



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

Versão 1.0
22 a 25 Novembro de 2009
Recife - PE

GRUPO XIII

GRUPO DE ESTUDO DE TRANSFORMADORES, REATORES, MATERIAIS E TECNOLOGIAS EMERGENTES - GTM

PROCESSO PARA REMOÇÃO DE DBDS DO ÓLEO ISOLANTE UTILIZANDO ADSORVENTES SELETIVOS A BASE DE ALUMINA ATIVADA.

Alexandre Rios Martins*¹, Alzete Martins Quadros², Nádia Maribel Mayer¹, Silas Batista Gomes Jr³

¹ CELESC Distribuição S.A

² ELETROSUL Centrais Elétricas S.A.

³ COPEL Companhia Paranaense de Energia

RESUMO

As empresas do Setor Elétrico Brasileiro que utilizam em suas subestações transformadores e reatores contendo óleo mineral isolante com características corrosivas, devido à presença do composto dibenzildisulfeto (DBDS), vêm enfrentando incertezas relacionadas à falta de confiabilidade destes equipamentos e tem buscado alternativas para resolver este problema.

Neste trabalho materiais adsorventes seletivos, disponíveis no mercado, capazes de remover compostos de enxofre de hidrocarbonetos na fase líquida, foram caracterizados e avaliados em laboratório, com relação à cinética de adsorção, a capacidade de remoção do DBDS do óleo isolante e as características físico-químicas do óleo após o tratamento com os materiais adsorventes estudados.

PALAVRAS-CHAVE

Enxofre corrosivo, Dibenzildisulfeto, DBDS, Óleo isolante

1.0 - INTRODUÇÃO

O óleo mineral utilizado como meio isolante e refrigerante em equipamentos elétricos é predominantemente composto de hidrocarbonetos derivados de petróleo e pode conter compostos de enxofre com potencial corrosivo.

Estes compostos reagem com o cobre dos enrolamentos provocando corrosão e formação de sulfeto de cobre. O sulfeto se deposita sobre os condutores, contaminando o papel da isolação, reduzindo a capacidade de isolamento elétrico, podendo levar o equipamento a falha.

Compostos de enxofre são comumente encontrados no petróleo. Nos óleos isolantes, os compostos de enxofre de cadeia curta apresentam potencial corrosivo e são retirados durante o processo de refino. Já os de cadeia longa permanecem na formulação do óleo, pois tem efeito positivo na sua estabilidade a oxidação.

Segundo o Grupo de Trabalho de Líquidos Isolantes do CIGRE GT D1.01, todo o óleo isolante NYTRO 10 GBN, GBA ou GBX comercializado no Brasil apresenta resultado positivo para enxofre corrosivo, independente de lote ou batelada fornecida. Como enxofre corrosivo identifica-se aquelas formas de enxofre presentes no óleo isolante que são corrosivas sob as condições normais de funcionamento térmico de um equipamento. Entre 2005 e 2006, há

confirmação de aproximadamente 20 falhas no Brasil, em sua maioria reatores de 500 kV da região Norte/Nordeste.

A detecção de compostos de enxofre indesejáveis é uma forma de reconhecer uma situação de risco potencial. Em 2006, um pesquisador italiano apresentou estudo no Brasil, mostrando que o responsável pela corrosividade de alguns tipos de óleos isolantes é o composto dibenzildisulfeto (DBDS).

Segundo a ANEEL, o volume estimado de óleo isolante contaminado é de 20 milhões de litros e, as concessionárias do Setor Elétrico Brasileiro vêm enfrentando o problema referente a esta contaminação do óleo isolante com o composto DBDS, o que lhe confere comprovadamente características corrosivas.

Existem no mercado, adsorventes seletivos a base de alumina ativada capazes de remover compostos de enxofre, tais como, mercaptanas, sulfetos, disulfetos e tiofenos, sendo utilizados largamente na indústria de petróleo.

Com intuito de buscar alternativas para a descontaminação dos óleos isolantes dos equipamentos elétricos das concessionárias, adsorventes seletivos a base de alumina ativada foram caracterizados e avaliados, em laboratório, com relação a otimização das suas condições de uso e desempenho para remoção do composto DBDS do óleo isolante, onde os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

2.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram avaliados dois materiais adsorventes comerciais a base de alumina utilizados na remoção de compostos de enxofre, ora denominados de adsorvente "A" e "B".

2.1 Caracterização dos Materiais Adsorventes

2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para determinar a análise química elementar da superfície dos adsorventes, através da microsonda de energia dispersiva de raios X (EDX).

A Figura 1 apresenta os espectros obtidos por EDX referentes aos materiais adsorventes "A" e "B". Para o adsorvente "A" se evidencia os picos característicos dos átomos de oxigênio, sódio, alumínio e silício. O espectro do material adsorvente "B", mostra os picos característicos dos átomos de oxigênio, alumínio e prata.

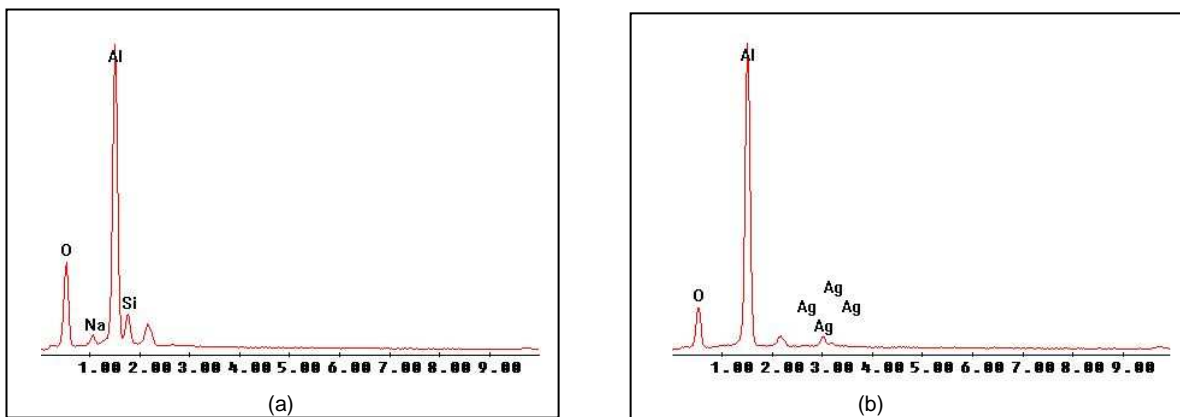


Figura 1 – Espectro de EDX: a) do adsorvente "A", b) do adsorvente "B".

2.1.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X obtidos para os materiais adsorventes "A" e "B".

Os resultados da difração de raios X revelam que o material adsorvente "A" apresenta alta cristalinidade, característica obrigatória nas zeólitas. O material adsorvente "B" se apresenta amorfo, com início de formação de óxidos cristalinos de alumínio e prata.

Por definição, zeólitas são constituídas por tetraedros SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio dos vértices. A substituição de Si^{+4} por Al^{+3} gera uma densidade de carga negativa estrutural que é balanceada por

cátions trocáveis (Na^+ , H^+ , etc.), assegurando a estabilidade do sólido.

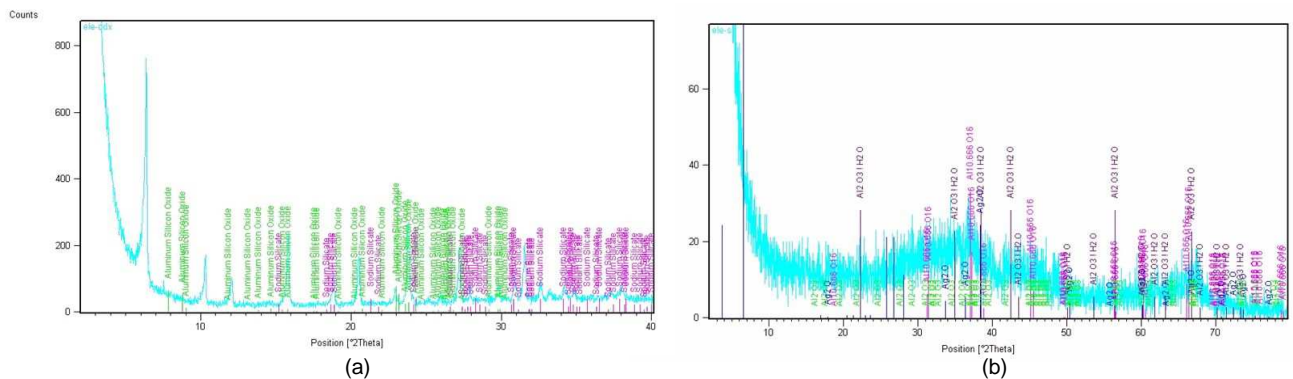


Figura 2 – Difratoograma de Raios X: a) do adsorvente “A” , b) do adsorvente “B”.

Os resultados apresentados nos difratogramas de raios X, indicam que o material adsorvente “A” é uma zeólita do tipo Na-Y (razão Si/Al = 0,16) e o material adsorvente “B” é, preponderantemente, uma alumina impregnada com prata.

2.2 Avaliação das características térmicas

A termogravimetria é uma técnica de análise usada para medir a dependência das propriedades físicas de uma substância com relação à variação de temperatura.

A análise termogravimétrica (TGA) dos materiais adsorventes “A” e “B”, sem tratamento prévio, está apresentada na figura 3.

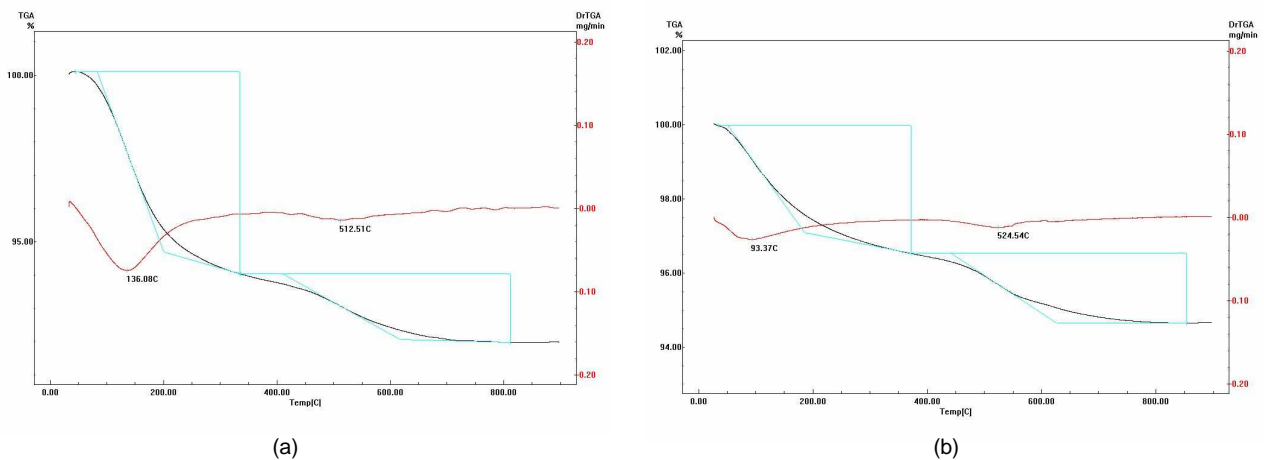


Figura 3 – Termograma de DTGA: a) do adsorvente “A” , b) do adsorvente “B”.

Os termogramas dos materiais adsorventes revelam processos endotérmicos, na faixa de temperatura de 50 a 200°C, característicos da desidratação da amostra. Para o material adsorvente “A”, há perda mais acentuada de água adsorvida na temperatura em torno de 136 °C e para o material adsorvente “B” na temperatura em torno de 93 °C, resultando em uma perda de massa de água equivalente a 6,1 % e 3,5 %, respectivamente.

O material adsorvente “A” apresentou, no intervalo de temperatura de 411 a 618 °C, perda de massa equivalente a 2,1%, atribuída ao processo de decomposição do material com eliminação de compostos voláteis.

Comportamento similar é observado para o material adsorvente “B”, no intervalo de temperatura de 442 a 628 °C, indicando perda de massa equivalente a 1,9 %.

2.3 Dessorção

A dessorção é o processo inverso da adsorção, ou seja, sob determinadas condições é possível recuperar o material adsorvente. Estas condições, geralmente, estão relacionadas ao aumento de temperatura.

Com o intuito de estudar a dessorção, as amostras dos materiais adsorventes “A” e “B” foram submetidas a análises termogravimétricas, após a sua utilização na remoção do DBDS do óleo mineral isolante, e os respectivos termogramas estão apresentados na Figura 4.

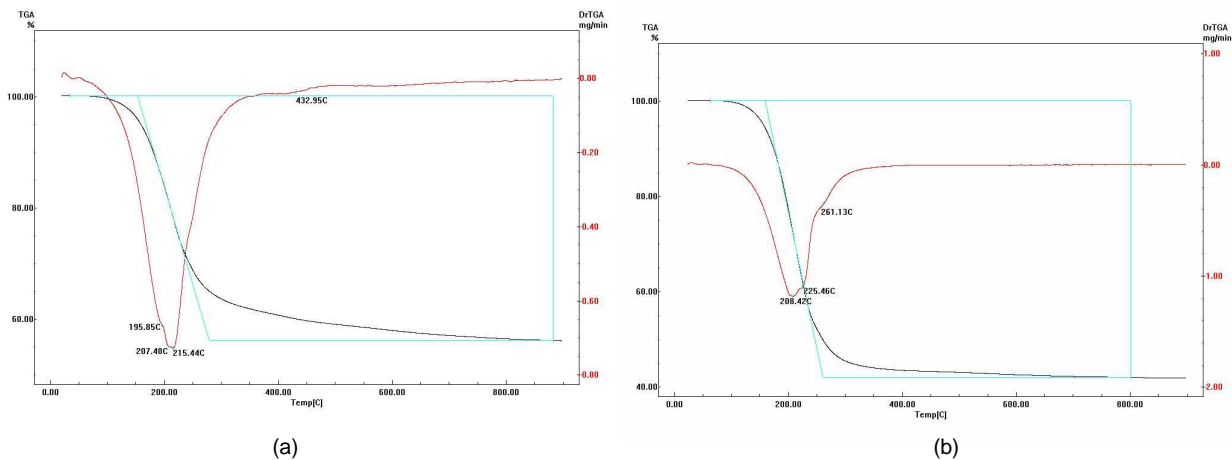


Figura 4 – Termograma de DTGA: a) do adsorvente “A” , b) do adsorvente “B”.

O estudo foi realizado em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min^{-1} e rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 900°C . Para o material adsorvente “A”, a dessorção total ocorre em 279°C com perda de massa de 44,1 %. Para o material adsorvente “B”, a dessorção total ocorre em 261°C com perda de massa de 58,3%.

Considerando os termogramas apresentados na Figura 3, onde o início da degradação térmica dos materiais adsorventes avaliados está acima da temperatura de 400°C , pode-se atribuir as perdas de massa obtidas no estudo da dessorção à remoção do óleo, da água e dos compostos de enxofre.

2.4 Avaliação da Capacidade de Remoção do DBDS

2.4.1 Cinética de adsorção

Os testes para a remoção do DBDS foram conduzidos em batelada, e o experimento realizado em reatores com temperatura e agitação controlada (Figura 5).

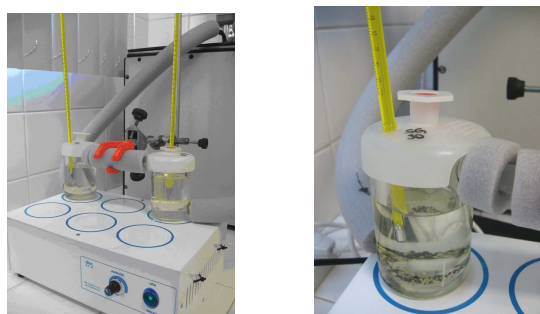


Figura 5 – Sistema para determinar as curvas cinéticas de adsorção

Para a obtenção das curvas de cinética, inicialmente, os materiais adsorventes avaliados foram ativados em mufla, a temperatura de 250°C , por 2 horas.

Amostras dos materiais adsorventes foram colocadas em contato com o óleo mineral contendo 140 mg L^{-1} de DBDS, na proporção de 30 g do adsorvente por litro de óleo onde alíquotas de 0,1mL de óleo foram retiradas para determinação da concentração de DBDS, através da técnica de cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons.

As curvas cinéticas, para as temperaturas de 30 °C, 40 °C e 60 °C, da concentração do DBDS na fase líquida em função do tempo, estão apresentados na Figura 6.

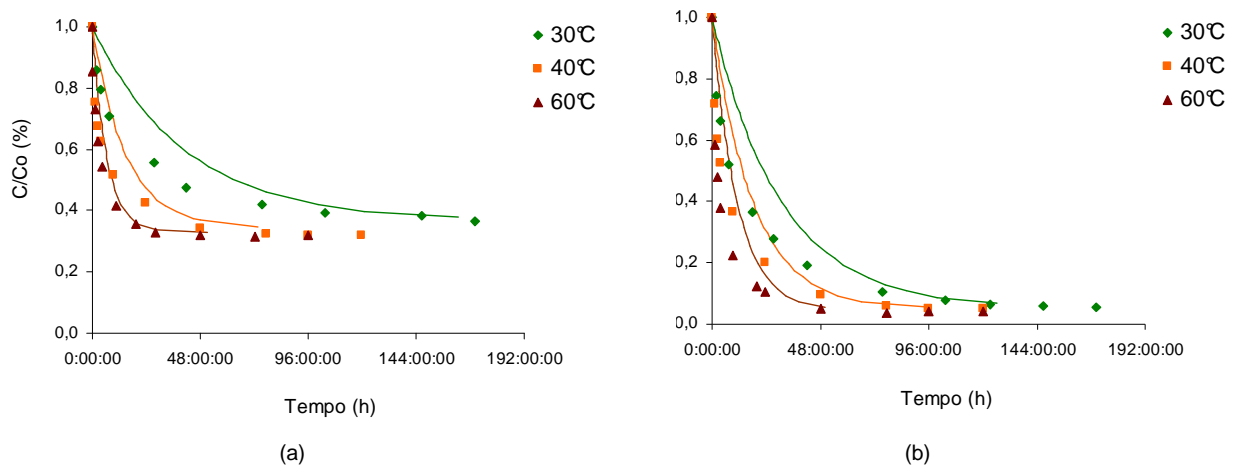


Figura 6 – Cinética de adsorção do DBDS à $C_0=140\text{mg/L}$ em diferentes temperaturas: a) do adsorvente “A”, b) do adsorvente “B”. Linhas contínuas representam o ajuste ao modelo de Lagergren

Na etapa inicial, há um rápido decréscimo da concentração de DBDS no óleo e após algumas horas a velocidade de adsorção diminui devido à difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente.

Nos experimentos realizados a temperatura de 40 °C, o equilíbrio ocorreu em torno de 48 horas para o material adsorvente “A” e em torno de 72 horas para o material adsorvente “B”.

O aumento da temperatura favorece a adsorção do DBDS, possivelmente devido aos seguintes fatores: a) aumento na mobilidade das moléculas de DBDS no óleo; b) aumento do número de moléculas de DBDS com energia suficiente para interagir com os sítios ativos do adsorvente; c) aumento no número de sítios ativos na superfície dos adsorventes.

A cinética de adsorção foi estudada empregando a equação de pseudoprimeira ordem de Lagergren, cujos resultados foram satisfatórios.

A partir dos resultados experimentais obtidos à diferentes temperaturas, pode-se determinar a energia de ativação (E_a) envolvida no processo através da equação de Arrhenius. O resultado obtido para o adsorvente “A” foi de $49,8\text{kJ mol}^{-1}$ e para o adsorvente “B” foi de $27,0\text{kJ mol}^{-1}$.

2.4.2. Isotermas de Adsorção

Em um processo de adsorção o equilíbrio do sistema é alcançado quando não há mudanças de concentrações da substância adsorvida na fase sólida e na solução. Termodinamicamente, é apresentado pelas isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de adsorbato adsorvido por grama de adsorvente, q_e (mg g^{-1}), em equilíbrio com a quantidade de adsorbato que permanece em solução, C_e (mg L^{-1}), a uma dada temperatura.

Os dados de equilíbrio foram realizados em batelada, empregando um agitador mecânico de cinco eixos com 5 frascos especiais, que foram construídos para permitir o contato térmico do sistema em estudo com a água em circulação. Em cada frasco foi adicionado uma quantidade conhecida de adsorvente, na faixa de 0,1 a 2,6 g, em 50 ml de óleo mineral com a concentração inicial de DBDS conhecida (140mg L^{-1}). As isotermas foram determinadas a temperatura de 40 °C. O sistema utilizado no experimento é mostrado na Figura 7.



Figura 7 – Agitador mecânico de 5 eixos com frascos termostatzados

A quantidade de DBDS adsorvida (q_e , mg g^{-1}) no equilíbrio em cada frasco, foi calculada pela equação abaixo através de um balanço de massa, considerando que, o DBDS que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W}$$

Onde: V (L) é o volume da solução inicial, C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial de DBDS no óleo, C_e (mg L^{-1}) é a concentração de DBDS obtida no equilíbrio e W (g) é a massa do adsorvente em cada frasco.

A Figura 8 mostra as isotermas de adsorção dos materiais adsorvente “A” e “B”, respectivamente.

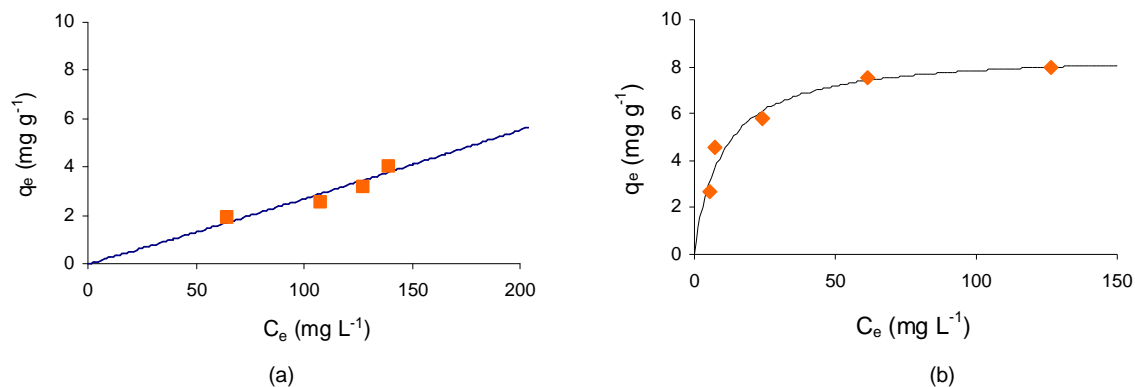


Figura 8 – Isotermas de adsorção à 40°C: a) do adsorvente “A” (ajustada ao modelo de Freundlich), b) do adsorvente “B” (ajustada ao modelo de Langmuir).

No processo de adsorção foram empregados os modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para interpretar os dados experimentais de adsorção, devido à facilidade de transformar estas equações para a forma linear e, conseqüentemente, os parâmetros podem ser estimados graficamente.

Através dos dados experimentais apresentados na Figura 8, a capacidade máxima de adsorção do material “A” é de $3,6 \text{ mg g}^{-1}$ e, do material “B” é de $8,6 \text{ mg g}^{-1}$.

2.5 Avaliação dos Parâmetros Físico-Químicos do Óleo

Nesta etapa, foi realizado o tratamento em batelada de um lote piloto de óleo isolante contaminado com DBDS, utilizando um agitador magnético com aquecimento de $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$. Em cada lote foi adicionado uma quantidade conhecida de adsorvente, com concentração de 30 gramas por litro de óleo.

Em função das curvas de cinética de adsorção apresentados no item 2.3.1, os tratamentos utilizando os materiais adsorventes “A” e “B” tiveram duração de 48 e 72 horas, respectivamente. Estes tempos são os necessários para a saturação dos materiais adsorventes.

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios físico-químicos realizados no óleo mineral isolante naftênico, parcialmente inibido com DBPC, antes e após o tratamento com os materiais adsorventes estudados.

Tabela 1 – Resultados dos ensaios físico-químicos do óleo isolante.

Ensaio Físico-químico	Óleo antes do tratamento	Óleo após tratamento com adsorvente "A"	Óleo após tratamento com adsorvente "B"
Teor de DBDS (mg/L)	140	8,2	7,9
Enxofre Corrosivo	Corrosivo	Não corrosivo	Não corrosivo
Tensão Interfacial (mN/m)	43,1	47,3	47,4
Rigidez Dielétrica (kV)	70,4	71,9	63,9
Ind. Neutralização (mg de KOH/g óleo)	0,006	0,003	0,003
Teor de DBPC (%)	0,156	0,111	0,150
Fator de Perdas Dielétricas a 25°C (%)	0,009	0,009	0,007
Fator de Perdas Dielétricas a 90°C (%)	0,17	0,07	0,08
RBOT (min)	210	168	229
Teor de Água (ppm)	9,5	7,7	9,4

O óleo mineral isolante antes do tratamento apresentou característica corrosiva. Após o tratamento deste óleo com os materiais adsorventes "A" e "B", houve uma redução na concentração de DBDS na ordem de 94% e o ensaio de enxofre corrosivo indicou classificação não corrosiva.

As análises físico-químicas revelam que o tratamento do óleo com os materiais adsorventes propiciaram uma diminuição no índice de neutralização e, conseqüentemente, um acréscimo na tensão interfacial do óleo. Além, de uma redução do fator de perdas dielétricas à 90 °C.

Os resultados obtidos nas determinações das concentrações de DBPC, sugerem que o material adsorvente "A" removeu parte do aditivo antioxidante e pode ter influenciado na estabilidade à oxidação medida através do ensaio de bomba rotativa (RBOT).

3.0 - CONCLUSÕES

Os materiais adsorventes avaliados neste trabalho são termicamente estáveis até a temperatura de 400 °C. Acima desta temperatura, estes materiais apresentaram perda de massa em torno de 2,0 %.

O aumento na temperatura do sistema faz aumentar significativamente a velocidade de remoção do DBDS do óleo pelos materiais adsorventes estudados, conforme ilustra a Figura 6. Através das curvas de cinética foi possível constatar que o material adsorvente "A" atingiu o equilíbrio em menor tempo.

A capacidade máxima de adsorção do material adsorvente "A" é de 3,6 mg g⁻¹ e do material adsorvente "B" é de 8,6 mg g⁻¹. Portanto, o adsorvente "B" apresentou o melhor desempenho na remoção do DBDS do óleo isolante.

As características físico-químicas do óleo isolante, após o tratamento com os materiais adsorventes, apresentaram resultados satisfatórios.

A remoção do DBDS do óleo isolante utilizando os materiais adsorventes estudados é tecnicamente viável.

4.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) ATKINS, P. W. Physical Chemistry. 5 ed., New York: Oxford University Press, 1994.
- (2) RUTHVEN D. M.; Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- (3) LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro: CETEM, 1995.
- (4) GAINETTO, G. Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales. Ed. Caracas: Caracas, 1990.