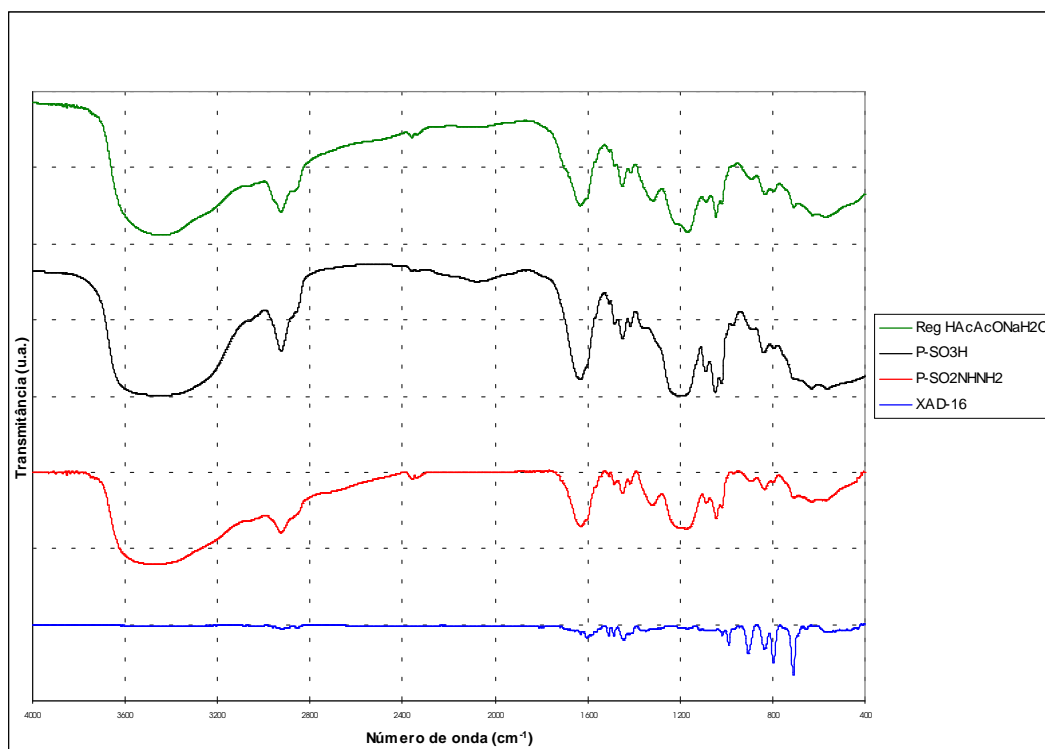


Figura 40 – Espectro no Infravermelho da resina regenerada por ácido acético e acetato de sódio.

Para a análise em FTIR, o espectro obtido foi comparado aos das resinas Amberlite XAD-16, poli(estireno-divinilbenzeno sulfonilhidrazida) e poli(estireno-divinilbenzeno sulfônica).

Comparando-se os espectros no infravermelho, pode-se observar os sinais em 1334 cm^{-1} , 1178 cm^{-1} e 584 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{SO}_2$ e 1638 cm^{-1} , característicos de grupamentos $-\text{NH}_2$ [Silverstein, 1991].

6.10.6) Utilizando Ácido Clorídrico e Bicarbonato de Sódio

Para a confirmação da regeneração da resina $\text{P-SO}_2\text{NHNH}_2$ utilizando solução aquosa de ácido clorídrico (concentração = $1,7\text{ mol/L}$) e solução saturada de bicarbonato de sódio, procedeu-se conforme já relatado as outras resinas.

6.10.6.1) Teor de Grupos Hidrazina

Para o teor de grupamentos funcionais hidrazina, obteve-se para a resina utilizada em teste em grande escala $7,57\text{ mmol/g}$ de resina seca e para a resina regenerada $5,26\text{ mmol/g}$ de resina seca.

Para explicar tal comportamento, concluiu-se que pode ter havido reação dos grupos funcionais sulfonilhidrazida remanescentes na resina que por ventura não teriam reagido e da

hidrazona polimérica formada (produto de reação dos grupos funcionais sulfonilhidrazida com 2-FAL) com o hipoclorito de sódio elevando o teor aparente de grupos funcionais da resina.

6.10.6.2) Teste de Desempenho da Resina Regenerada por Utilização na Regeneração de OMI Contaminado com 2-FAL, em Escala de Laboratório

No teste em escala de laboratório, a quantidade de 2-FAL remanescente no óleo foi reduzida de um valor inicial encontrado de 42,6 ppm para 23,8 ppm, ou seja, uma redução de 44,1%, o que nos conduziria, empregando métodos matemáticos, a 30,8 ciclos para regeneração completa do óleo, o que se torna inviável em termos industriais.

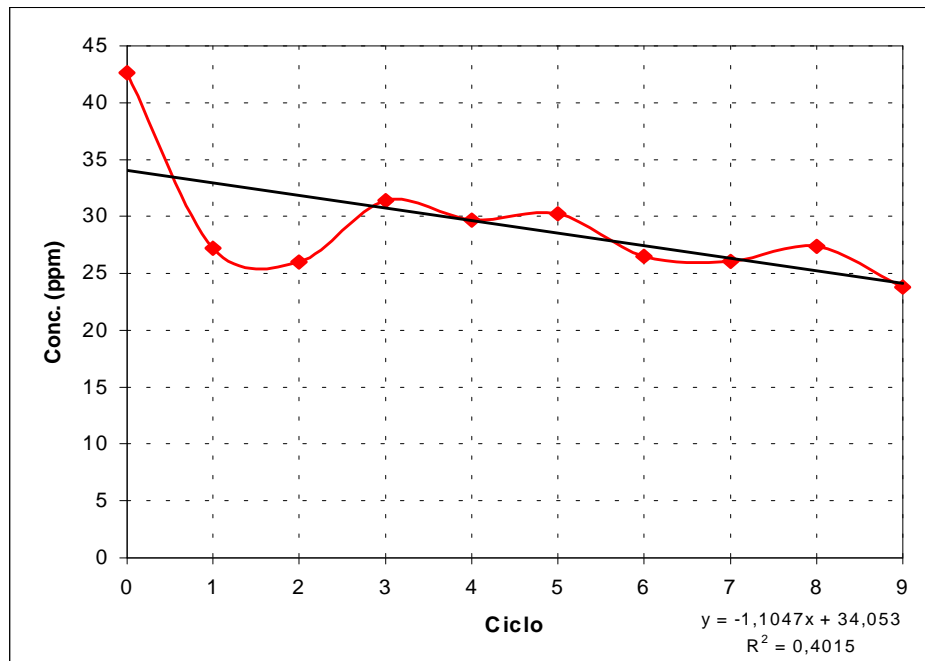


Figura 41 – Regeneração da resina P-SO₂NHNH₂ com ácido clorídrico e bicarbonato de sódio.

6.10.6.3) Espectrometria de Infravermelho

Para a análise por FTIR, o espectro obtido foi comparado aos das resinas Amberlite XAD-16, poli(estireno-divinilbenzeno)sulfonilhidrazida e poli(estireno-divinilbenzeno) sulfônica.

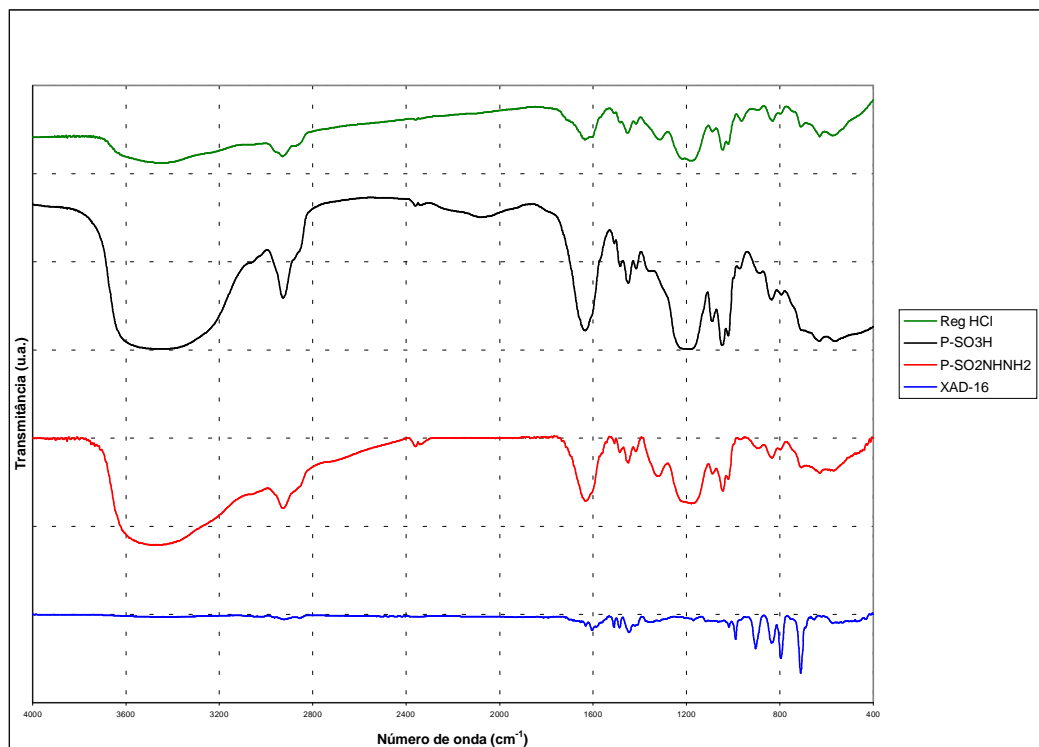


Figura 42 – Espectro no Infravermelho da resina regenerada utilizando ácido clorídrico e bicarbonato de sódio.

A análise do espectro de FTIR, revelou a presença de sinais em 3474 cm^{-1} , característicos de grupamentos -NH e/ou -OH ; 2943 cm^{-1} , característicos de grupamentos -OH ; 1645 cm^{-1} , característicos de grupamentos -NH_2 (amina); 1330 cm^{-1} , característicos de grupamentos $\text{-SO}_2\text{Cl}$; 1338 e 1333 cm^{-1} , característicos de grupamentos -SO_2 ; 1219 e 1049 cm^{-1} , característicos de grupamentos $\text{-SO}_3\text{H}$ e 711 e 650 cm^{-1} característicos de grupamentos C-S em cloretos sulfônicos [Silverstein, 1991].

Pela presença dos sinais característicos de -OH e $\text{-SO}_3\text{H}$, de grupo sulfônico, pode-se concluir que a resina foi parcialmente hidrolizada e não regenerada, formado ácido sulfônico ao invés de sulfonilhidrazida, como desejado.

Realizados os ensaios destinados à tentativa de regeneração da resina funcionalizada empregada no tratamento de OMI envelhecido, pode-se observar que apesar dos espectros de FTIR indicarem os sinais relativos a -SO_2 e -NH_2 , e alteração do teor de grupos funcionais presentes nas regenerações empregando ácido acético/bicarbonato de sódio e também com ácido clorídrico, não houve remoção significativa do 2-FAL em teste em escala laboratorial, tornando o processo improdutivo. Entretanto, bons resultados em termos de teores de grupamentos

funcionais e número de ciclos para regeneração foram obtidos na regeneração empregando-se: ácido clorossulfônico/hidrato de hidrazina; metaperiodato de sódio e o sistema ácido acético/acetato de sódio, comparáveis aos resultados obtidos com uma resina virgem.

6.11) Estudo do Efeito do Tempo de Extração de 2-Furfuraldeído do Óleo Mineral Isolante por Acetonitrila

Para a extração do 2-FAL do OMI contaminado, pelo procedimento utilizado, são requeridos quarenta minutos de agitação em mesa agitadora.

Como este é um tempo relativamente longo, busca-se com este experimento, otimizar o tempo de extração.

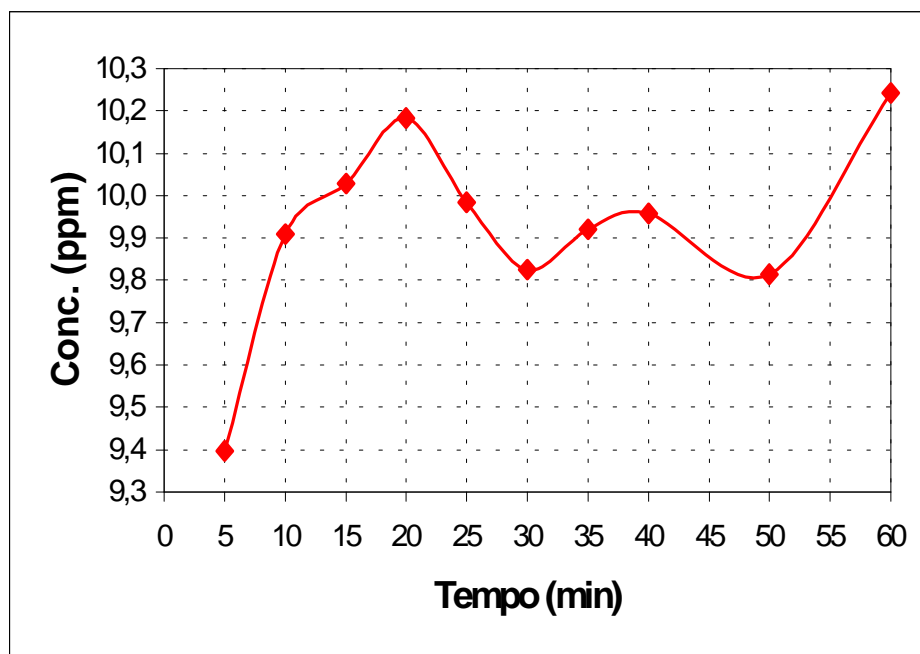


Figura 43 – Efeito do tempo de extração de 2-FAL por acetonitrila.

Como podemos observar no gráfico da Figura 43, para uma concentração inicial teórica de 12 ppm de 2-FAL (calculada a partir do preparo da solução em OMI virgem), variando os tempos de extração de cinco a sessenta minutos os valores obtidos tiveram como mínimo 9,4 ppm e 10,2 ppm, respectivamente.

Na faixa de 10 a 50 minutos, a concentração de 2-FAL em acetonitrila varia muito pouco (na faixa de 9,8 a 10,2 ppm) e o perfil da curva não apresenta um padrão de comportamento.

No intervalo de tempo utilizado no experimento, foram observados dois pontos de máximo de extração: 20 e 60 min que apresentaram o mesmo valor: 10,2 ppm. O experimento foi conduzido em duplicata.

Foi possível também observar que no tempo de extração de 40 min, a concentração obtida foi de 10 ppm. Ou seja, a flutuação entre o resultado obtido com 40 min de extração e com 20 min de extração (um dos pontos de máximo) foi de apenas 2%.

Então, podemos concluir que o tempo de extração pode ser minimizado, de 40 para 20 minutos, não alterando significativamente o resultado final.

6.12) Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com a finalidade de observar os efeitos que a variação da concentração de ácido clorossulfônico e de 1,2-dicloroetano teriam sobre a superfície das resinas sintetizadas.

A MEV foi empregada para as resinas Amberlite XAD-16, resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada #7, resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #1 e #7 e para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida regenerada.

As amostras foram tomadas parte da fração grossa, pérolas inteiras, e da parte da fração fina, pérolas partidas durante o proceso.

6.12.1) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina Amberlite XAD-16

As MEV's para a resina Amberlite XAD-16 podem ser vistas nas figuras abaixo.

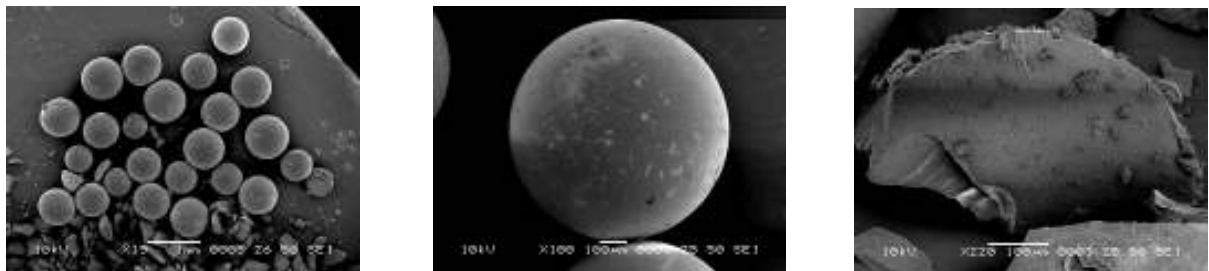


Figura 44 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina Amberlite XAD-16 com aumentos de 19x, 100x e 220x.

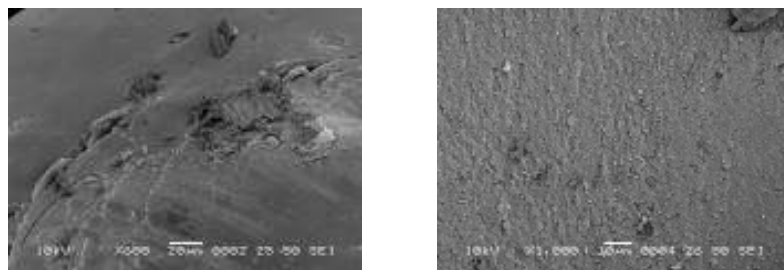


Figura 45 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina Amberlite XAD-16 com aumentos de 600x e 1000x.

Na figura que representa a resina com um aumento de 19x, podemos observar as pérolas com tamanho e forma uniforme (dentro da faixa especificada).

Na figura que representa a resina com um aumento de 100x, podemos observar a pérola com a superfície perfeitamente uniforme, sem deformações ou rachaduras.

Nas figuras que representam a resina com aumentos de 220x, 600x e 1000x, podemos observar o interior da esfera com a superfície porosa perfeitamente uniforme.

6.12.2) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada

As MEV's para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada podem ser vistas nas figuras abaixo.

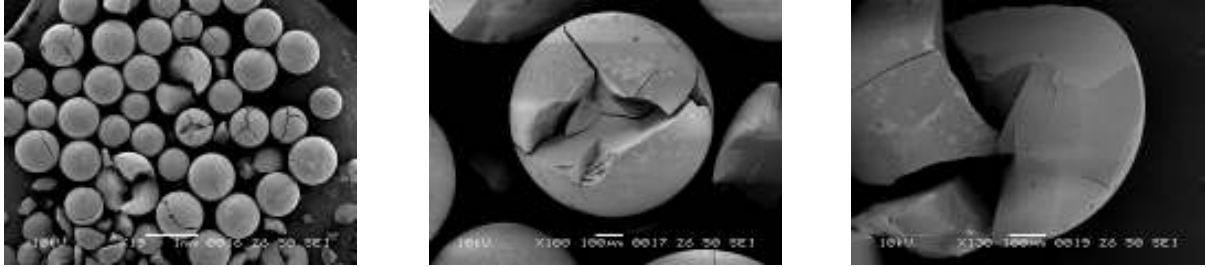


Figura 46 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada com aumentos de 19x, 100x e 130x.

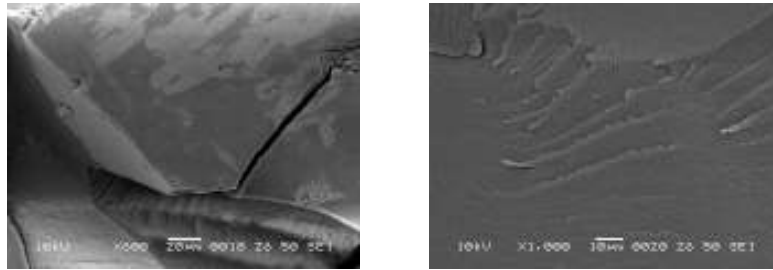


Figura 47 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) clorossulfonada com aumentos de 600x e 1000x.

Na figura que representa a resina com um aumento de 19x, pode-se observar as pérolas com rachaduras.

Na figura que representa a resina com um aumento de 100x, pode-se observar a pérola com rachaduras em toda a sua extensão.

Nas figuras que representam a resina com aumento de 130x e 600x, pode-se observar o interior da rachadura da pérola com a superfície porosa perfeitamente uniforme.

Na figura que representa a resina com aumento de 1000x, podemos observar o interior da esfera com a superfície mais porosa que a observada na resina Amberlite, mas, perfeitamente uniforme.

De forma geral, pode-se dizer que as pérolas da resina clorossulfonada apresentam as pérolas deterioradas por rachaduras, devido a terem sido submetidas a reação com ácido clorossulfônico, que é extremamente oxidante e conduziu a uma reação exotérmica, devido a

natureza da reação de formação do grupo funcional e das moléculas de ácidos clorídrico e sulfúrico associadas. Com a reação exotérmica, o solvente volátil pode vaporizar no interior da pérola de resina, vindo a fraturá-la.

6.12.3) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #1

As MEV's para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #1 podem ser vistas nas figuras abaixo.

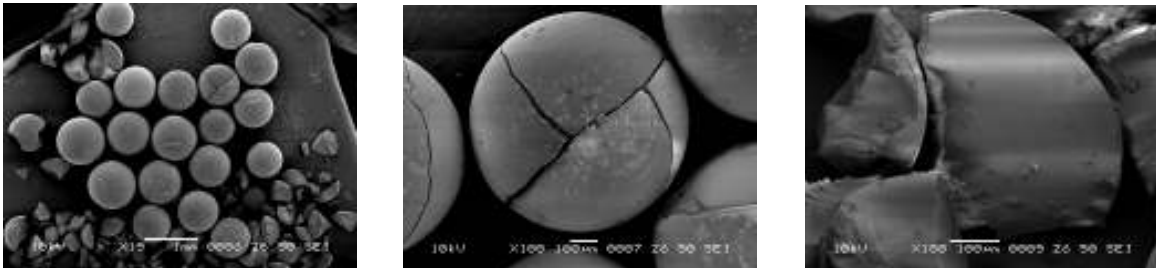


Figura 48 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #1 com aumentos de 19x, 100x e 180x.

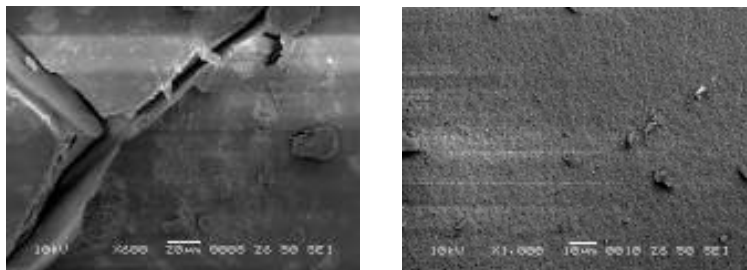


Figura 49 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #1 com aumentos de 600x e 1000x.

Na figura que representa a resina com um aumento de 19x, pode-se observar as pérolas com rachaduras.

Na figura que representa a resina com um aumento de 100x, pode-se observar a pérola com rachaduras em toda a sua extensão.

Nas figuras que representam a resina com aumento de 180x e 600x, pode-se observar o interior da rachadura da pérola com a superfície porosa perfeitamente uniforme.

Na figura que representa a resina com aumento de 1000x, pode-se observar o interior da esfera com a superfície mais porosa que a observada na resina Amberlite, mas, perfeitamente uniforme.

De forma geral, pode-se dizer que as pérolas da resina sulfonildrazida #1 apresentam as pérolas mais deterioradas em termos de rachaduras que as da clorossulfonada, devido a terem sido submetidas a uma segunda reação.

6.12.4) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #7

As MEV's para a resina resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #7 podem ser vistas nas figuras abaixo.

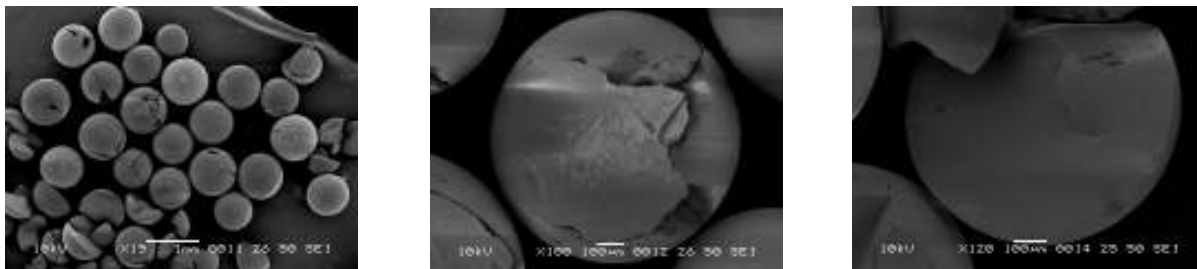


Figura 50 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #7 com aumentos de 19x, 100x e 120x.

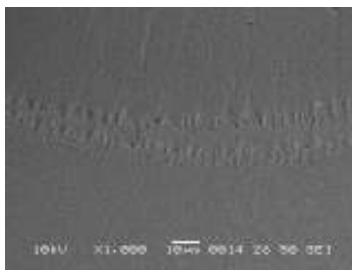


Figura 51 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida #7 com aumento de 1000x.

Na figura que representa a resina com um aumento de 19x, pode-se observar as pérolas com maior número de rachaduras por unidade.

Na figura que representa a resina com um aumento de 100x, pode-se observar a pérola com grandes rachaduras em toda a sua extensão.

Na figura que representa a resina com aumento de 120x, pode-se observar o interior da rachadura da pérola com a superfície porosa perfeitamente uniforme.

Na figura que representa a resina com aumento de 1000x, pode-se observar o interior da esfera com a superfície mais porosa que a observada na resina Amberlite, mas, perfeitamente uniforme.

De forma geral, pode-se dizer que as pérolas da resina sulfonildrazida #7 apresentam as pérolas mais deterioradas em termos de rachaduras que as da #1, devido a terem sido submetidas a uma maior concentração de ácido clorossulfônico.

6.12.5) Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida regenerada

As MEV's para a resina resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida regenerada podem ser vistas nas figuras abaixo.

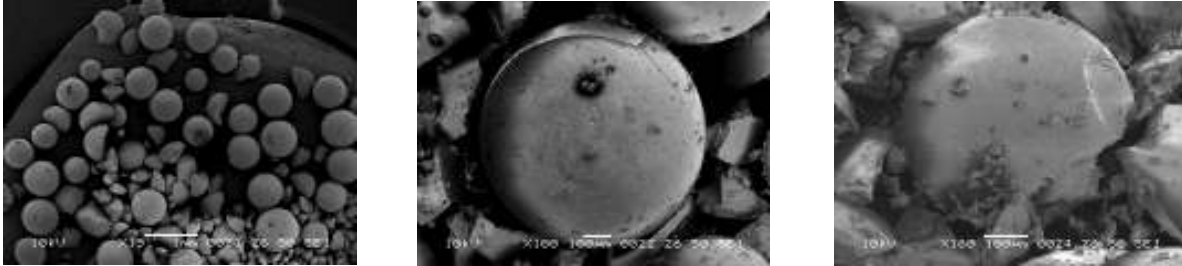


Figura 52 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida regenerada com aumentos de 19x, 100x e 160x.

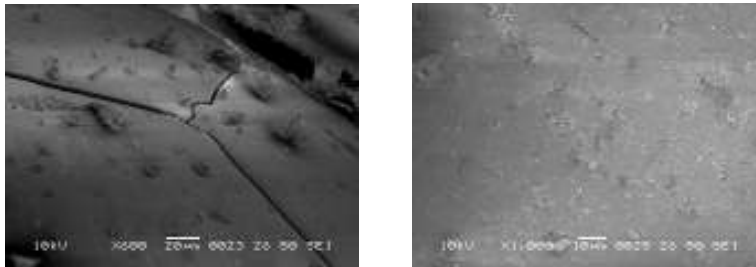


Figura 53 - Microscopia Eletrônica de Varredura para a resina poli(estireno-divinilbenzeno) sulfonilhidrazida regenerada com aumentos de 600x e 1000x.

Na figura que representa a resina com um aumento de 19x, pode-se observar as pérolas com rachaduras alterações na cor devido a possível acúmulo de contaminantes provenientes do óleo.

Na figura que representa a resina com um aumento de 100x e 600x, pode-se observar a pérola com grandes rachaduras em toda a sua extensão e alterações na cor.

Na figura que representa a resina com aumento de 160x, pode-se observar o interior da rachadura da pérola com a superfície porosa perfeitamente uniforme.

Na figura que representa a resina com aumento de 1000x, pode-se observar o interior da esfera com a superfície mais porosa e com aspecto quebradiço que nas demais resinas.

De forma geral, pode-se dizer que as pérolas da resina regenerada apresentam as pérolas mais deterioradas em termos de rachaduras que as anteriores, com alterações na cor e porosidade interna, devido a terem sido submetidas a sucessivas de reações (síntese do intermediário, síntese do produto, reação de regeneração do OMI envelhecido e reação de regeneração do grupo funcional sulfonilhidrazida).

7) CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

Foi possível obter resinas macrorreticuladas contendo grupamentos sulfonilhidrazida que apresentaram um teor de grupamentos funcionais muito superior ao de produtos encontrados no mercado. A obtenção de um maior teor de grupamentos funcionais reativos proporciona uma maior eficiência na remoção dos compostos carbonílicos, com a utilização de uma menor quantidade de resina e conseqüentemente um menor custo de operação.

Os teores de grupamentos hidrazina nos polímeros funcionalizados obtidos a partir da resina Lewatit SPC-112 ou Amberlite XAD-16 não apresentaram diferenças significativas.

A fração selecionada para utilização neste projeto foi aquela obtida em maior volume, cujo diâmetro das pérolas se situou na faixa de 0,59-0,84 mm.

O valor encontrado para o teor de grupos funcionais foi de 3,8 mmol de grupos $-SO_3H$ por grama de resina seca.

A resina PS-DVB foi considerada a mais adequada como material de partida, principalmente devido ao menor custo.

A resina P-SO₂NHNH₂ foi obtida com diversos teores de grupos funcionais, sendo os melhores resultados, na faixa 5,1-6,3 mmol/g resina seca, resultado superior ao encontrado na literatura (1,8 a 3,0 mmol/g resina seca).

Na determinação do teor de 2-FAL residual, foram obtidos resultados comparáveis utilizando as técnicas de HPLC e UV-VIS.

Em escala de laboratório, foi possível uma regeneração de 79% do OMI real no final do 4º ciclo, o que não se repetiu no teste prático com transformador, principalmente devido à influência do fluxo. Neste caso, foi observada uma regeneração de 25% após o quinto ciclo.

A resina P-SO₂NHNH₂ mostrou-se eficiente na remoção de compostos carbonilados no OMI, monitorados pela concentração de 2-FAL.

O fluxo de OMI durante o experimento é importante para a eficiência do processo de regeneração sendo necessária sua otimização.

A análise físico-química do OMI não indicou alterações significativas após 4 ciclos de passagem pela resina.

A resina P-SO₂NHNH₂ foi sintetizada com um custo aproximado de R\$ 900,00 por 100 g de resina seca, custo muito menor que o de resinas similares importadas, cujo custo é de US\$ 930,00 por 100 g de resina seca. Vale salientar, que, como conseguimos um maior teor de grupos funcionais que os encontrados nas resinas comerciais e sintetizamos a resina com menor custo, os valores para a regeneração de OMI envelhecido serão reduzidos.

A regeneração dos grupos funcionais não foi eficiente empregando-se solução aquosa de ácido acético e bicarbonato de sódio e solução aquosa de ácido clorídrico, mas, foi realizada com bons resultados empregando-se metaperiodato de sódio, solução de ácido acético e acetato de

sódio e ácido clorossulfônico e hidrato de hidrazida, sendo que para dadas condições, a resina regenerada teve um rendimento superior ao da resina virgem.

Apesar da grande redução no custo de produção da resina, em relação a alguns produtos comerciais, o valor relativamente alto das resinas utilizadas pode ser compensado pela confirmação da possibilidade de reutilização das mesmas após a regeneração dos grupamentos funcionais sulfonilhidrazida, utilizando procedimentos experimentais bastante simples e de baixo custo.

Através da microscopia eletrônica de varredura, foi possível comprovar a ação destrutiva do ácido clorossulfônico, agente fortemente oxidante, sobre a superfície da pérola de resina, sendo esta diretamente proporcional ao aumento da concentração do ácido.

Modificações no procedimento experimental de síntese do intermediário clorossulfonado podem favorecer uma maior incorporação de grupamentos clorossulfônicos, que poderão produzir resinas com um teor ainda mais elevado de grupos sulfonilhidrazida.

Como sugestões para futuras pesquisas podem ser citadas o estudo da influência da agitação do meio, a variação de solvente, a variação da temperatura do meio e tempo de reação para a verificação do efeito destas sobre o teor de grupos funcionais, teor de finos, velocidade e efetividade da reação.

8) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKELAH, A.; SHERRINGTON, D.C. Application of functionalized polymers in organic synthesis. **Chemical Reviews**, v.6, p.557-587, 1981.

ALBRIGHT, R.L.; YARNELL, P.A. Ion exchange polymers. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, v.8, p.341-393, 1987.

ARGOTEC. Control fire systems. Disponível em: <www.argotec.com>. Acesso em: 01 nov. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Papéis celulósicos novos e envelhecidos para fins elétricos**: medida do grau de polimerização viscosimétrico médio, NBR 8148. Rio de Janeiro, 1983.

AVARO, M.; LEVISALLES, J.; RUDLER, H. **J. Chem. Soc.**, Chem Commun., 445, 1969.

AZIZIAN, H. et. al. Relative saturation vs. moisture content of insulating oils and its application in monitoring electrical equipment. In: 62ND ANNUAL INTERNATIONAL CONFERENCE OF DOBLE CLIENTS, 1995, Boston. **Proceedings ...** Boston, p. 5-4.1/5-4.6, 1995.

BENNETT, C.O.; MYERS, J.E. **Fenômenos de Transporte quantidade de movimento, calor e massa**. São Paulo: Mc Graw Hill, 1978.

BIELLA, C.A.; SILVA, D.E. **Processos de secagem de transformadores**. São Paulo: CESP/CEM, 1986.

BOGNAR, A.; KALOCSAI, L.; CSEPES, G.; NEMETH, E.; SCHMIDT, J. **Diagnostic tests of high voltage oil**: paper insulating systems using DC dielectrometrics. Paris: Cigré, 1990.

BOGOCZEK, R.; KOCIOLEK-BALAWAJDER, E. Infrared-spectra of uniformly chlorosulfonyl-substituted styrene divinylbenzene resins. **Reactive Polymers**, v.7, p.57-62, 1987.

BOGOCZEK, R.; KOCIOLEK-BALAWAJDER, E. Synthesis and main properties of uniformly chlorosulfonyl-substituted styrene divinylbenzene resins. **Reactive Polymers**, v.4, p.311-316, 1986.

BOSSHARD, H.H.; MORY, R.; SAMID, M.; ZOLLINGER, H.A. Eine methode zur katalysierten herstellung von carbonsaure und sulfosaure-chloriden mit thionylchlorid. **Helvetica Chimica Acta**, 1959. V.42, n.5, p.1653-1658.

BRASTRAFO & FLUIDEX. Descrição dos tipos de serviços de engenharia de campo em transformadores de força. Disponível em: <<http://www.brastrafo.com.br/engcampo.php>>. Acesso em: 01 nov. 2003.

BRASTRAFO & FLUIDEX. Óleo mineral isolante. Disponível em: <<http://www.brastrafo.com.br/laboratorio.php>>. Acesso em: 01 nov. 2003.

CAGLIOTI, L. Reduction of Ketones by Use of the Tosylhydrazone Derivatives: Androstan-17 β -OL. **Organic Syntheses**. CV 6, 62.

CELULOSEONLINE. Disponível em: <<http://www.celuloseonline.com.br/pagina/pagina.asp?iditem=151>>. Acesso em: 22 jan. 2004.

CELULOSEONLINE. Disponível em: <<http://www.celuloseonline.com.br/pagina/pagina.asp?iditem=193>>. Acesso em: 22 jan. 2004.

CELULOSEONLINE. Disponível em:

<<http://www.celuloseonline.com.br/pagina/pagina.asp?iditem=228>>. Acesso em: 22 jan. 2004.

CHAN, W. Y., BERTHELETTE, C. A MILD, Efficient Method for the Synthesis of Aromatic And Aliphatic Sulfonamides. **Tetrahedron Letters**. v. 43, p. 4537-4540, 2002.

CLARK, F.M. **Insulating materials for design and engineering practice**. New York: John Wiley and Sons, 1962. V.1. p. 131 -209.

COREY, E. J.; ENDERS, D. **Tetrahedron Letters**, 3, 1976.

COREY, E. J.; KNAPP, S. **Tetrahedron Letters**, 3667, 1976.

COREY, E. J.; PEARCE, H. L. **J. Am. Chem. Soc.**, 101, 5841, 1979.

CPFL ENERGIA. Análise de óleo. Disponível em:

<http://www.cpfl.com.br/new/brasil/buss_gestao02.asp>. Acesso em: 22 jan. 2004.

CSÉPES, G.; HÁMOS, I.; BROOKS, R.; KARIUS, V. Recovery voltage method for oil/paper insulation diagnosis. Disponível em:

<http://www.haefely.com/measuring_diagnostics/rvm_docu/ceidp98.pdf>. Acesso em: 22 jan. 2004.

D'ALMEIDA E SILVA, V.L.; MORAIS, R.M. Evolução de produtos de degradação do papel em óleo mineral isolante durante o envelhecimento térmico. In: IV SEMINÁRIO DE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO, 1994, Curitiba. **Anais...** Curitiba, p.117-126, 1994.

DARVENIZA, R.M.; SAHA, T.K.; HILL, D.J.T.; LE, T.T. Studies of the insulation in aged power transformers. Part 2: Fundamental electrical and chemical considerations properties. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES OF DIELECTRIC MATERIALS, 1991, Tokyo. **Proceedings ...** Tokyo, p.1120-1123, 1991.

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA. Polímeros. Disponível em <<http://www.deq.eng.ufba.br/polimeros/ps.html>>. Acesso em: 01 nov. 2003.

DuPONT DE NEMOURS AND COMPANY. NOMEX electrical applications, 2002. Disponível em: <<http://www.dupont.com/nomex/electapps/index.html>>. Acesso em: 01 nov. 2003.

DURASAMY, M.; WALBORSKY, H. M. **J. Org. Chem.**, 49, 3410, 1984.

EMERSON, D.W.; GRIGORIAN, C.; HESS, J.W.; ZHANG, Y. Probing the structures of redox polymers. **Reactive & Functional Polymers**, v.33, p.91-101, 1997.

EMERSON, D.W.; SHEA, D.T.; SORENSEN, E.M. Functionally modified poly(styrene-divinylbenzene) - preparation, characterization, and bactericidal action. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v.17, n.3, p.269-274, 1978.

ENCICLOPÉDIA CEAC DE ELECTRICIDAD. 7. Ed. Barcelona: Ediciones CEAC, 1990.

ENDERS, D.; BLUSHAN, V.; NATURFORSH, Z. B: **Chem. Sci.**, 42, 1595, 1987.

ERICKSON, R. E.; ANDRULIS, P. J.; COLLINS, J. C.; LUNGLE, M. L.; MERCER, G. D. **J. Org. Chem.**, 34, 2961, 1969.

FERNANDES, P.O. **Manutenção de transformadores através do controle do óleo isolante mineral**. Notas de aula do curso de manutenção de transformadores, Westinghouse do Brasil - Divisão de Serviços Industriais, 17f. Apostila.

FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reactoin Engineering**. New York: Prentice Hall, 1986. Págs. 233-237.

FRIEDRICH, E.; LUTZ, W.; EICHENAUER, H.; ENDERS, D. **Synthesis**, 893, 1977.

GALDEANO, C.A.; JUNIOR NUNES, J.L.; CAMPOS, E.A. Estudo Comparativo de Sistemas de Preservação de Óleo Mineral Isolante dos Transformadores de Potência da EPTE. Disponível em: <http://www.cteep.com.br/informacoes/centro_inf_ref/congre_semi/sims/Arquivos/13.doc>. Acesso em: 01 nov. 2003.

GAVIÑA, F., L, S. V., COSTERO, A. M. Polymer-Bound Precursors of Diimine: Pericyclic Reactions. **Reactive Polymers**. v. 6, p. 291-298, 1987.

GREEN, G, M.; PEET, N. P.; METZ, W. A. Polystyrene-Supported Benzenesulfonyl Azide: A Diazo Transfer Reagent That Is Both Efficient And Safe. **J. Org. Chem**. v. 66, p. 2509-2511, 2001.

GREENE, T. W., WUTS, P. G. M., **Protective Groups In Organic Synthesis**. Second Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991. p. 212-213.

HARMER, M. A.; SUN, Q. Solid Acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis**. v. 221, p. 45-62, 2001.

HUANG, W.; HE, B. **Chemical Abstracts**, v.119, 1993.

HUANG, W.; HE, B. **J. React. Polym.**, v.1, n.1, p. 61-70, 1992.

HUANG, W.; LI, C.; BAO, R.; LU, Y.; PAN, T.; MEN, A.; YI, Y.; HE, B. **Chem. Res. Chin. Univ.**, v.7, n.2, 1991.

HUANG, W.; LI, C.; BAO, R.; LU, Y.; PAN, T.; MEN, A.; YI, Y.; HE, B. **Chemical Abstracts**, v. 118, 1993.

HURIC. Disponível em: <www.huric.com>. Acesso em: 01 nov. 2003.

KARSAI, K.; KERENYI, D.; KISS, L. Large power transformer. [s. l.]: **Elsevier**, p.282-325, 1987.

LACOMBE, P.; CASTAGNER, B.; GAREAU, Y.; RUEL, R. Reduction of Olefins on Solid Support Using Diimeide. **Tetrahedron Letters**. v. 39, p. 6785-6786, 1998.

LEVY, N.M.; NAKAMORI, A.; BERG, E.F.; NACHVALGER, E.E. Determinação de envelhecimento relativo de transformadores de potência, através da correlação dos teores de produtos de degradação da isolação sólida e líquida. In: IV SEMINÁRIO DE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO, 1994, Curitiba. **Anais...** Curitiba: p.349-354, 1994.

LEVY, N.M.; RIBEIRO, L.H.L.; NACHVALGER, E.E.; ROSA, R.S. Determinação de carboidratos em óleo mineral isolante originados da degradação da isolação celulósica, através de método espectrofotométrico. In: IV SEMINÁRIO DE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO, 1994, Curitiba. **Anais...** Curitiba: p.561-566, 1994.

LIPSTEIN, R.A.; SHAKNOVICH, M.I. **Transformer oil**. 2ª Ed. Jerusalem: Program for scientific translations, 1970. p. 275.

- MANO, E.B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1985. p 1-8, p.11 e p.41-42.
- MARTINS DE SOUZA, M.S. Métodos analíticos para lubrificantes e isolantes. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd382/oleos3.htm>>. Acesso em: 01 nov. 2003.
- MERRIFIELD, R.B. Solid phase peptide synthesis. I. The synthesis of a tetrapeptide. **Journal of the American Chemical Society**, v.85, p.2149-2154, 1963.
- MILASH, M. **Manutenção de transformadores em líquido isolante**. São Paulo: Edgard Blücher, 1984. 354p.
- MILLAR, J. R., SMITH, D. G., MARR, W. E., KRESSMAN, T. R. E. Solvent-modified Polymer Networks. Part I. The Preparation and Characterization of Expanded-network and Macroporous Styrene-Divinilbenzene Copolymers and Their Sulphonates. **J. Chem. Soc.** v. 16, p. 218-225, 1963.
- MITRA, R. B.; REDDY, G. B. **Synthesis**, 694, 1989.
- MYERS, S.D.; KELLY, J.J.; PARRISH, R.H. **A guide to transformer maintenance**. Ohio: Transformer Maintenance Institute, 1982. p. 830.
- NAKAMURA, Y. **J. Chem. Soc. Japan**, Ind. Chem. Sect., v.57, p.818, 1954.
- NUNES JUNIOR, J.L.; GALDEANO, C.A.; CAMPOS, E.A. Secagem da parte ativa de transformadores de potência, energizados, utilizando filtros absorvedores de água. Disponível em: <<http://www.avimach.com.br/eletrica/epte.html>>. Acesso em: 01 nov. 2003.
- OLAH, G. A.; WELCH, J. **Synthesis**, 309, 1976.
- OLAH, G. A.; WELCH, J.; HENNIGER, M. **Synthesis**, 308, 1977.
- OLAH, G. A.; WELCH, J.; PRAKASH, G. K. S.; HO, T. L. **J. Am. Chem. Soc.**, 98, p. 6717, 1976.
- OLAH, G. A.; WELCH, J.; PRAKASH, G. K. S.; HO, T. L. **Synthesis**, 808, 1976.
- PABLO, A.; PAHLAVANPOUR, B. Furanic compounds analysis: a tool for predictive maintenance of oil filled electrical equipment. **Electra**, n.175, p.9-31, 1997.
- PENNWALT, S.A. Secagem a alto vácuo de transformadores a óleo em campo – Publicação Técnica. Disponível em: <www.cteep.com.br/informacoes/centro_inf_ref/congre_semi/sims/Arquivos/36.doc>. Acesso em: 01 nov. 2003.
- PIAZZA, F. **Avaliação do Estado de Envelhecimento do sistema isolante de transformadores em papel-óleo e cabos estruturados em XLPE, utilizando a técnica de Tensão de retorno**. Curitiba, 2001. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná.
- PITOCHELLI, A.R. **Ion-exchange catalysis and matrix effects**. Philadelphia: Rohm and Haas Company, 1980.
- REBEK JR., J., GAVIÑA, F. Three-Phase Test. Detection of Free Cyclobutadiene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 97, p. 3453-3456, 1975.

J.C.; GONZALES, C.G. Tratamento e secagem de transformadores e reatores no campo. Disponível em: <www.cteep.com.br/informacoes/centro_inf_ref/congre_semi/sims/Arquivos/36.doc>. Acesso em: 01 nov. 2003.

RIBEIRO JUNIOR, RODRIGUES DE SÁ, A.L.C.; NEPOMUCENO, P.R. Avaliação do grau de polimerização antes e após secagem de transformadores em fábrica. Centrais Elétricas de Goiás S/A. Disponível em: <http://www.xviisnptee.com.br/acervo_tecnico/memoria/1997/arquivos/13GEM22.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2003.

ROHM AND HAAS ION EXCHANGE RESINS. Amberlite XAD Adsorbent Resins for Capture, Desalting and decolorization. Disponível em: <<http://www.rohmhaas.com/ionexchange/pharmaceuticals/xad.htm>>. Acesso em: 27 fev. 2003

RUDIN, A. **The Elements of Polymer Science and Engineering**. New York: Academic Press, 1982.

SANTOS JUNIOR, A.C.S. Dielétricos. Disponível em: <http://www.acssjr.hpg.ig.com.br/oleo_mineral.htm>. Acesso em: 01 nov. 2003.

SANTOS, F.B. **Estudo cinético da auto-eterificação do álcool benzílico catalisada pela resina Lewatit SPC-112**. Rio de Janeiro, 1991. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. **Separation Process Principles**. New York: John Wiley & Sons, 1998. p. 789-791.

SeQUANT. Innovators in chemical analysis. Disponível em: <www.sequant.com>. Acesso em: 01 nov. 2003.

SILVERSTEIN, M. R.; BASSELER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5th ed. New York: John Wiley, 1991.

SHERRINGTON, D. C. Preparation, Structure and Morphology of Polymer Supports. **Chem. Commun.** p. 2275-2286, 1998.

SHIM, S. B.; KIM, K.; KIM, Y. H. **Tetrahedron Lett.**, 28, 645, 1987.

SHROFF, D.H.; STANNET, A.W. A review of paper aging in power transformers. **IEE Proceedings**, v.132, n.6, p.312-319, 1985.

SIEROTA, A.; RUNGIS, J. Electrical insulating Oils Part I: Characterization and Pre-Treatment of New Transformer Oils. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, vol. 11, nº 1, p. 8-18, 1995.

SILVA, I.N.; SOUZA, A.N.; ULSON, J.A.C.; FLAUZINO, R.A. Técnicas de sistemas inteligentes aplicadas na identificação do envelhecimento de transformadores. In: XVI SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA, 2001, Campinas. Disponível em: <http://www.xviisnptee.com.br/acervo_tecnico/memoria/xvi/08_Grupo_VIII_Gse/GSE-023.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2003.

Standard Test Method for Furanic Compounds in Electrical Insulating Liquids by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). ASTM D 5837-95.

STULGYS, P. Tecnologia em filtração de óleo isolante – seminário técnico a clientes, 1998. Disponível em: <www.cteep.com.br/informacoes/centro_inf_ref/congre_semi/sims/Arquivos/36.doc>. Acesso em: 01 nov. 2003.

TERRIM, M. **Tratamento de transformadores e reatores**. São Paulo: CESP/CEM, 1988.

VÁZQUEZ, J.R. **Materiales Electro-tecnicos**. Barcelona: CEAC, 1977.

WILLIAMS, D.J. **Polymer Science and Engineering**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1971.

WILSON, A.C.M. **Insulating liquids: their uses manufacture and properties**. New York: The institution of electrical engineers, 1980. p. 221.