



**SNPTEE
SEMINÁRIO NACIONAL
DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

GIA - 22
16 a 21 Outubro de 2005
Curitiba - Paraná

**GRUPO XI
GRUPO DE ESTUDO DE IMPACTOS AMBIENTAIS - GIA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO PROCESSO TECNOLÓGICO PARA ELIMINAÇÃO DE ASCAREL
EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE**

**Analúcia L. Gomes¹, Maurício Mattoso¹, Helena M. Wilhelm¹, Eduardo M. Trindade^{1*}, Sônia F. Zawadzki²,
Cleverson Sandri², Wilson Uhren³, Silas B. Gomes Júnior³**

**¹COPEL DISTRIBUIÇÃO, ²UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, ³INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O
DESENVOLVIMENTO**

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um processo alternativo para a purificação do óleo mineral isolante (OMI) contaminado com bifenilas policloradas (PCB). O processo desenvolvido é baseado na passagem do óleo contaminado por espumas uretânicas, quimicamente modificadas, dispostas em sistemas de filtros. A eficiência das espumas no processo de adsorção do PCB foi avaliada a partir da determinação do teor de PCB presente no OMI antes e após a passagem do mesmo pelos respectivos filtros, através de cromatografia em fase gasosa. Os resultados obtidos mostraram que, através deste processo, é possível reduzir níveis de PCB no OMI até faixas ambientalmente ideais de trabalho.

PALAVRAS-CHAVE

Ascarel, Óleo Mineral Isolante, Espumas Uretânicas, Bifenilas Policloradas, PCB

1.0 - INTRODUÇÃO

Ascarel é o nome comercial adotado por algumas indústrias para designar a mistura homogênea de compostos químicos constituída por **Bifenilas PoliCloradas** (simbologia: PCB) e solventes orgânicos (benzeno clorado)¹. Essas misturas são geralmente líquidas, levemente amareladas e bastante viscosas. As bifenilas policloradas são compostos sintéticos constituídos de átomos de cloro, carbono e hidrogênio (Figura 1), podendo existir 209 diferentes moléculas, denominadas congêneros². São materiais relativamente resistentes ao fogo, muito estáveis, que não conduzem eletricidade e têm baixa volatilidade em temperaturas normais de operação dos transformadores de potência, por exemplo. Estas e outras propriedades os fizeram compostos ideais para uma variedade de aplicações industriais. No setor elétrico, por exemplo, o ascarel (contendo de 40 a 70 % de PCB) foi utilizado em substituição ao óleo mineral isolante, principalmente em transformadores em que a incidência de arcos de alta-tensão ou a preocupação com incêndio era elevada (por ex. transformadores situados no interior de edifícios).

Porém, algumas das excelentes propriedades tornaram os PCB ambientalmente tóxico, especialmente sua extrema resistência à degradação química e biológica por processos naturais do meio-ambiente. Devido a não degradação imediata e a lipofilicidade, o PCB é uma substância bioacumulativa, concentrando-se em tecidos adiposos. Em 1969, detectou-se a presença de PCB em tecidos de águias, galináceos e outras amostras do meio-ambiente. Desde então, o PCB têm sido considerado um poluente ambiental ocorrendo em amostras de tecidos

do ser humano e animais em geral, bem como no leite, sedimentos e várias outras matrizes, capaz de contaminar o solo e a água, ameaçando, em especial, os lençóis freáticos.

Em 1976 a fabricação, comercialização e utilização do ascarel foram proibidas. Essa medida afetou diretamente o setor elétrico, um dos principais usuários deste material tóxico, que adotou, como procedimento preliminar, a simples troca deste fluido por óleo mineral isolante novo. Porém, o processo de substituição do ascarel nos transformadores não foi adequado e devidamente monitorado. Esse procedimento incorreto fez com que a maioria do óleo mineral hoje utilizada apresente, ainda, vestígios de PCB, quantidades essas que, mesmo chegando a níveis de partes por milhão (ppm), fazem com que o óleo seja considerado como um passivo ambiental. Atualmente, uma das grandes preocupações do setor elétrico é a diminuição desse passivo ambiental.

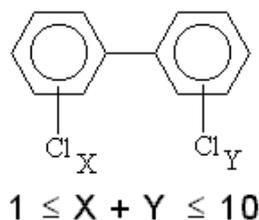


FIGURA 1. Estrutura básica das bifenilas policloradas (PCB).

O PCB não é volátil à temperatura ambiente, mas o super-aquecimento de equipamentos elétricos isolados a ascarel pode produzir vapores tóxicos e irritantes. O PCB é destruído em temperaturas acima de 1100 °C ou na presença de reagentes químicos específicos. Várias propostas para a eliminação deste contaminante de equipamentos isolados a óleo mineral têm sido oferecidas ao setor elétrico, desde a eliminação em alto-fornos, a regeneração do óleo em máquinas importadas as quais fazem, simultaneamente, a destruição do PCB, até a exportação de resíduos para outros continentes. De uma forma geral, todas as propostas envolvem altos custos e riscos, como por exemplo, a formação de subprodutos tóxicos no caso de queima incompleta e a ocorrência de acidentes durante o transporte. Outro problema está no estoque do ascarel, pois o custo para manter este material sob segurança torna-se elevado para as empresas. O estoque deste material tende a níveis crescentes, já que são poucos os incineradores nacionais apropriados para queima de ascarel. A Tabela 1 apresenta os valores adotados atualmente no Brasil para o teor de PCB em óleo mineral. A norma brasileira que descreve a metodologia de quantificação do PCB em amostras de óleo mineral está sendo revisada.

TABELA 1. Valores limites para classificação do óleo mineral isolante quanto à contaminação por PCB.

TEOR DE PCB	CLASSIFICAÇÃO
Até 50 ppm	ÓLEO NÃO CONTAMINADO(*)
De 50 A 500 ppm	ÓLEO CONTAMINADO
Acima de 500 ppm	ÓLEO E PARTE ATIVA CONTAMINADOS (**)

(*) Óleo novo não deve passar de 2 ppm

(**) Se for tratar o óleo, levar o nível para faixa de 0-50 ppm

Diante das dificuldades encontradas para o tratamento e a eliminação do ascarel no setor elétrico, o LACTEC em parceria com a COPEL e a Universidade Federal do Paraná (UFPR) tem pesquisado soluções alternativas para resolver este problema. A proposta deste grupo de pesquisadores consiste no desenvolvimento de materiais especiais, visando o desenvolvimento de sistemas filtrantes para descontaminação do óleo mineral isolante em campo e até de forma *on line*. Os materiais especiais propostos neste trabalho consistem em espumas uretânicas com características químicas específicas, proporcionadas através de determinadas modificações químicas, que lhes confere a capacidade de adsorver o PCB presente no óleo mineral isolante.

As espumas uretânicas são polímeros à base de poliuretanos (simbologia: PU)³ que são industrialmente importantes e comercialmente usuais, devido à grande variedade de grupos constitutivos e à possibilidade de polimerização controlada pela formação de intermediários estáveis (pré-polímeros), que permite a adaptação do processamento e da composição para a produção de materiais para os mais variados fins aplicativos. Os poliuretanos são preparados basicamente a partir da reação entre dois reagentes precursores, um di ou poliisocianato e um di ou polihidroxilado (poliol). O termo "poliol" é a abreviação para álcoois polifuncionais. As principais classes de polióis, as quais são utilizadas como referência para um dos métodos de classificação dos PUs, que são as seguintes: polióis poliéteres; polióis poliésteres e polióis hidrocarbonetos. Além desses reagentes precursores, vários outros aditivos são utilizados no processo de fabricação das espumas.

2.0 - OBJETIVO

O principal objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de um processo alternativo de purificação do óleo mineral isolante contaminado com ascarel. O processo desenvolvido foi baseado na passagem do óleo contaminado por espumas uretânicas quimicamente modificadas em laboratório, dispostas em sistemas de filtros.

3.0 - PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparadas diferentes espumas uretânicas flexíveis com e sem modificações químicas de precursores. A eficiência das espumas no processo de adsorção do ascarel foi determinada a partir do teor de ascarel presente no óleo mineral isolante contaminado antes e após a passagem do mesmo pelos filtros uretânicos. O teor de PCB foi determinado através da NBR 13882, em revisão.

3.1 - Obtenção da espuma uretânica quimicamente modificada

A espuma uretânica pode ser quimicamente modificada através de duas formas:

Modificação química da espuma pronta (espuma comercial), não discutida neste trabalho.

Modificação química dos reagentes precursores, utilizados na reação de polimerização. A modificação química foi realizada no componente polioliol, mais especificamente em dois diferentes polióis: um poliéster e um polihidrocarboneto⁴⁻¹².

3.2 - Formulação ideal para síntese de espumas uretânicas

Primeiramente foram sintetizadas espumas uretânicas a partir dos precursores in natura, ou seja, sem qualquer modificação química prévia (simbologia: espumas padrão), visando a determinação de uma formulação ideal que resulte em espumas com boa flexibilidade, estabilidade, aparência e permeabilidade ao óleo mineral isolante. Para isto, foram avaliadas diversas formulações/proporções de reagentes precursores e de aditivos. Todas as formulações foram preparadas em um recipiente contendo substância desmoldante no qual todos os reagentes, com exceção do catalisador, foram misturados até a obtenção de uma mistura homogênea. A seguir, o catalisador foi adicionado sob vigorosa agitação até que um aumento significativo na viscosidade foi constatado. Neste instante a agitação foi cessada e a mistura reacional foi vertida em um molde para promover o crescimento da espuma (espumação). Ao término do processo de espumação, a espuma obtida foi mantida em repouso por aproximadamente 24 horas para cura completa. Na seqüência, parâmetros como flexibilidade, porosidade entre outros, foram avaliados.

Após a definição da formulação ideal foram preparadas espumas uretânicas quimicamente modificadas a partir dos precursores previamente modificados em laboratório (item 3.1)

3.3 - Descontaminação do óleo mineral isolante através de filtros à base de espumas uretânicas

A eficiência das espumas uretânicas, padrão e quimicamente modificadas, na adsorção de PCB presente em amostras de óleo mineral isolante usado (simbologia: amostras reais), contaminado com aproximadamente 70 ppm de PCB, e em óleo mineral isolante novo enriquecido com quantidades conhecidas de padrão de PCB 1242 (simbologia: óleo padrão), foi avaliada, inicialmente, em escala de laboratório e após, em escala de planta piloto e industrial.

Os testes de adsorção em escala laboratorial foram realizados em colunas de vidro empacotadas com as respectivas espumas uretânicas cortadas em formato cilíndrico. Amostras reais de óleo, previamente regenerado pela Empresa MINERALTEC em Pato Branco, foram percoladas pelas colunas, mantendo-se um fluxo constante de 0,05 L/min. A primeira alíquota de 5 ml de óleo eluída foi coletada e analisada por cromatografia gasosa para avaliar o teor de PCB adsorvido.

Os ensaios em escala piloto foram realizados em um filtro prensa com bombeamento circular (MARCONI), sendo as espumas uretânicas dispostas na forma de filtros. Óleo mineral padrão foi circulado pelo conjunto de filtros por um período total de 8 horas, com fluxo 0,4 L/min, tendo sido coletadas alíquotas de 1 litro a cada intervalo de 1 hora, para caracterização química e físico-química (item 3.4.). O mesmo procedimento foi adotado para amostras reais de óleo, previamente regenerado pela MINERALTEC.

Para os ensaios em escala industrial foi testada a espuma uretânica quimicamente modificada. Os ensaios foram realizados no pátio da empresa, em um filtro tipo prensa (Modelo KOB-30, KATO ELECTRIC). As espumas foram dispostas no filtro prensa. O fluxo foi ajustado através de um medidor em 4L/min. O óleo foi circulado de um tanque para dentro do filtro prensa e coletado, na saída, em outro tanque. Neste ensaio foram purificados 200 litros do óleo mineral isolante usado (contaminado com aproximadamente 70 ppm de PCB) regenerado pela MINERALTEC. Alíquotas de óleo foram coletadas após cada ciclo de passagem dos 200 L pela espuma uretânica. Foram realizados ao total 15 ciclos. O teor de PCB foi determinado em cada uma das alíquotas coletadas através de análise cromatográfica e, a partir deste resultado, foi determinado o teor de PCB adsorvido pela espuma.

3.4 - Caracterização química e físico-química do óleo antes e após o tratamento com as espumas uretânicas

O óleo mineral isolante foi caracterizado através de análises químicas e físico-químicas antes e após o tratamento com as espumas uretânicas. Foram monitorados parâmetros como concentração de PCB, tensão interfacial, fator de potência e acidez.

O teor de PCB foi quantificado através de cromatografia em fase gasosa. Antes da injeção, as amostras foram submetidas a um processo de purificação seguido de diluição. Para o processo de purificação foi utilizada coluna à base de Florisil para a remoção de possíveis produtos de oxidação do óleo. A diluição, que tem por objetivo melhorar a resposta do detector, foi realizada com hexano. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo com fase gasosa, FINNIGAN 9001, com detector de captura de elétrons (ECD).

A tensão interfacial, o fator de potência e a acidez foram determinados segundo as normas ASTM D 971, D 924 e D 974, respectivamente.

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A modificação química das espumas pré-formadas não foi promissora. Foi observado que o componente químico inserido não interagiu eficientemente com a espuma, pois foi possível extrai-lo através da utilização de um solvente orgânico. Além disso, esse componente atacou a estrutura física da espuma, prejudicando sua resistência mecânica, como por exemplo, a resistência ao rasgo.

As reações de modificação química nos precursores polióis, por sua vez, apresentaram resultados bastante satisfatórios. A inserção dos grupamentos químicos específicos nestes precursores foi comprovada por espectrometria na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), através da comparação dos espectros do precursor antes e após a modificação química.

Os resultados obtidos para os testes de descontaminação do óleo mineral isolante revelaram que as espumas uretânicas quimicamente modificadas foram mais eficientes na adsorção do PCB quando comparadas com as espumas padrão (preparadas com os precursores não modificados). A espuma modificada, obtida a partir do polioli polihidrocarboneto quimicamente modificada, adsorveu cerca de 70% do PCB independente da escala do processo de descontaminação utilizada (Tabela 3). Isto mostra que a vazão do óleo não afeta o processo de adsorção do contaminante, dentro do intervalo testado, considerando a mesma proporção de óleo/massa de espuma para os diferentes processos testados (escalas de laboratório, piloto e industrial). Além disso, a quantidade de PCB adsorvida pela espuma modificada se manteve constante mesmo após a saturação da espuma (Figura 2), diferentemente da espuma padrão onde as quantidades adsorvidas oscilam muito em função do tempo. Estes resultados mostraram que a utilização da espuma quimicamente modificada não requer um controle preciso do tempo de adsorção diferentemente da espuma não modificada, que pode desorver ou devolver para o óleo, em qualquer instante do processo, o PCB previamente adsorvido.

TABELA 3. Remoção de ascarel em óleo mineral isolante usado (amostras reais) através de filtros à base de espumas uretânicas.

Tipo de PU utilizado	Teor máximo de PCB adsorvido (%)		
	Teste em escala laboratorial	Teste em escala piloto	Teste em escala industrial
PU padrão ¹	28	23	-
PU quimicamente modificado ²	68	65	70

¹ PU não modificado

² PU obtido a partir do polioli hidrocarboneto quimicamente modificado

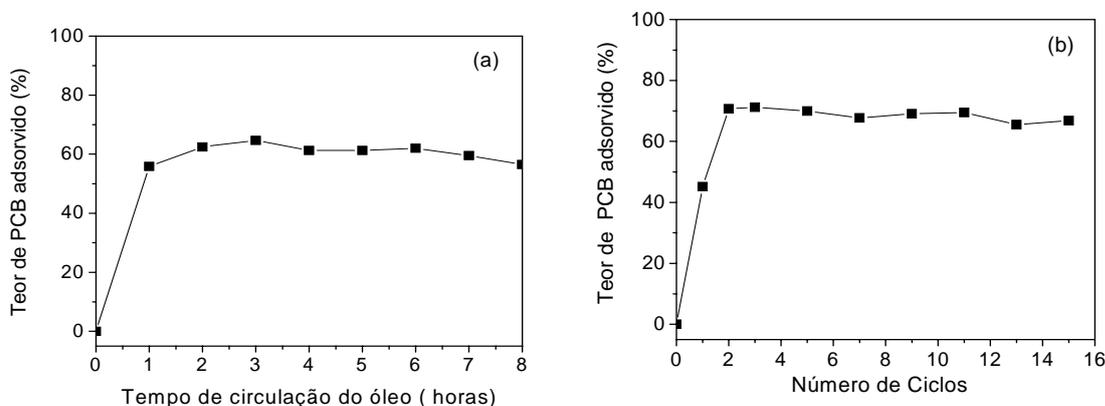


FIGURA 2. Teor de PCB adsorvido pelas espumas uretânicas quimicamente modificadas em óleo usado e regenerado: (a) ensaio em escala piloto; (b) ensaio em escala industrial.

Análises físico-químicas do óleo mineral isolante foram realizadas antes e após a passagem deste pelas espumas uretânicas. Foram monitorados a tensão interfacial, a acidez e o fator de potência nas alíquotas de óleo coletadas durante a circulação pelas espumas padrão e quimicamente modificada. Com exceção da acidez, os valores para os demais parâmetros físico-químicos avaliados diminuíram em função do tempo de circulação do óleo (Figura 3). A diminuição desses valores está relacionada com a presença de compostos de origem polar, liberados pela espuma durante o ensaio. Através de espectroscopia de infravermelho foi possível identificar estes compostos como sendo silicone e poliuretano. O silicone entra na formulação da espuma como agente de estabilização das células, sendo responsável pela uniformidade das mesmas. A presença de poliuretano no óleo pode ser devido à formação de poliuretanos de baixa massa molar, durante a reação de polimerização, os quais são extraídos pelo óleo devido à exaustiva permeação deste através das cavidades da espuma.

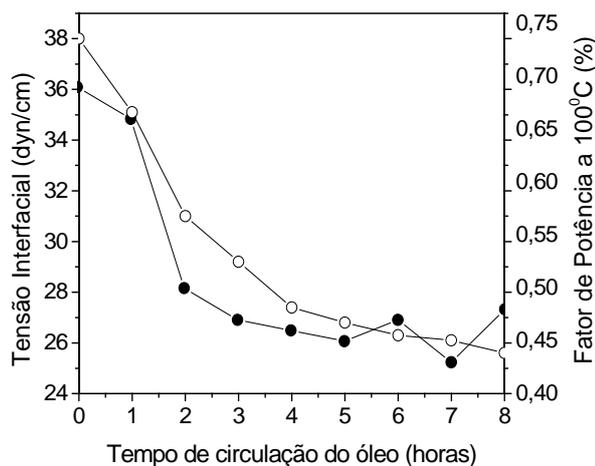


FIGURA 3. Valores de (!) tensão interfacial e de (.) fator de potência a 100°C para alíquotas coletadas durante a circulação do óleo na espuma padrão no ensaio em escala piloto.

Contudo, foi possível regenerar este óleo através de processo convencional, utilizando bauxita. Com este procedimento foi possível recuperar o valor original da tensão interfacial (Tabela 4). A partir disto concluiu-se que é possível remover o PCB de transformadores de forma *on line*, durante a operação normal, sem parada de máquina, desde que seja acoplada ao sistema uma coluna contendo material regenerativo.

TABELA 4. Tensão interfacial para alíquotas de óleo padrão (óleo novo contaminado em laboratório com padrão de PCB) coletadas após 8 horas de circulação pela espuma uretânica (PU), antes e após a regeneração com bauxita.

Tipo de PU utilizada	Tensão Interfacial (dyn/cm)	
	Antes da Regeneração	Após a Regeneração
PU padrão ¹	24,1	50,3
PU quimicamente modificada ²	24,5	51,1

¹ PU não modificado

² PU obtido a partir do polioli polihidrocarboneto quimicamente modificado

Visando desenvolver um protótipo para descontaminação do óleo mineral isolante em campo e de forma *on line* foram pesquisados diferentes sistemas filtrantes que poderiam ser utilizados. O primeiro sistema filtrante pesquisado, projetado e confeccionado e que está sendo testado em laboratório consiste de um tubo de PVC (Figura 4). Espumas uretânicas foram sintetizadas diretamente neste sistema filtrante (Figura 4), visando o preenchimento total do filtro com a espuma e a aderência desta nas paredes do tubo de PVC, fatores estes de suma importância para um bom desempenho na etapa posterior de descontaminação. Além desses fatores, a flexibilidade, a porosidade e o tamanho das cavidades da espuma precisam ser cuidadosamente controlados, pois estes parâmetros regem o fenômeno de permeação do óleo pela espuma e de adsorção do ascarel.

Na Figura 5 é mostrado uma representação esquemática da projeção de uma máquina para regeneração e descontaminação do óleo mineral isolante em campo e de forma *on line*.



FIGURA 4. Filtros à base de espumas uretânicas sintetizadas no interior do filtro de PVC.

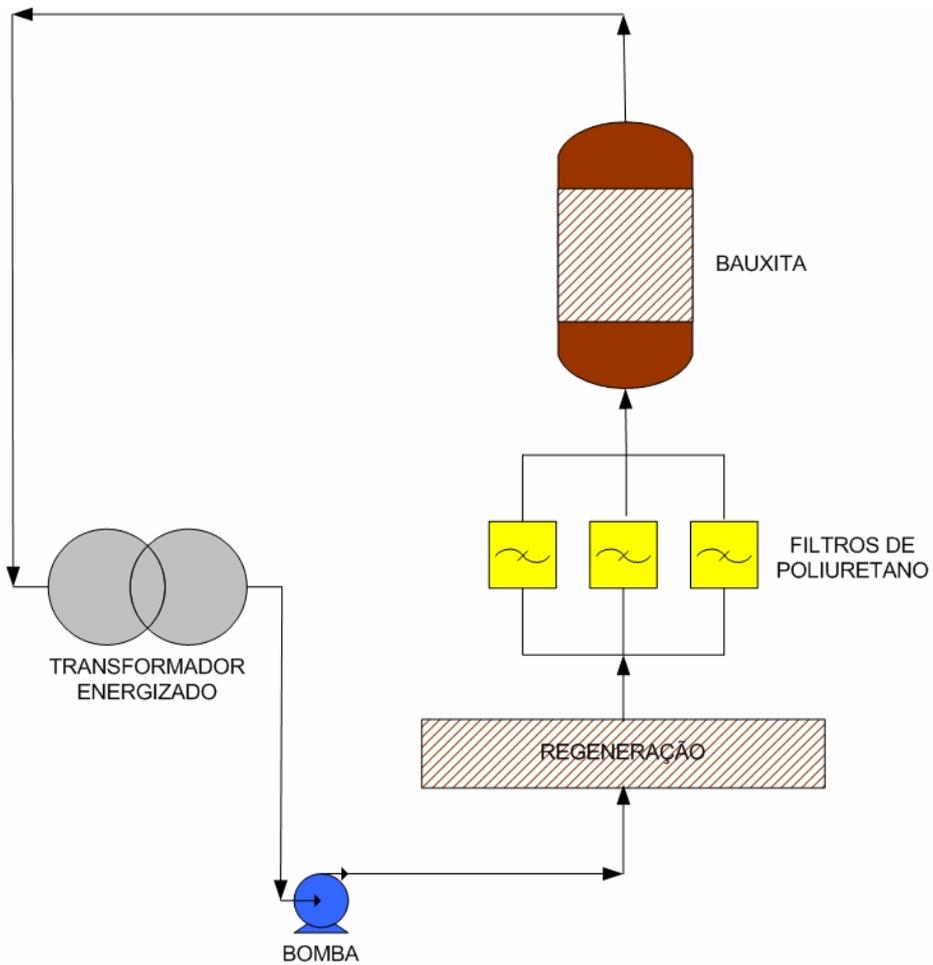


FIGURA 5. Representação esquemática da projeção de uma máquina para regeneração e descontaminação de óleo mineral isolante em campo e de forma *on-line*.

5.0 - CONCLUSÕES

É possível reduzir níveis de ascarel no óleo mineral isolante usado a faixas ideais de trabalho, através das espumas uretânicas sintetizadas. O processo tecnológico desenvolvido neste trabalho, para a eliminação de ascarel em óleo mineral isolante, é um processo simples, barato e seguro, pois as espumas são materiais relativamente baratos e de fácil obtenção, e principalmente adequado ao setor elétrico, pois a descontaminação pode ser realizada em campo, de forma *on line*, sem a necessidade de parada de máquina.

6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Trindade, E. M. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.
2. Penteadó, J. C. P.; J. M. Vaz. *Química Nova*, vol. 24, 2001, Nº 3, 390-398.
3. Zawadzki, S. F. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UFRJ, 1996.
4. W. D. Vilar, S. M. C. Menezes, L. Akcelrud. *Polymers Bulletin*, vol. 33, 1994, 563-570.
5. W. D. Vilar, S. M. C. Menezes, L. Akcelrud. *Polymers Bulletin* vol. 35, 1995, 481-488.
6. Petroflex S.A. Liquiflex H, descrição do produto. Disponível em : <http://www.petroflex.com.br/liquih.htm>> Acesso em: 23 set 2002.
7. Allinger, N. L.; *Química Orgânica*, Rio de Janeiro, Editora Guanabara S.A.; 1976, 277-289.
8. Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica*, vol 1, Rio de Janeiro; LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 1996, 351-517.
9. F. H. Dutra, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.
10. Becker H. G. O.; Domschke G. ; Fanghänel E.; Fischer M.. *Organukun – Química Orgânica Experimental*. – 2ª Edição – Fundação Calouste Gulbenkian.
11. E. Haslam, *Shikimic Acid Metabolism and Metabolites*, John Wiley & Sons, NY, 1993.
12. J.G.Buchanan; H. Z. Sable im *Selective Organic Transformations*, B. S. Thyagarajan, Ed.; Wiley-Interscience, vol. 2, New York, 1972, 1-95.