

# Métodos de determinação e eliminação de ascarel no óleo isolante de transformadores.

I. Antonello<sup>1</sup>, UFSC, E. Sapelli<sup>1</sup>, UFSC, P. de B. Silva<sup>1</sup>, UFSC, D. Silva<sup>1</sup>, UFSC, A. R. Martins<sup>2</sup>, CELESC, E. Humeres<sup>1</sup>, UFSC, I. G. de Souza<sup>1</sup>, UFSC, e N.A. Debacher<sup>1</sup>, UFSC.

**Resumo**—Os bifenilas policlorados (PolyChlorinated Biphenyl) (PCB's) são substâncias extremamente estáveis, tóxicas e muito usadas no Brasil até a década de 80, como isolantes em transformadores, conhecidas como ascarel. A eliminação dos resíduos deve ser realizada por processo de destruição ou reciclagem sendo uma tarefa onerosa que exige técnica e pessoal especializado. Desta forma a busca por novas metodologias capazes de promover a sua eliminação e a sua detecção no ambiente, se torna cada vez mais importante. Neste trabalho são mostrados resultados da remoção do cloro da molécula do PCB usando o ânion radical naftaleno como reagente e dos métodos da quantificação do íon cloreto livre.

**Palavras-chave**— PCB's, ascarel, descloração, mercurimetria, potenciometria.

## I. INTRODUÇÃO

Os compostos organoclorados (fig. 1) resultante da reação do grupo bifenila com cloro anidro na presença de catalizador, [1] são denominados genericamente de bifenilas policlorados (PolyChlorinated Biphenyl) (PCB's) contendo de 1 a 10 átomos de cloro na sua fórmula química geral,  $C_{12}H_{10-n}Cl_n$  [1,2]. O produto comercial é uma mistura de 130 congêneres conhecida como "Aroclor". Os sinônimos mais comuns são: biphenyl chlorinated, chlorinated diphenyl e diphenyl chlorinated [3].

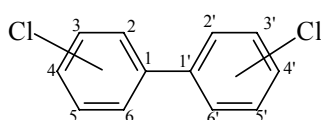


Figura 1. Fórmula química geral dos PCB's

Este material foi produzido em vários países, com diferentes denominações, sendo comercializado no Brasil com o nome de "Ascarel", [1] denominação também dada ao líquido isolante, usado em transformadores e capacitores até a década de oitenta, composto de 75% do Aroclor 1254 e 25% de triclorobenzeno.

Devido ao grande emprego de PCB's até a década de 80 estima-se que a produção mundial acumulada, foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas. Deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores, 15% para fluídos de transferência de calor e 25% como aditivos

na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e pesticidas [1,4].

Em 1978 começaram a surgir as primeiras leis americanas restringindo seu uso. Hoje a lei americana considera como PCB puro, concentrações acima de 500 ppm; de 50 a 500 ppm amostras contaminadas com PCB; 5 a 50 ppm possivelmente contaminadas por PCB; e concentrações inferiores a 5 ppm como isentas de PCB [2].

No Brasil não há registros de produção de PCB's, sendo que todo o produto foi importado principalmente dos Estados Unidos [1,3] e Alemanha. As restrições para seu uso foram implementadas a partir de 1981 [1,3]. Líquidos isolantes que contenham quantidades superiores a 1.000 ppm de PCB's, são considerados PCB's puros, entre 50 – 500 ppm devem ser descontaminados ou eliminados. A eliminação dos resíduos deve ser realizada por processo de destruição ou reciclagem. Os processos de incineração em fornos ou por pirólise devem apresentar eficiência máxima de 99,99995 [2].

A substituição do ascarel na indústria de transformadores foi preferencialmente pelo silicone líquido ou "Óleo silicone". As características físico-químicas e elétricas deste material é semelhante a do óleo isolante mineral.

A substituição do ascarel por óleo de silicone nos transformadores resultou na contaminação devido a falta de critérios técnicos durante o processo. Desta forma muitos dos grandes transformadores ainda em operação no Brasil estão contaminados com o ascarel em níveis acima dos permitidos pela legislação vigente.

Os PCB's são substâncias extremamente estáveis não reagindo com a maioria dos nucleófilos. Desta forma a busca por reagentes capazes de promover a desalogenação destes se torna uma ferramenta bastante poderosa para a sua eliminação. Neste trabalho são mostrados resultados da remoção do cloro da molécula do PCB's usando o ânion radical naftaleno como reagente e dos resultados da quantificação do íon cloreto livre.

## II. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes e solventes empregados na síntese e caracterização foram obtidos comercialmente da Aldrich, Merck, Nuclear, Synth, Quimex e Vetec, todos em grau analítico. Apenas o tetraidrofurano (THF) foi seco antes do seu uso, através de procedimento descrito na literatura [5]. A análise da % de água no THF foi feita pelo método Karl-Fischer.

### A. Preparação do Ânion-Radical Naftaleno

Em um balão de três bocas, coberto com papel alumínio, sob um fluxo ( $1 \text{ L min}^{-1}$ ) de nitrogênio seco de alta pureza, foram adicionados: 10 g de naftaleno (0,078 mol), 1,8 g de

Este projeto foi apoiado financeiramente pela programa CELESC de P&D.

1. Departamento de QUÍMICA UFSC, Debacher@qmc.ufsc.br.

2. CELESC, alexandrem@celesc.com.br

sódio metálico (0,078 mol) e 60 mL de THF seco, figura 2.

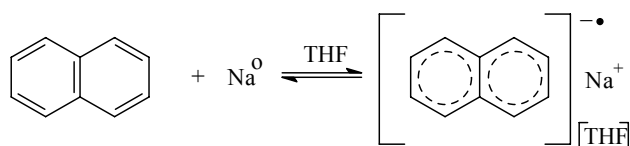


Figura 2. Estrutura do ânion radical naftaleno.

A mistura foi deixada sob agitação magnética na ausência de luz por três horas obtendo-se uma solução esverdeada. O produto, ânion radical naftaleno :Naft<sup>•</sup>Na<sup>+</sup>, foi identificado por espectroscopia UV-Vis e ressonância magnética nuclear, RMN.

### B. Descloração de Organoclorados

Os estudos iniciais da reação de descloração foram realizados usando uma solução padrão de 1000 ppm (cloreto), em óleo mineral, de 1,2,4 - triclorobenzeno. A reação foi feita em um funil de separação, adicionando-se 10 mL de solução padrão e 2,5 mL de :Naft<sup>•</sup>Na<sup>+</sup>, sob agitação por 10 min. Em seguida neutralizou-se com HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A fase orgânica foi lavada várias vezes com pequenas porções de água para proceder a extração do cloreto. O mesmo procedimento foi seguido com amostras reais.

### C. Determinação de Cloreto pelo Método Potenciométrico.

Transferiu-se uma alíquota da fase aquosa para um béquer e adicionou-se o ajustador de força iônica (ISA, NaNO<sub>3</sub> 5 mol L<sup>-1</sup>). Fez-se a leitura através do eletrodo íon seletivo [6]. O aparelho foi previamente calibrado com padrões de NaCl (3,55 – 35,5 – 355 ppm). Foram usados os potenciômetros: Orion mod. 920A com eletrodo combinado íon seletivo, Orion Chloride Plus, 9617 e o Analion AN2000 com eletrodo de íon seletivo, Cl 651.

### D. Determinação de Cloreto pelo Método Mercurimétrico

Em uma alíquota com um volume conhecido da amostra manteve-se o pH abaixo de 2, adicionou-se 1 mL de indicador misto e titulou-se com Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,0141 mol L<sup>-1</sup> até coloração roxa [7].

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### A. Identificação do Ânion Radical Naftaleno

A figura 3, mostra o espectro de UV-Visível, do ânion radical naftaleno em THF.

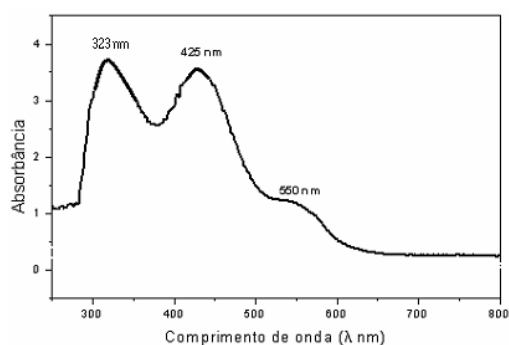


Figura 3. Espectro de UV-Vis., do ânion radical naftaleno

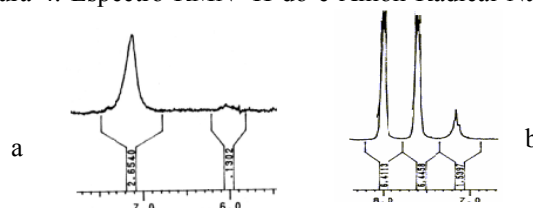
O ânion apresenta três bandas, com comprimentos de on-

da em  $\lambda_{\text{máx}} = 323, 425$  e  $550$  nm, sendo esta última a que determina a cor verde da solução.

A figura 4 mostra o espectro de RMN <sup>1</sup>H do ânion radical naftaleno em DMSO-d<sub>6</sub>. Os picos correspondentes ao tetraidrofurano em  $\delta$  3,6 e  $\delta$  1,7 ppm e o pico em  $\delta$  2,5 ppm aproximadamente referente ao DMSO-d<sub>6</sub>, foram omitidos do espectro, pois o solvente representa 85 % do total das espécies, desta forma foi necessário ampliar o espectro, deformando com isso, as bandas do solvente.

O espectro do anion radical naftaleno, figura 4 a, apresenta apenas um pico em  $\delta$  7,10 ppm, esperava-se a presença de dois picos ao invés de apenas um, para o ânion radical naftaleno, correspondentes aos hidrogênios  $\alpha$  e  $\beta$  do naftaleno. Porém no ânion a ressonância, acontece de duas maneiras: [8] na forma de pares de elétrons e homoliticamente, desta forma os hidrogênios  $\alpha$  e  $\beta$  são indistinguíveis. A figura 4 b mostra a presença de dois picos  $\delta$  8,04 e 7,64 ppm característicos dos hidrogênios  $\alpha$  e  $\beta$  do naftaleno, que aparecem após a decomposição do ânion radical naftaleno.

Figura 4. Espectro RMN <sup>1</sup>H do e Ânion Radical Naftaleno



em DMSO (a) recém preparado, (b) após sua degradação.

### B. Reação do Ânion Radical Naftaleno.

O :Naft<sup>•</sup>Na<sup>+</sup> apresenta um potencial de redução de -2,5 V, similar a outros solventes como NH<sub>3</sub>, - 2,59 V e em hexa metil fosforamida (HMPA) - 2,96 V. A vantagem está no fato de que as reações laterais são minimizadas e muitas determinações do ponto de equivalência em titulações podem ser através da colorimetria, visto que o ânion formado é de coloração verde intenso [9].

A aplicação deste ânion radical é grande como, doador de um elétron que promove ciclização radicalar de cetil-alquenos e cetil-alquinos, além de ciclização redutiva de cetonas acetilênicas esteroidais, redução de epóxidos, possibilita acoplamento de cetonas e tiocarbonilas funcionais; remove grupos protetores mesitil, tosil e benzil gerando o alqueno ou álcool correspondente [9]. De maneira geral, as reações de :Naft<sup>•</sup>Na<sup>+</sup>, com haletos de alquilas (RX) são regidas por quatro sub reações: redução, redução bimolecular, mono-alquilação e di-alquilação.

Os produtos da alquilação são geralmente derivados 1,2 - e 1,4 - dihidronaftalenos, sendo que a proporção bimolecular depende muito do halogênio. Iodetos têm bom rendimento ~70 %, brometos 10 %, cloretos 1 % e fluoretos não reagem.

A tabela 1 mostra os resultados comparativos da análise de amostras de óleo de transformador contaminadas com o ascarel (~75% aroclor e ~25% triclorobenzeno). As amostras foram padronizadas por cromatografia gasosa e os valores em ppm são aproximados. O método não especifica quantos átomos de cloro estão na molécula do bifenila e qual a porcentagem de aroclor e triclorobenzeno.

As análises realizadas pelo método potenciométrico e mercurimétrico levaram em conta a descloração de todas as espécies organocloradas existentes na amostra (aroclor e triclorobenzeno). Portanto o resultado indica o total de íons cloreto na amostra sem especificar qual a origem dos íons indicando apenas que nas amostras existem íons cloreto provenientes de espécies organocloradas.

Os resultados comparativos entre as duas técnicas podem ser observados na tabela I. Isto considerando que na molécula do bifenila temos em maior porcentagem as espécies 1242, 1254 e 1260, respectivamente 42%, 54% e 60% em peso do átomo de cloro na molécula do bifenila com 12 átomos de carbono. Desta forma para comparar estes dados temos que a média entre 42, 54 e 60 é = 52%, portanto os valores dos métodos potenciométrico e mercurimétrico devem ser multiplicados por um fator de aproximadamente 2, para comparação com os dados cromatográficos.

Esses resultados demonstram que o método de descloração juntamente com a determinação de íons cloreto por potenciométrie e mercurimetria é adequado para determinar qual o grau de contaminação que o óleo se encontra. Esta metodologia pode indicar claramente com segurança os níveis de contaminação do óleo dentro de uma faixa de  $\pm 50$  ppm, baseado na legislação brasileira vigente.

TABELA I

RESULTADOS COMPARATIVOS PELOS MÉTODOS POTENCIOMÉTRICO E MERCURIMÉTRICO

Amostras de óleo de transformador <sup>a</sup>	Potenciométrico cloreto, ppm <sup>b</sup>	Mercurimétrico cloreto, ppm <sup>c</sup>
A	~50, ppm	26,8 $\pm$ 12,4
B	~50, ppm	27,5 $\pm$ 4,0
C	~400, ppm	162,3 $\pm$ 34,0
D	~400, ppm	170,8 $\pm$ 36,0
E	-, ppm	23,5 $\pm$ 8,7
F	-, ppm	14,7 $\pm$ 2,2

<sup>a</sup> Amostras de óleo de transformador padronizadas através de cromatografia gasosa.

<sup>b,c</sup> Total de íons cloreto no óleo após a reação de descloração.

#### IV. CONCLUSÕES

A conversão total do naftaleno em ânion radical naftaleno, proporciona uma solução de coloração verde intenso, estável na ausência água e luz e a baixas temperaturas (-10°C).

As reações de descloração de aletos de arilas com ânion radical naftaleno mostrou-se muito eficaz obtendo excelentes resultados.

Os métodos, potenciométrico e mercurimétrico usados na determinação de cloreto revelam-se como uma metodologia operacional barata, que pode ser empregada em análise de campo.

Esses resultados demonstram que o método de descloração juntamente com a determinação de íons cloreto por potenciométrie e mercurimetria é adequado para determinar qual a faixa de contaminação que o óleo se encontra indicando com segurança os níveis de contaminação do óleo dentro de uma faixa de  $\pm 50$  ppm.

Os resultados obtidos são consistentes permitindo deter-

minar os índices de contaminação e também demonstra ser uma ferramenta a ser usada na destruição dos PCB's.

#### V. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao programa CELESC de pesquisa e desenvolvimento pelo financiamento e ao Departamento de Química da UFSC pelo apoio e infra-estrutura.

#### VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.C.P. Penteado, J.M. Vaz, "O Legado das Bifenilas Policloradas", Química Nova, vol. 24, nº.3, pg. 390-398, 2001.
- [2] P. E. de T. Salgado, Bifenilas Policloradas, Poluentes Orgânicos Persistentes, POPs, Série Cadernos de Referência Ambiental, vol 13, cap 2, pg. 65-119, Salvador, 2002.
- [3] J. A. Silva, "Resíduos de Bifenilas Policloradas (PCBs): Metodologia e Aplicação em Amostras de Óleo Isolante". Tese de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo, 1997.
- [4] L. R. Silva, M. M. Ferreira, "Estudo do Coeficiente De Partição Octanol-Água de Bifenilas Policloradas Utilizando Parâmetros Topológicos", Química Nova, vol. 26, nº. 3, pg. 312-318, 2003.
- [5] A.Voguel, Química Orgânica, Vol 1, 3ª Ed., Pg 154, 1980.
- [6] APHA, AWWA & WPCF, Chloride Potenciometric Method, In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14<sup>th</sup> Ed. Washington, (APHA 408c)1193p, pg 874-5, 1975.
- [7] American Public of Health Association – Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater. 13<sup>th</sup> Ed. New York, pg 769, 1965.
- [8] D.L. Pavia, G.M. Lampman G.S. Kriz, Introduction to Spectroscopy, 2<sup>nd</sup> Ed. Pg 217, 1996.
- [9] S.D. Burke, R. L. Danheiser, John Willey & Sons Ltd, New York, USA. Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents, 2000.