



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**ANÁLISE DO ENXOFRE CORROSIVO EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE E  
REMOÇÃO DO DIBENZIL DISSULFETO COM NANOTUBOS DE CARBONO  
BASEADOS EM MATRIZ METÁLICA**

AUGUSTO CESAR FONSECA SARAIVA

Belém  
2012

**AUGUSTO CESAR FONSECA SARAIVA**

**ANÁLISE DO ENXOFRE CORROSIVO EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE E  
REMOÇÃO DO DIBENZIL DISSULFETO COM NANOTUBOS DE CARBONO  
BASEADOS EM MATRIZ METÁLICA**

Tese submetida à avaliação da Banca Examinadora como requisito para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Elétrica.  
Orientador: Jordan Del Nero.

**BELÉM  
2012**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) –  
Biblioteca Central da UFPA**

---

Saraiva, Augusto Cesar Fonseca.

Análise do enxofre corrosivo em óleo mineral isolante e remoção do dibenzil dissulfeto com nanotubos de carbono baseados em matriz metálica / Augusto Cesar Fonseca Saraiva; orientador, Prof. Dr. Jordan Del Nero. — 2012

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém, PA, 2012.

1. Nanotecnologia - Materiais. 2. Materiais nanoestruturados. I. Del Nero, Jordan, orient. II. Título.

CDD: 22. ed. 620.5

---



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE AUGUSTO CESÁR FONSECA SARAIVA DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, EM 07 / 05 / 2012

### COMISSÃO JULGADORA

---

Prof. Dr. Jordan Del Nero (Orientador PPGEE)

---

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha - Membro Externo UFPA

---

Prof. Dr. Rodrigo Melo e Silva de Oliveira - Membro Interno PPGEE

---

Prof. Dr. Heriberto Rodrigues Bitencourt - Membro Externo UFPA

---

Prof. Dr. Eduardo Marques Trindade - Membro Externo UNILA

## RESUMO

Falhas inesperadas em transformadores levaram a identificação da formação de sulfeto de cobre, depositado sobre os condutores, avaliando-se da presença qualitativa de enxofre corrosivo resultando na alteração da norma brasileira ABNT NBR 10505, que avalia a presença de enxofre corrosivo em óleo mineral, alterando-se o tempo e a temperatura de ensaio para 150 °C por 48 horas. Realizando-se a especiação química de compostos organosulfurados via cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, onde foram encontrados 13 compostos sulfurados no óleo Nynas e 9 compostos no óleo da Petrobras, sendo o dibenzil dissulfeto (DBDS) o de maior concentração, encontrado apenas no óleo Nynas. Para realizar a determinação da presença do DBDS em óleo mineral isolante foi desenvolvido um método através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, e por este método foi possível quantificar o teor de DBDS em amostras de OMI oriundas de transformadores de potência. Foi avaliado o processo de passivação do cobre por benzotriazol e tolutriazol, utilizados como aditivos anticorrosivos no núcleo dos equipamentos elétricos, verificando-se que o efeito da adição agente de passivação torna-se ineficaz com o passar do tempo. A solução para a remoção de DBDS em óleo mineral foi a utilização de nanotubo de carbono baseado em matriz metálica (NTC/Al) como agente de remoção do DBDS. Verificou-se que o agente de adsorção foi capaz de efetuar a remoção total do DBDS do OMI até um volume de 4000 mL de óleo contaminado com DBDS.

Palavras-Chave: Adsorção, Dibenzildissulfeto, Nanotubo de Carbono, Óleo Mineral isolante.

## **ABSTRACT**

Unexpected failures in transformers led to the identification of copper sulphide formation, deposited on the conductors. The qualitative presence evaluation of corrosive sulfur in insulating mineral oil, led to a change in the Brazilian standards ABNT NBR 10505, which assesses the presence of corrosive sulfur in mineral oil, change in the time and test temperature to 150 °C / 48 hours. Performing the chemical speciation of organosulfur compounds (by gas chromatography coupled to mass spectrometry), were found 13 compounds in the Nynas oil and 9 compounds in the Petrobras oil. DBDS, which was found only in the Nynas oil, and it was the compound with the highest concentration. To perform the determination of the presence of DBDS in insulating mineral oil, a method by gas chromatography coupled to mass spectrometry was developed, and it was possible to quantify the amount of DBDS in insulating mineral oil samples derived from the power transformer. The passivation process by toluotriazol and benzotriazol, used as anticorrosive additives in the core of electrical equipment, was evaluated; after a while the effect of the addition of passivating agent becomes ineffective with time. The solution for the removal of DBDS from mineral oil was realized by using carbon nanotube reinforced by metallic matrix as agent to remove the DBDS. It was found that the adsorption agent was able to realize the complete DBDS removal from insulating mineral oil up to a volume of 4000 mL (oil contaminated with DBD).

**Keywords:** Adsorption, Dibenzylidissulfide, Carbon Nanotube, Mineral Oil insulator.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Detalhe do núcleo de um transformador de potência .....	15
Figura 2.	Depósito de sulfeto de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) sobre o condutor de cobre .....	18
Figura 3.	Falha em transformador elevador 13,8 kV - 70 MVA (Volume de Óleo: 25.000 L, Tipo de óleo: N – 10) .....	21
Figura 4.	Espessura da camada de sulfeto de cobre sobre o condutor de cobre .....	21
Figura 4.	Preparação das lâminas de cobre eletrolítico .....	24
Figura 5.	Posição correta da lâmina na amostra .....	25
Figura 6.	Borbulhamento de nitrogênio na amostra .....	25
Figura 7.	Amostras após ensaio .....	26
Figura 8.	Inspeção das placas ensaiadas no óleo NYNAS .....	27
Figura 9.	Inspeção das placas ensaiadas para o óleo Petrobrás AV-58 pelo método NBR 10505 modificado .....	27
Figura 10.	Placas ensaiadas para teste de mistura .....	29
Figura 11.	Influência do tempo de borbulhamento na remoção do oxigênio .....	30
Figura 12.	Desenho esquemático para cromatografia gasosa. Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso: a – cilindro do gás de arraste mantido sobre alta pressão; b – injetor; c – coluna; d – detector; e – registrador .....	37
Figura 13.	Injetor para cromatógrafo gasoso .....	39
Figura 14.	Representação interna de uma coluna capilar .....	40
Figura 15.	Curva analítica para quantificação de DBDS em OMI .....	48
Figura 16.	Estrutura do tolutriazol e benzotriazol .....	52
Figura 17.	Ação do passivador sobre a superfície de cobre (SIEMENS, 2005) .....	53
Figura 18.	Cromatograma do padrão de 100 ppm de tolutriazol e benzotriazol .....	54
Figura 19.	Quantidade de DBDS adsorvida ao entrar em contato adsorvente e OMI .....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Composição do Petróleo .....	16
Tabela 2.	Reatividade do enxofre elementar e de compostos de enxofre presentes em petróleo .....	19
Tabela 3.	Resultados experimentais obtidos para ensaios de óleo NYNAS .....	28
Tabela 4.	Resultados experimentais obtidos para ensaios de óleo Petrobrás AV-58 .....	28
Tabela 5.	Resultados experimentais para teste de mistura .....	29
Tabela 6.	Compostos organosulfurados óleo nynas 10 GBA .....	33
Tabela 7.	Compostos organosulfurados em óleo Petrobras AV-58 .....	34
Tabela 8.	Análise de variância da curva de regressão .....	46
Tabela 9.	Estimativas dos coeficientes da curva analítica .....	49
Tabela 10.	Resultados de testes comparativos .....	51
Tabela 11.	Dados experimentais .....	53
Tabela 12.	Dados da calibração .....	54
Tabela 13.	Dados de correlação .....	54
Tabela 14.	Resultados obtidos .....	55
Tabela 15.	Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química .....	58
Tabela 16.	Quantidade de DBDS adsorvida ao entrar em contato adsorvente e OMI .....	69



## LISTA DE SIGLAS

ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
AFM	MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA
ASTM	AMERICAN STANDARDS FOR TESTING AND MATERIALS
BET	BRUNAUER, EMMET E TELLER
CA	CARBONOS AROMÁTICOS
CGS	CROMATOGRAFIA GÁS SÓLIDO
CN	CARBONOS NAFTÊNICOS
CP	CADEIAS PARAFÍNICAS
CV	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO
DBDS	DIBENZIL DISULFETO
DBPC	DI-TERC-BUTIL- <i>P</i> -CRESOL
DMSO	DIMETIL SULFOXIDO
DPT	DETECTOR COM TEMPERATURA PROGRAMADA
DQVTC	DEPOSIÇÃO QUÍMICA POR VAPOR TÉRMICA CATALISADA
ELL	EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO
FE	FASE ESTACIONÁRIA
FM	FASE MÓVEL
CGL	CROMATOGRAFIA GÁS-LÍQUIDO
GC-MS	CROMATOGRAFIA GASOSA ACLOPADA A ESPECTROMETRO DE
MASSA	
LMD	LIMITE MÍNIMO DE DETECÇÃO
MOF	METAL ORGANIC FRAMEWORK
NFM	MICROSCÓPIO DE CAMPO PRÓXIMO
NTCPMS	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA
NTCPSS	NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE SIMPLES
OMI	ÓLEO MINERAL ISOLANTE
SPM	MICROSCÓPIO DE VARREDURA POR SONDA
STM	MICROSCÓPIO DE VARREDURA POR TONELAMENTO

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1	OBJETIVOS .....	14
1.2	PROBLEMATIZAÇÃO .....	14
1.2.1	<b>Enxofre Corrosivo na Isolação Líquida de Transformadores .....</b>	<b>14</b>
1.2.2	<b>Óleo Mineral Isolante .....</b>	<b>16</b>
1.2.3	<b>Enxofre Corrosivo .....</b>	<b>17</b>
1.2.4	<b>Falhas em Equipamentos .....</b>	<b>18</b>
1.2.5	<b>Métodos de Avaliação de Enxofre Corrosivo em OMI .....</b>	<b>19</b>
1.2.6	<b>Dibenzildisulfeto (DBDS) .....</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE CORROSIVO EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE .....</b>	<b>22</b>
2.1	INTRODUÇÃO .....	22
2.2	MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS .....	23
2.2.1	<b>Reagentes e Equipamentos Utilizados .....</b>	<b>23</b>
2.2.2	<b>Preparação das Lâminas de Cobre .....</b>	<b>23</b>
2.2.3	<b>Procedimento .....</b>	<b>24</b>
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	26
2.3.1	<b>Teste da eficiência do tempo de borbulhamento com nitrogênio na remoção do oxigênio atmosférico .....</b>	<b>29</b>
2.4	CONCLUSÕES .....	30
<b>3</b>	<b>ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE .....</b>	<b>32</b>
3.1	INTRODUÇÃO .....	32
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	33
3.4	CONCLUSÕES .....	35
<b>4</b>	<b>QUANTIFICAÇÃO DE DBDS EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE .....</b>	<b>36</b>
4.1	INTRODUÇÃO .....	36
4.1.1	<b>Equipamento de Cromatografia Gasosa .....</b>	<b>37</b>
4.1.2	<b>Gás de Arraste .....</b>	<b>37</b>
4.1.3	<b>Injetor .....</b>	<b>38</b>

4.1.4	<b>Colunas</b> .....	<b>39</b>
4.1.5	<b>Detectores</b> .....	<b>40</b>
4.2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>42</b>
4.2.1	<b>Padrões e Soluções</b> .....	<b>42</b>
4.2.2	<b>Instrumentos Utilizados</b> .....	<b>42</b>
4.2.3	<b>Extração do Dbds do Óleo Mineral Isolante</b> .....	<b>44</b>
4.2.3.1	DMSO .....	44
4.2.3.2	Método de Extração do DBDS .....	45
4.3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>46</b>
4.3.1	<b>Tratamento Estatístico</b> .....	<b>46</b>
4.3.1.1	Análise de Variância da Curva Analítica .....	46
4.3.1.2	Estimativas dos coeficientes da curva analítica .....	47
4.3.1.3	Teste de linearidade da curva analítica .....	47
4.3.1.4	Validação do modelo de regressão linear .....	49
4.4	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>5</b>	<b>PROCESSO DE PASSIVAÇÃO COM TOLUTRIAZOL E BENZOTRIAZOL</b> .....	<b>51</b>
5.1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>51</b>
5.2	<b>METODOLOGIA UTILIZADA</b> .....	<b>52</b>
5.2.1	<b>Detecção e quantificação do teor de benzotriazol e tolutriazol em óleo isolante de transformadores após extração em fase sólida (spe) e análise por cromatografia líquida</b> .....	<b>52</b>
5.2.3.1	Extração em fase sólida .....	52
5.2.3.2	Preparação dos padrões de BTA e TTA .....	52
5.3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>53</b>
5.4	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>NANOTUBO DE CARBONO BASEADO EM MATRIZ METÁLICA COMO AGENTE DE REMOÇÃO DO DBDS EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE</b> .....	<b>56</b>
6.1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>56</b>
6.2	<b>ADSORÇÃO</b> .....	<b>56</b>
6.3	<b>NANOTUBOS DE CARBONO</b> .....	<b>58</b>
6.3.1	<b>Síntese</b> .....	<b>60</b>

6.3.1.1	Descarga por arco elétrico .....	60
6.3.1.2	Ablação por laser .....	61
6.3.1.3	Deposição química por vapor (DPV) .....	62
6.3.1.4	Deposição Química por Vapor Térmica Catalisada (DQVTC) .....	64
6.4	ADSORÇÃO EM NANOTUBOS DE CARBONO .....	65
6.5	MATERIAIS E MÉTODOS .....	68
<b>6.5.1</b>	<b>Adsorvente .....</b>	<b>68</b>
<b>6.5.2</b>	<b>Metodologia .....</b>	<b>68</b>
6.6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	69
6.7	CONCLUSÕES .....	71
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	<b>72</b>
<b>8</b>	<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O óleo mineral isolante aliado ao papel isolante são amplamente utilizados em equipamentos de potência como transformadores e reatores, para isolação da corrente elétrica e refrigeração de seu núcleo.

Falhas e explosões ocorridas em transformadores e reatores trouxeram grandes prejuízos, não somente por causa dos equipamentos em si, mas devido ao sistema de transmissão de energia elétrica e a importância desses equipamentos para manutenção da qualidade da energia recebida pelas habitações e a indústria. As análises de causas levaram a necessidade de se estudar o mecanismo da formação do sulfeto de cobre e de verificar que as normas e métodos de análises existentes eram capazes de detectar este efeito no óleo mineral isolante, no papel isolante e nas espiras de cobre dos equipamentos.

Esses problemas com enxofre corrosivo têm sido estudados por CLARK e RAAB (1948). As metodologias apresentadas nas normas ABNT NBR 10505 brasileira e americana ASTM D-1275 não eram eficazes para determinar se o óleo isolante a ser utilizado nos reatores e transformadores era considerado como “não corrosivo” (SCATIGGIO, 2005), pois a maioria dos óleos passavam nos testes (LEWAND, 2003). Assim houve a necessidade de se modificar estas metodologias.

Durante o ano de 2004 e início de 2005, a ocorrência de falhas em mais de uma dezena de reatores de classe de tensão de 500 kV (Kilovolts) de fabricantes diversos (ABB, AREVA, SIEMENS e TOSHIBA), além de um transformador elevador de 230 kV da TOSHIBA, em função do problema explicitado, tais fabricantes se aprofundaram na elucidação das ocorrências. Tornou-se urgente a necessidade de se determinar o mecanismo da falha e de se desenvolver metodologias para se diagnosticar e prevenir o processo.

Atualmente, muitos pesquisadores concordam que estão surgindo “novos” agentes corrosivos / mecanismos de corrosão, diferentes daqueles encontrados ocasionalmente no passado (NOVA TRANS & TSN, 2006).

Apesar dos esforços tanto do setor elétrico como dos fabricantes de equipamentos, foi encontrado apenas um paliativo para o problema que é o uso de aditivo para controle de reação do DBDS (dibenzildisulfeto), para formação de sulfeto de cobre a fim de evitar as falhas.

Este trabalho propõe uma modificação na norma brasileira de determinação do enxofre corrosivo em óleo mineral isolante (OMI), realizando uma especificação química dos compostos de enxofre em óleo mineral isolante, tanto o corrosivo como o não corrosivo, e identificação do DBDS como causador das falhas nos equipamentos elétricos. No trabalho é desenvolvida uma metodologia analítica através da técnica de cromatografia gasosa acoplada a detector de massas, e a avaliação do efeito do passivador tolutriazol, utilizado como passivador, com relação ao tempo. Propondo como solução para esse problema a utilização de um adsorvente formado a partir de nanotubo de carbono baseado em matriz metálica para remover o DBDS presente em OMI.

No capítulo 2 será discutida a proposição de uma nova metodologia para determinação qualitativa da presença de enxofre corrosivo em óleo mineral isolante (OMI), através da mudança do tempo e temperatura do ensaio.

No capítulo 3 será apresentada a especificação química de compostos organosulfurados em OMI, realizada pela técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

No capítulo 4 é discutido e apresentado o desenvolvimento para avaliação quantitativa da presença do composto organosulfurado DBDS em OMI, através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Tal quantificação é importante, pois este composto apresenta caráter corrosivo ao cobre, presente no interior dos transformadores de potência.

No capítulo 5 será abordada a metodologia de passivação com tolutriazol e benzotriazol como agente anticorrosivo na presença de DBDS.

O capítulo 6 apresenta os resultados obtidos pela remoção do DBDS em OMI através da adsorção por nanotubo de carbono baseado em matriz metálica como agente de remoção do DBDS em OMI. Tal aplicação para esse nanocomposito foi confirmada via cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

Em conclusões e perspectivas serão demonstrados os resultados alcançados por este trabalho, assim como as proposições sugeridas para novos estudos.

Nos anexos será apresentado o artigo aceito para publicação em periódico de circulação internacional, assim como os cromatogramas e espectros de massa dos compostos de enxofre, programação do GC-MS e micrografia, referentes ao nanocomposito utilizado como agente de adsorção do DBDS.

## 1.1 OBJETIVOS

- Desenvolver metodologia de detecção de presença de enxofre corrosivo em OMI;
- Especiar compostos de enxofre em óleo mineral isolante;
- Desenvolver método de quantificação de DBDS em OMI;
- Avaliar processo de passivação com toluotriazol;
- Avaliar nanotubos de carbono baseado em matriz metálica como agente de remoção do DBDS em OMI.

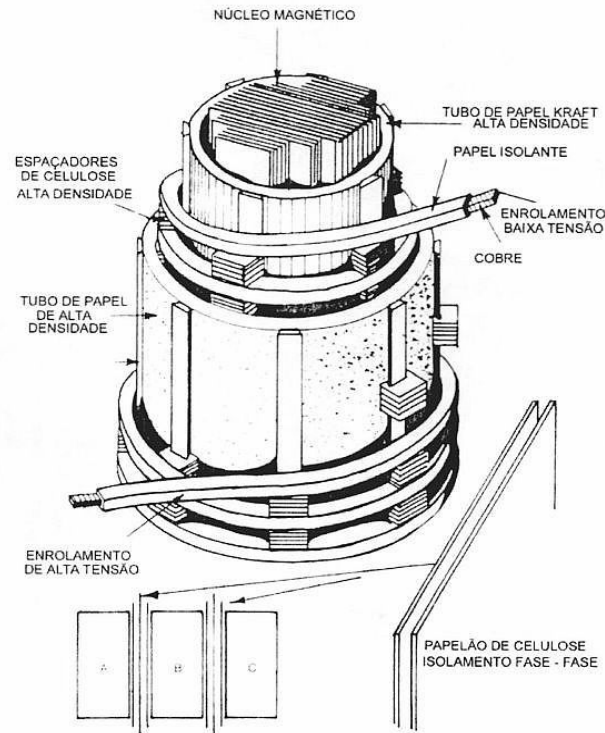
## 1.2 PROBLEMATIZAÇÃO

### 1.2.1 Enxofre Corrosivo na Isolação Líquida de Transformadores

Os transformadores de potência são equipamentos importantes e de alto custo no contexto dos sistemas elétricos de potência. São máquinas que transferem energia elétrica de um circuito para outro, mantendo a mesma frequência e, normalmente, variando valores de corrente e de tensão. De maneira geral, a função de um transformador é a de reduzir as perdas em transmissão por redução da corrente requerida para transmitir uma determinada potência elétrica (NYNAS, 2004). Esta transferência de energia é acompanhada de perdas que dependem, normalmente, da construção do transformador, do seu regime de funcionamento e da sua manutenção.

Uma das principais partes de um transformador é o seu sistema de isolamento, que é constituído, basicamente, por um líquido, o óleo mineral isolante (OMI) e por uma isolação sólida, o papel isolante elétrico. Na Figura 1 é mostrado um esquema de um núcleo de transformador, ilustrando o uso do papel.

**Figura 20. Detalhe do núcleo de um transformador de potência**



**Fonte: MYERS et al., 1981.**

Também fazem parte do núcleo dos transformadores resinas e fibras que são empregadas com a finalidade de fixar os componentes isolantes e magnéticos. Materiais elastoméricos e tintas compatíveis com o OMI são utilizados com a finalidade de promover a vedação e a proteção do equipamento (MYERS et al., 1981; KARSAI; KERENYI, D.; KISS, 1987).

Durante o funcionamento dos transformadores de potência vários processos de desgaste e de envelhecimento ocorrem no sistema de isolamento.

Os efeitos de fadiga térmica, química, elétrica e mecânica, tais como: pontos quentes, “sobreaquecimentos”, sobretensões e vibração são responsáveis por alterações do sistema isolante e devem ser monitorados para garantir a eficiência do equipamento, permitindo intervenções de manutenção preditiva, a fim de se evitar paradas de máquina e, conseqüentemente, aumento de custos.

Dessa forma, a diminuição da vida útil dos transformadores está relacionada com a qualidade dos materiais dielétricos utilizados durante o processo de fabricação. O estabelecimento de um programa de supervisão e manutenção preditiva e preventiva, pelo conhecimento dos materiais dielétricos envolvidos, proporciona um aumento na vida útil do equipamento em serviço (MORAIS, 1990).



### 1.2.2 Óleo Mineral Isolante

O óleo mineral Isolante (OMI) é uma fração do petróleo cuja composição química e a natureza física podem variar significativamente. A relação entre a composição química do petróleo, origem e idade geológica não está ainda totalmente esclarecida. A composição natural do petróleo pode variar entre os diferentes reservatórios dos países produtores. A classificação mais adequada para qualquer tipo de petróleo deve ser realizada com base na identificação do campo e do poço produtor (IARC *apud* SILVA, 2005).

O petróleo é constituído por uma complexa mistura de diferentes substâncias químicas, no mínimo de 200 a 300 compostos, dos quais os principais elementos constituintes são: carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, conforme observado na tabela 1.

**Tabela 17. Composição do Petróleo**

<b>ELEMENTO</b>	<b>%</b>
Carbono	(83.0 – 87.0)
Hidrogênio	(11.0 – 14.0)
Nitrogênio	(0.11 – 1,7)
Oxigênio	(0.1 – 2.0)
Enxofre	(0.06 – 8.0)
Metais	Até 0.3%

**Fonte: THOMAS, 2001.**

Os hidrocarbonetos, por serem os compostos mais abundantes, são utilizados como indicadores de poluição. Estes compostos são formados por carbono e hidrogênio (83 a 87% em carbono e 11 a 14% em hidrogênio) de composição e estruturas moleculares diferentes. Podem ser agrupados em quatro classes principais, baseadas na API (SILVA, 2005): aromáticos, alcanos, alcenos e cicloalcanos. Compreendem a segunda maior fração da maioria dos petróleos. A toxicidade é variável de acordo com a estrutura molecular.

Os diferentes tipos de petróleo possuem, essencialmente, os mesmos hidrocarbonetos, mas em proporções que variam consideravelmente. Estas diferenças na composição influenciam nas propriedades físicas dos diversos tipos de petróleo cru, como por exemplo, a coloração.

O petróleo tem pouca aplicação, mas com o refino obtêm-se diversas frações úteis que continuam sendo misturas de hidrocarbonetos, porém com menos componentes que o petróleo cru original (SILVA, 2005).

Os hidrocarbonetos, que compõem a maior parte do OMI, podem ser divididos em três grupos (LIPSTEIN; SHAKNOVISH, 1970):

1. Hidrocarbonetos parafínicos, que são hidrocarbonetos saturados, de cadeia aberta, linear ou ramificada.

2. Hidrocarbonetos naftênicos, que são hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada contendo de um a seis anéis, sendo que estes podem possuir uma ou mais cadeias laterais lineares ou ramificadas.

3. Hidrocarbonetos aromáticos, que são hidrocarbonetos contendo um ou mais anéis aromáticos, podendo ou não apresentar cadeias laterais.

O OMI possui, também, compostos orgânicos de enxofre termicamente estáveis (Benzotiofenos Dibenzotiofenos) que são inibidores naturais do processo de oxidação e, conseqüentemente, do envelhecimento térmico. Podem, também, ser adicionados inibidores sintéticos como o di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC), em teores que variam de 0,08 a 0,33 % (m/m), de acordo com a Resolução ANP nº 25, de 09/09/2005 (ANP, 2005).

A classificação do OMI em parafínico ou naftênico é, normalmente, realizada segundo a norma ASTM D 2140-91, por medidas de viscosidade, densidade, índice de refração e pela correlação entre estes resultados através de um diagrama ternário (ASTM, 1991). Os resultados obtidos indicam os percentuais de carbonos parafínicos (CP), carbonos naftênicos (CN) e carbonos aromáticos (CA).

Alternativamente, a classificação do OMI em parafínico ou naftênico pode ser realizada utilizando-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho, pela determinação do seu conteúdo parafínico (CP). Óleos com CP inferiores a 50% são considerados naftênicos, enquanto que aqueles com CP iguais ou superiores à 56% são classificados como parafínicos. Os óleos com valores de CP entre 50 e 56% são classificados como óleos intermediários (NYNAS, 2004).

### **1.2.3 Enxofre Corrosivo**

Denomina-se enxofre corrosivo todo composto de enxofre que irá reagir com cobre metálico para formar sulfetos, sendo que estes compostos são encontrados

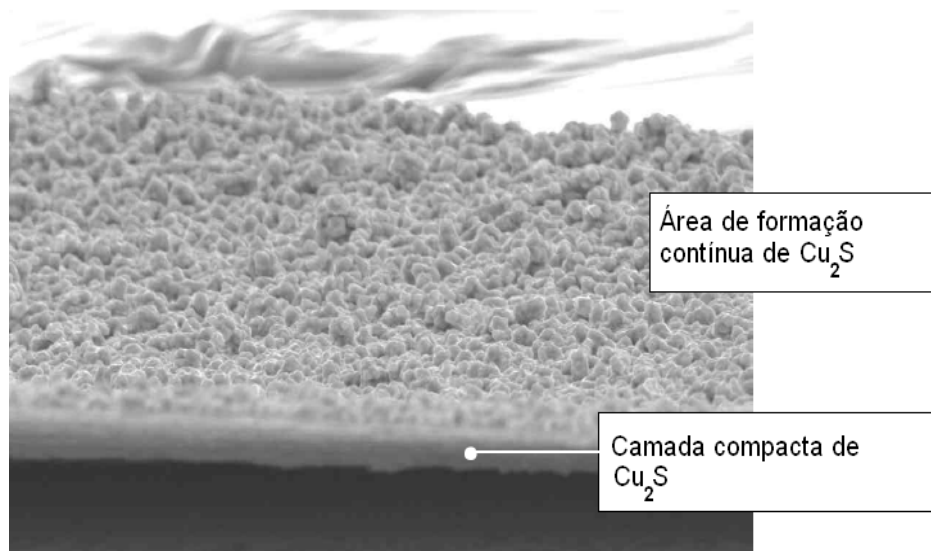
em muitos materiais usados na manufatura de transformadores, incluindo o cobre, papel isolante e o óleo mineral isolante. Nem todos os compostos de enxofre são considerados corrosivos, mas a tendência ao operar transformadores em temperaturas substancialmente mais altas pode agravar uma condição corrosiva já existente do enxofre ou converter compostos estáveis nos reativos que causarão a corrosão.

Se todas as reações com o enxofre corrosivo ou reativo ocorrerem na vizinhança imediata do condutor de cobre, o sulfeto de cobre será encontrado no papel isolante e no próprio cobre. Entretanto, se resíduos de cobre forem transportados para longe da superfície de cobre, a decomposição final pode ocorrer em outra parte. Neste caso outros componentes do óleo, como compostos básicos do nitrogênio e os produtos da oxidação precoce, tais como peróxidos, ajudarão a movê-lo (LEWAND, 2003).

#### 1.2.4 Falhas em Equipamentos

Nos últimos anos o número de falhas em transformadores e reatores tem ocorrido pela formação do sulfeto de cobre (Figura 2) nos enrolamentos de cobre dos equipamentos. As falhas afetam diferentes classes de equipamentos. Essas falhas envolvem, principalmente, equipamentos que operam em temperatura média elevada (embora com algumas exceções).

Figura 21. Depósito de sulfeto de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) sobre o condutor de cobre.



Fonte: LEWAND; PAUL, 2006.

O efeito provocado pelo enxofre corrosivo em sistemas do transformador pode ser severo a respeito da falha do instrumento. Os problemas com enxofre corrosivo têm sido estudados desde 1948, quando F.M. Clark e E.L. Raab emitiram um relatório a respeito do assunto para o desenvolvimento do método dentro da ASTM (LEWAND, 2003).

Existem diferentes tipos de compostos de enxofre encontrados em óleo mineral isolante, portanto, nem todos os tipos de enxofre são considerados reativos (corrosivos). Enxofre elementar e compostos de enxofre apresentam concentrações de 20% no óleo cru (petróleo) usados na fabricação de óleo mineral isolante. Existem cinco grupos básicos de enxofre e compostos de enxofre encontrados no petróleo (Tabela 2).

### 1.2.5 Métodos de Avaliação de Enxofre Corrosivo em OMI.

No Brasil, a norma ABNT NBR 10505 (ABNT, 1988) usada para determinação de enxofre corrosivo realiza o ensaio a uma temperatura de 140°C por um período de 19h. No entanto, este método não possui sensibilidade suficiente para detectar níveis baixos de compostos corrosivos de enxofre ou para detectar compostos não-reativos em condições normais, mas que em condições de maior temperatura poderão tornar-se corrosivos para o cobre do transformador.

**Tabela 18. Reatividade do enxofre elementar e de compostos de enxofre presentes em petróleo.**

<b>Grupo</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Reatividade</b>
<b>Enxofre elementar</b>	<b>S</b>	<b>Muito reativo</b>
<b>Mercaptanas (tiois)</b>	<b>R-SH</b>	<b>Muito reativo</b>
<b>Sulfetos (tio-éteres)</b>	<b>R-S-R<sub>1</sub></b>	<b>Reativo</b>
<b>Disulfetos</b>	<b>R-S-S-R</b>	<b>Reativo</b>
<b>Tiofenos</b>	<b>Cinco-membered anel contendo enxofre</b>	<b>Muito estável</b>

Fonte: LEWAND, 2003.

Com o surgimento de casos de falhas inesperadas em transformadores, iniciaram-se investigações acerca do ocorrido, chegando à identificação do sulfeto de cobre depositado sobre a isolação celulósica e sobre os condutores, onde, então, se começou a suspeitar de que o óleo Nynas 10 possuía em sua composição

compostos corrosivos de enxofre, ou compostos que sobre condições de elevada temperatura se tornariam reativos ao cobre.

Fato que iniciou pesquisas em busca de um método confiável para detecção desses compostos no óleo isolante, quando então se chegou ao método modificado da norma NBR 10505 de 1988 e sua similar americana ASTM D-1275 (ASTM, 1994), onde se realiza o ensaio a uma temperatura de 150°C por 48 horas. Além disso, a falta de estudo que determine a exatidão do método leva a necessidade da realização de vários ensaios para determinação do erro do método proposto, tal estudo não é contemplado nem pela norma brasileira nem pela americana.

### 1.2.6 Dibenzildisulfeto (DBDS)

DBDS Dibenzildisulfeto [CAS 150-60-7] também conhecido como Bis(phenylmethyl)-disulfide; benzyl disulfide;  $\alpha$ -(benzyldithio)tolueno e di(phenylmethyl)disulfide, possui fórmula molecular  $C_{14}H_{14}S_2$  com peso molecular de 246,4 uma. Com relação ao percentual de seus elementos na molécula, tem-se na seguinte composição C 68.24%, H 5.73%, S 26.03%. Preparado por uma reação de “Cloreto de benzil” com “Disulfeto sódio ou Polisulfeto de sódio, com ponto de fusão 71-72°C, decompõe-se em > 270°C, é praticamente insolúvel em água. É Solúvel em éter, benzeno, metanol e etanol aquecidos.

Usado como antioxidante na composição de borrachas, estabilizador para frações de petróleos, aditivos para óleo de silicone. A solubilidade no óleo é aumentada pela presença do “álcool benzílico” (SCATIGGIO et al., 2006).

A partir de 2004, têm ocorrido falhas em grandes transformadores e reatores de potência associadas com a presença do enxofre corrosivo em OMI (figura 3). Estes problemas ocorreram com OMI associados ao problema do enxofre corrosivo e estes foram especificados como não corrosivos dentro da ASTM D1275 (ASTM, 1994). Estas falhas ocorreram devido ao (DBDS) presente no OMI (10 GBA/GBN) reagir com a superfície do cobre do condutor e gerar como produto o sulfeto de cobre, composto condutor de corrente elétrica.

A formação da camada de sulfeto de cobre sobre o condutor é retratada na figura 4. O sulfeto de cobre formado causa uma redução na resistência dielétrica do papel isolante. A falha resulta quando a rigidez dielétrica do isolamento do condutor

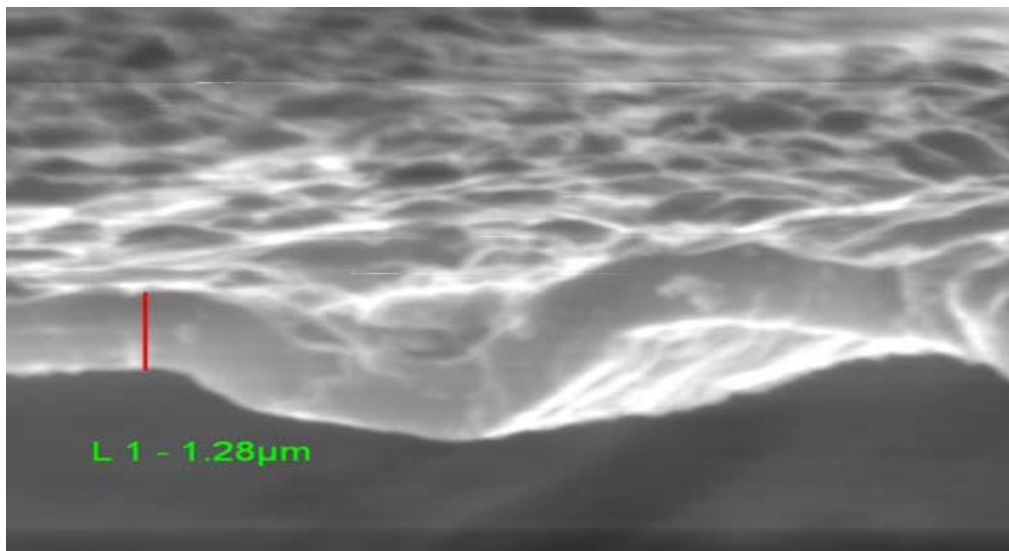
é excedida pela voltagem de operação que pode ser influenciada por voltagens transitórias (LEWAND, 2006).

**Figura 22. Falha em transformador elevador 13,8 kV - 70 MVA (Volume de Óleo: 25.000 L, Tipo de óleo: N - 10)**



Fonte: WANDERLEY, 2005.

**Figura 4. Espessura da camada de sulfeto de cobre sobre o condutor de cobre**



Fonte: LEWAND; PAUL, 2006.

## 2 DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE CORROSIVO EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE.

### 2.1 INTRODUÇÃO

Denomina-se enxofre corrosivo todo composto de enxofre que irá reagir com mercúrio metálico para formar sulfetos, sendo que estes compostos são encontrados em muitos materiais usados na manufatura de transformadores, incluindo o cobre, papel isolante e o óleo mineral isolante. No óleo bruto há cerca de 20% de compostos de enxofre, entre eles destacam-se: o enxofre elementar, mercaptanas, sulfetos, dissulfetos e tiofenos. No entanto, nem todos esses compostos atuam no processo de corrosão ao cobre metálico, sendo que o que irá determinar se dado composto irá atuar no processo de corrosão é sua reatividade (LEWAND, 2003). Dentre os compostos citados o enxofre elementar (S) e as mercaptanas (R-SH) são considerados muito reativos, onde, no último caso, o enxofre se encontra na extremidade de uma cadeia carbônica (R), o que confere liberdade suficiente para atacar superfícies de metais como o cobre. No entanto, quando o enxofre se encontra em moléculas maiores e mais complexas o mesmo será menos reativo, como é o caso dos dissulfetos (R-S-S-R) e dos tiofenos, onde o átomo de enxofre está contido no interior de um anel de cinco átomos de carbono, sendo assim não tem liberdade suficiente para conseguir reagir com o cobre metálico (LEWAND, 2006); (SIEMENS, 2005).

Após seu refino o óleo ainda pode conter cerca de 0,02 a 1% de compostos de enxofre. Sabe-se que alguns desses compostos atuam aumentando a estabilidade à oxidação do óleo, portanto, o processo de refino visa remover ou converter espécies reativas de enxofre (enxofre elementar, mercaptanas e sulfetos) em espécies estáveis não-corrosivas, tais como, tiofenos e dissulfetos. Porém, sabe-se que temperaturas elevadas de operação podem converter compostos estáveis em compostos reativos.

No Brasil a norma ABNT NBR 10505 realizava o ensaio a uma temperatura de 140°C por um período de 19h. No entanto, este método não possui sensibilidade suficiente para detectar níveis baixos de compostos corrosivos de enxofre ou para detectar compostos não-reativos em condições normais, mas que em condições de maior temperatura poderão tornar-se corrosivos para o cobre do transformador.

Com o surgimento de casos de falhas inesperadas em transformadores, iniciaram-se investigações acerca do ocorrido, chegando à identificação de sulfeto de cobre depositado sobre a isolação celulósica e sobre os condutores, onde, então, se começou a suspeitar de que o óleo Nynas possuía em sua composição compostos corrosivos de enxofre, ou compostos que sob condições de elevada temperatura se tornam reativos ao cobre. Fato que iniciou pesquisas em busca de um método confiável para detecção desses compostos no óleo isolante, quando então se chegou ao método modificado da norma NBR 10505 e sua similar americana ASTM D-1275.

## 2.2 MATERIAIS E MÉTODOS UTILIZADOS

### 2.2.1 Reagentes e Equipamentos Utilizados

- Cromatógrafo gasoso modelo CP3800, fabricante VARIAN;
- Espectrômetro de infravermelho Nicolet 4700 FT-IR, fabricante Thermo;
- Espectrofotômetro de emissão de plasma Vista - Pro, fabricante Varian;
- Estufa com aquecimento de  $150\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- Recipiente: Erlenmeyer de rolha esmerilhada com capacidade de 300 mL feito de vidro;
- Lâmina de cobre eletrolítico com espessura de 0,127 a 0,254 mm;
- Material para polimento: lixa;
- Nitrogênio com pureza mínima de 99,99%;
- Acetonitrila grau HPLC;
- Clorofórmio PA;
- Acetona PA;
- Álcool etílico absoluto PA.

### 2.2.2 Preparação das Lâminas de Cobre

- Os recipientes foram quimicamente limpos com solventes (éter de petróleo); então lavados com detergente e água corrente, em seguida com água destilada e os mesmos foram secos em estufa (Figura 5).



- Cortou-se um pedaço de cobre com 0,6 x 2,5 cm e se retirou os defeitos da peça através do polimento de sua superfície com uma lixa e guardou-se a mesma em acetona PA isenta de enxofre. Com o auxílio de uma pinça inclinou-se a peça de cobre em um ângulo de 60° e foram lavadas sucessivamente com acetona, clorofórmio, acetona e álcool etílico absoluto, ou outro solvente apropriado. Secaram-se as peças em estufa por alguns minutos e a mesma foi imediatamente imersa na amostra a ser analisada.

**Figura 23. Preparação das lâminas de cobre eletrolítico**



Fonte: O autor da pesquisa.

### 2.2.3 Procedimento

- O óleo foi analisado da forma que foi recebido no laboratório (não foi filtrado);
- Adicionou-se 250 mL de óleo isolante em um erlenmeyer de 500 mL com rolha esmerilhada;
- Colocou-se a peça de cobre no erlenmeyer de forma que nenhuma de suas superfícies planas ficasse em contato com o fundo do recipiente (Figura 6);

**Figura 24. Posição correta da lâmina na amostra.**



**Fonte: O autor da pesquisa.**

- Lubrificou-se a tampa do recipiente com uma pequena quantidade de amostra;
- Borbulhou-se nitrogênio dentro da amostra por dois minutos (Figura 7);

**Figura 25. Borbulhamento de nitrogênio na amostra.**



**Fonte: O autor da pesquisa.**

- Colocou-se o recipiente fechado em estufa a  $150 \pm 2$  °C;
- Após uma hora de aquecimento, fechou-se firmemente a tampa do erlenmeyer;

- O mesmo foi removido após 48 horas de aquecimento (Figura 8);

**Figura 26. Amostras após ensaio**



**Fonte: O autor da pesquisa.**

- Deixou-se esfriar por 30 minutos e então se retirou cuidadosamente a peça de cobre do óleo analisado;
- A placa foi lavada com solvente apropriado (acetona, éter de petróleo) para remover todo o óleo;
- Inspeccionou-se a peça de cobre de maneira que a luz incidisse em um ângulo de 45° e procedeu-se a classificação do óleo como corrosivo ou não corrosivo.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para realização dos ensaios utilizou-se duas amostras de óleo isolante, uma amostra de óleo Petrobrás AV-58 novo e outra amostra de óleo NYNAS, onde o próprio fabricante reconheceu que seu óleo continha enxofre corrosivo.

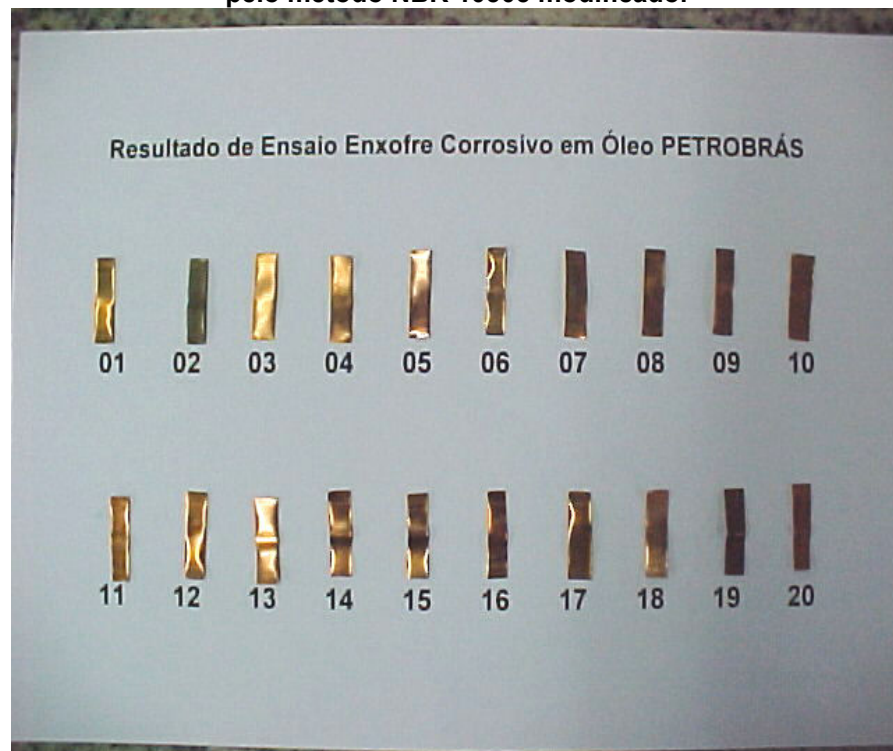
Os resultados das análises realizadas em 30 amostras de óleo NYNAS (Figura 9) e 20 amostras de óleo Petrobrás AV-58 (Figura 10) foram avaliados a partir do exame das placas de cobre eletrolítico ensaiadas pelo procedimento descrito anteriormente.

**Figura 27. Inspeção das placas ensaiadas no óleo NYNAS.**



Fonte: O autor da pesquisa.

**Figura 28. Inspeção das placas ensaiadas para o óleo Petrobrás AV-58 pelo método NBR 10505 modificado.**



Fonte: O autor da pesquisa.

Os resultados da inspeção das placas para os óleos NYNAS e Petrobrás estão na tabela 3 e 4, respectivamente.

**Tabela 19. Resultados experimentais obtidos para ensaios de óleo NYNAS.**

AMOSTRA	NYNAS	AMOSTRA	NYNAS	AMOSTRA	NYNAS
1	CORROSIVO	11	CORROSIVO	21	CORROSIVO
2	CORROSIVO	12	CORROSIVO	22	CORROSIVO
3	CORROSIVO	13	CORROSIVO	23	CORROSIVO
4	CORROSIVO	14	CORROSIVO	24	CORROSIVO
5	CORROSIVO	15	CORROSIVO	25	CORROSIVO
6	CORROSIVO	16	CORROSIVO	26	CORROSIVO
7	CORROSIVO	17	CORROSIVO	27	CORROSIVO
8	NÃO-CORROSIVO	18	CORROSIVO	28	CORROSIVO
9	CORROSIVO	19	CORROSIVO	29	CORROSIVO
10	CORROSIVO	20	CORROSIVO	30	CORROSIVO

Fonte: O autor da pesquisa.

**Tabela 20. Resultados experimentais obtidos para ensaios de óleo Petrobrás AV-58.**

AMOSTRA	PETROBRAS	AMOSTRA	PETROBRAS
1	NÃO-CORROSIVO	11	NÃO-CORROSIVO
2	NÃO-CORROSIVO	12	NÃO-CORROSIVO
3	NÃO-CORROSIVO	13	NÃO-CORROSIVO
4	NÃO-CORROSIVO	14	NÃO-CORROSIVO
5	NÃO-CORROSIVO	15	NÃO-CORROSIVO
6	NÃO-CORROSIVO	16	NÃO-CORROSIVO
7	NÃO-CORROSIVO	17	NÃO-CORROSIVO
8	NÃO-CORROSIVO	18	NÃO-CORROSIVO
9	NÃO-CORROSIVO	19	NÃO-CORROSIVO
10	NÃO-CORROSIVO	20	NÃO-CORROSIVO

Fonte: O autor da pesquisa.

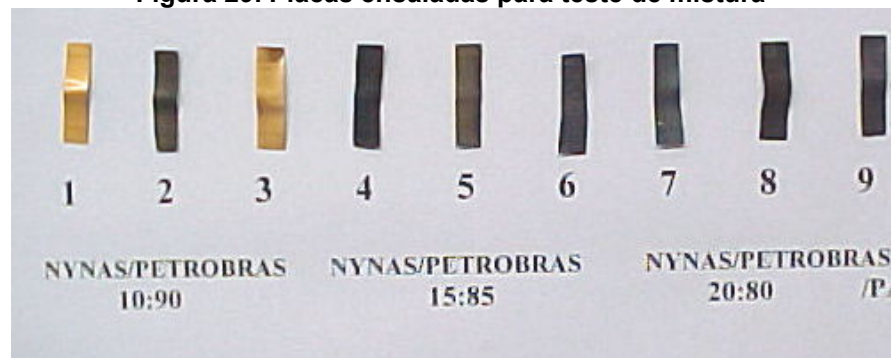
Foi realizado também teste para verificar em que proporção um óleo contaminado por enxofre irá contaminar um óleo isento de enxofre corrosivo. Para tal utilizou-se os óleos NYNAS e Petrobrás analisados pelo procedimento acima descrito. Os resultados experimentais estão na tabela 5.

**Tabela 21. Resultados experimentais para teste de mistura**

Amostras	Volume	Volume NYNAS	Resultado
	Petrobrás (mL)	(mL)	
1	225,0	25,0	NÃO CORROSIVO
2	225,0	25,0	NÃO CORROSIVO
3	225,0	25,0	NÃO CORROSIVO
4	212,5	37,5	CORROSIVO
5	212,5	37,5	NÃO CORROSIVO
6	212,5	37,5	CORROSIVO
7	200,0	50,0	CORROSIVO
8	200,0	50,0	CORROSIVO
9	200,0	50,0	CORROSIVO

Fonte: O autor da pesquisa.

As placas inspeccionadas estão apresentadas na figura 11.

**Figura 29. Placas ensaiadas para teste de mistura**

Fonte: O autor da pesquisa.

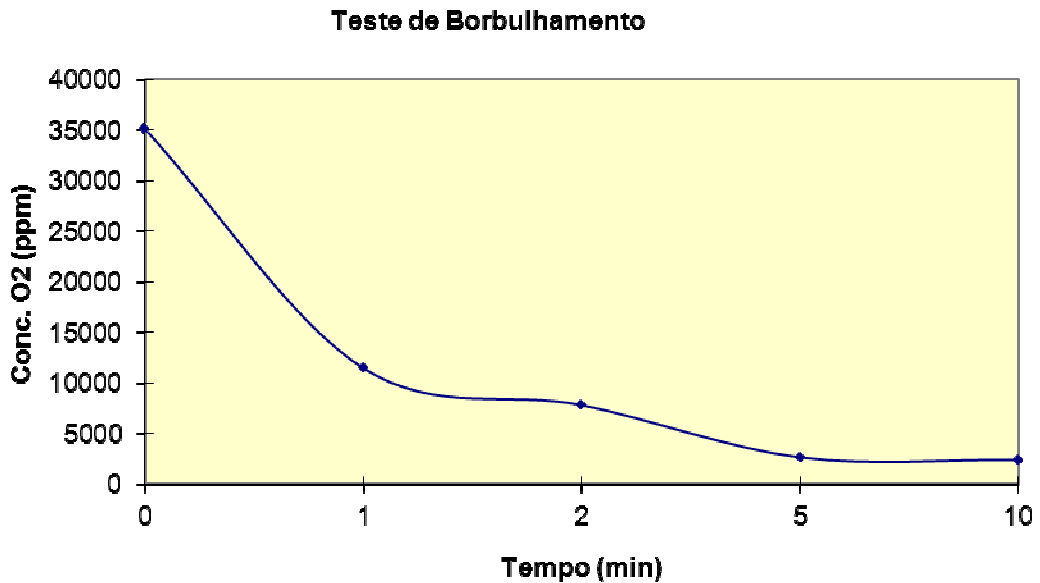
Os resultados obtidos mostram que um óleo contaminado por enxofre corrosivo tem a capacidade de contaminar outro óleo na proporção a partir de 15 % em volume.

### 2.3.1 Teste da eficiência do tempo de borbulhamento com nitrogênio na remoção do oxigênio atmosférico.

Foi realizado teste para verificar a influência do tempo de borbulhamento com nitrogênio para verificar a eficiência na remoção do oxigênio do óleo, pois a presença de oxigênio na amostra interfere no ensaio devido a oxidação de compostos de enxofre a sulfato. Borbulhou-se amostras, a um fluxo de 1 L/min, em

duplicata e em seguida os gases dissolvidos no óleo foram extraídos e injetados no cromatógrafo gasoso CP3800 (Varian) para quantificação da concentração de gás oxigênio dissolvido no óleo isolante após o borbulhamento (Figura 12).

**Figura 30. Influência do tempo de borbulhamento na remoção do oxigênio.**



Fonte: O autor da pesquisa.

Com o experimento, verificou-se que tempos de borbulhamento com nitrogênio a partir de cinco minutos são suficientes para diminuição da concentração de gás oxigênio na amostra a ser submetida ao ensaio de enxofre corrosivo pelo método estendido.

## 2.4 CONCLUSÕES

O método proposto foi avaliado quanto a sua precisão e exatidão através da realização de 30 ensaios de óleo NYNAS, o qual a própria empresa assumiu que teria caráter corrosivo em transformadores. Das 30 amostras ensaiadas 29 resultaram em caráter corrosivo e 1 como não corrosivo. Dessa forma, então, se pode calcular o erro do método proposto através da seguinte equação:

$$\text{Erro (\%)} = 1/30 \times 100\% = 3,33 \%$$

O que, estatisticamente, equivale a afirmar que em cada ensaio realizado o resultado obtido contém um erro intrínseco ao método de 3,33 %.

Então, pelos resultados obtidos, podemos afirmar com 96,77% de certeza que o óleo NYNAS apresenta quantidade significativa de compostos de enxofre que no transformador irão se tornar corrosivos ao cobre de seus condutores e outras superfícies metálicas.

Com o teste de borbulhamento verificou-se que a partir de 5 minutos não há variação significativa no teor de oxigênio dissolvido no óleo, o que poderia interferir no ensaio. Portanto, pode-se adotar 5 minutos como tempo ótimo de borbulhamento, a um fluxo de 1L/min, porém, foi adotado 10 minutos por recomendação do grupo do Comitê Brasileiro de Óleo Mineral Isolante (COBEI).



### 3 ESPECIAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Análises de causas realizadas após os sinistros em diversas localidades do mundo apontaram à necessidade de estudar esse fenômeno e verificou-se que as normas e métodos de análise existentes não eram capazes de detectar o efeito corrosivo do óleo mineral isolante nas espiras de cobre dos equipamentos.

Durante o ano de 2004 e início de 2005, a ocorrência de falhas em mais de uma dezena de reatores de classe de tensão de 500 kV de fabricantes diversos (ABB, AREVA, SIEMENS e TOSHIBA), além de um transformador elevador de 230kV da TOSHIBA, e a constatação, após inspeção interna, de ataque ao cobre na parte superior dos enrolamentos pelo enxofre, ocasionando curto entre espiras pela formação do sulfeto de cobre, mudando abruptamente a resistência dielétrica do papel isolante, torna urgente a necessidade de se determinar o mecanismo da falha e de se desenvolver métodos para se diagnosticar e prevenir o processo.

Como parte das medidas para solucionar essa questão, foi desenvolvida uma metodologia para especificar os compostos orgânicos de enxofre corrosivo em amostras de óleo mineral isolante proveniente de transformadores e reatores com intuito de identificar as espécies diretamente relacionadas com o fenômeno da corrosividade ao cobre nestes equipamentos, visando dar apoio e garantia de qualidade para as empresas de energia elétrica na manutenção e compra de equipamentos.

#### 3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

- **GC (Cromatógrafo gasoso):** CP 3800 com controle eletrônico de fluxo injetor modelo 1177 (isotérmico e Split / Splitless).
- **MS (Espectrômetro de Massas):** Varian Saturn 2200 MS-MS, tipo íon trap.
- **Injetor automático:** Varian CP-8400 Autosampler com seringa de 10µL.
- **Coluna Cromatográfica:** Varian WCOT Fused Sílica (5% phenil – 95%Metil-Silano), 30 metros, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 de espessura do filme.

Foi utilizado um sistema GC-MS para separação e especificação dos compostos de enxofre nas amostras de óleo mineral isolante Nynas 10 GBA e Petrobrás AV – 58.

O tratamento das amostras de óleo mineral isolante (Nynas 10 GBA e Petrobrás AV – 58) foi feito a partir de uma separação cromatográfica em coluna de sílica gel em fase úmida com granulometria de 60-80 Mesh, utilizando como fase móvel em sistema isocrático Hexano (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>) 20% e Tetracloreto de carbono (CCl<sub>4</sub>) 80%.

O Cromatógrafo Gasoso foi programado da seguinte forma: Temperatura inicial de 50°C durante 2 minutos, aumentando para 160°C a uma taxa de 20°C/min durante 5 minutos, 210°C a uma taxa de 5°C/min durante 5 minutos, 300°C a uma taxa de 10°C/min. Foi feita a relação de Split 1:10, temperatura de injeção 270°C, temperatura da linha de transferência 270°C e a temperatura da fonte de íon de 220°C. O espectrômetro de massa foi operado a 70 e V impacto de elétrons. Foram especificados compostos de enxofre nas amostras na faixa de 50:350 u.m.a.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados para a especificação do composto de enxofre corrosivo no óleo Nynas 10 GBA e Petrobrás AV-58, são apresentados nas tabelas 6 e 7. Os cromatogramas e espectros de massas referentes aos compostos organosulfurados, encontrados para as amostras de óleo, encontram-se nos anexos 1 e 2 deste trabalho.

**Tabela 22. Compostos organosulfurados óleo nynas 10 GBA**

Tempo de Retenção (min)	PICO BASE	CONCENTRAÇÃO µg/L (ppb)	COMPOSTO DE ENXOFRE
7.472 +/- 0.300	91	13	Benzyl methyl sulfide
7.663 +/- 0.200	105	4	(1-(Methylthio)ethyl)benzene
18.872 +/- 0.100	210	179	3H-1,2-Dithiole-3-thione, 4-phenyl-
19.476 +/- 0.200	198	781	Thioxanthene
19.476 +/- 0.200	198	781	Dibenzothiophene, 4-methyl-
19.476 +/- 0.200	198	781	Dibenzothiophene, 3-methyl-
20.135 +/- 0.200	221	96	Dibenzo[b,f]thiepin
21.542 +/- 0.200	212	608	2,8-Dimethyldibenzo(b,d)thiophene
23.956 +/- 0.200	91	176000	Disulfide, bis(phenylmethyl)/DBDS
23.330 +/- 0.090	226	111	Benzene, 1,1'-[(methylthio)ethenylidene]bis-
25.900 +/- 0.100	240	39	Indeno[2',1':4,5]thieno[3,2-b]thiopyran
30.592 +/- 0.200	91	113	Trisulfide, bis(phenylmethyl)/DBTS
35.507 +/- 0.200	91	92	Benzene, 1,1'-[thiobis(methylene)]bis-/DBS

Fonte: O autor da pesquisa.

**Tabela 23. Compostos organosulfurados em óleo Petrobras AV-58**

Tempo de Retenção (min)	PICO BASE	CONCENTRAÇÃO µg/L (ppb)	COMPOSTO DE ENXOFRE
15.012	167	124	Benzenemethanethiol, .alpha.-phenyl-
18.884 +/- 0.010	210	160	3H-1,2-Dithiole-3-thione, 4-phenyl-
19.466 +/- 0.200	198	252	Thioxanthene
21.531 +/- 0.100	212	495	2,8-Dimethyldibenzo(b,d)thiophene
23.909 +/- 0.200	226	226	Benzene, 1,1'-[(methylthio)ethenylidene]bis-
24.821 +/- 0.100	236	26	Thiophene, 2,4-diphenyl-
25.918 +/- 0.100	240	34	Indeno[2',1':4,5]thieno[3,2-b]thiopyran
22.456 +/- 0.200	212	322	Naphtho[2,3-b]thiophene, 4,9-dimethyl-
32.573 +/- 0.090	263	10	[1,2]Dithiolo[1,5-b][1,2]dithiole-7-SIV, 3-phenyl-

Fonte: O autor da pesquisa.

Foram identificados 13 compostos orgânicos de enxofre no óleo mineral de marca Nynas 10 GBA e 9 compostos orgânicos de enxofre no óleo mineral de marca Petrobrás AV – 58, as estruturas para esses compostos são apresentadas nos anexos deste trabalho. Dentre as amostras, o menor teor encontrado de composto organosulfurado foi proveniente do óleo Nynas com 4 ppb para o composto: (1-(Methylthio) ethyl)benzene e o maior valor para o composto DBDS com 176000 ppb (ver tabela 6).

Para o óleo Petrobrás AV – 58 não foi encontrado nenhum composto organosulfurado em concentrações elevadas, vale ressaltar que o composto DBDS não está presente no óleo Petrobrás AV – 58.

Em função das baixas concentrações em que se encontram os compostos orgânicos de enxofre, com exceção do DBDS (Disulfide, bis (phenylmethyl) e da baixa sensibilidade que alguns detectores apresentam, a cromatografia a gás acoplada á espectrometria de massa (GC-MS) torna-se muito adequado para a determinação de compostos orgânicos sulfurados.

Estudos mostram que compostos de enxofre como tiofenos que não são removidos durante o processo de refino do óleo mineral isolante funcionam como inibidores naturais de oxidação (DOBLE).

O DBDS está presente na maioria dos óleos que apresentam comportamento corrosivo (LEWAND, 2006). O DBDS é um composto corrosivo e não deve estar presente em óleos novos (LEWAND, 2006).

### 3.4 CONCLUSÕES

O GC/MS é uma técnica que se mostrou conveniente para estudos de especificação de compostos de enxofre em amostras de óleo mineral isolante, os processos de separação e especificação dos compostos orgânicos de enxofre podem ser escolhidos de acordo com características mais ou menos comuns como sensibilidade, resolução e precisão *m/z*.

Resultados demonstraram a identificação de 13 compostos orgânicos de enxofre no óleo mineral de marca Nynas 10 GBA e 9 compostos orgânicos de enxofre no óleo mineral de marca Petrobrás AV – 58. Dentre as amostras o menor teor encontrado de composto organosulfurado foi proveniente do óleo Nynas com 4 ppb para o composto: (1-(Methylthio)ethyl)benzene e o maior valor para o composto DBDS com 176000 ppb.

Para o óleo Petrobrás AV – 58 não foi encontrado nenhum composto organosulfurado em concentrações elevadas, vale ressaltar que o composto DBDS não está presente no óleo Petrobrás AV – 58.

As pesquisas mostraram que o DBDS é um composto corrosivo que reage com o cobre dos enrolamentos dos transformadores e reatores para formar o sulfeto de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Resultados indicam que compostos de mesma família como o Trissulfide, bis(phenylmethyl)/DBTS e o Benzene, 1,1'-[thiobis(methylene)]bis-/DBS estão em concentrações 1000(mil) vezes menor, conclui-se então que o composto DBDS está sendo adicionado no óleo NYNAS 10 GBA ou está sendo concentrado durante o processo de refino do óleo mineral com o objetivo de aumentar seu poder inibidor a possíveis oxidações. Por ser o DBDS um composto de característica corrosiva ao cobre e antioxidante para o óleo mineral isolante, estes resultados indicam a necessidade urgente da eliminação deste composto em óleos que tenham contato com o cobre de transformadores e reatores, ou a substituição destes óleos contaminados com DBDS por óleos não contaminados, ou seja, óleo não corrosivo ao cobre dos enrolamentos.

Uma sugestão para solucionar este problema seria o emprego de alguma metodologia para retirar o DBDS do OMI, visando eliminar este problema do setor elétrico, bem como para o enquadramento deste produto nos padrões de qualidade internacional.

## 4 QUANTIFICAÇÃO DE DBDS EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

### 4.1 INTRODUÇÃO

A cromatografia é um método eficiente para separação, identificação e quantificação de substâncias químicas. As terminologias e símbolos deste importante método de análise foram normatizados no Brasil por Lanças e McNair (PICELI, 2005).

Ciola (1985) define a cromatografia como um método físico-químico de separação de analitos de determinada amostra, onde estes são particionados ou distribuídos entre duas fases. Uma fase é chamada de estacionária (FE) e possui grande área superficial, e outra é chamada de fase móvel (FM), geralmente inerte e que percola através da primeira, carreando os analitos. A FE é disposta em tubos capilares, formando as colunas cromatográficas.

A interação entre a FE e FM deve ser nula. O hélio é muito utilizado como FM, sendo considerado o gás de arraste mais utilizado em cromatografia seguido pelo nitrogênio (HELMING apud PICELI, 2005).

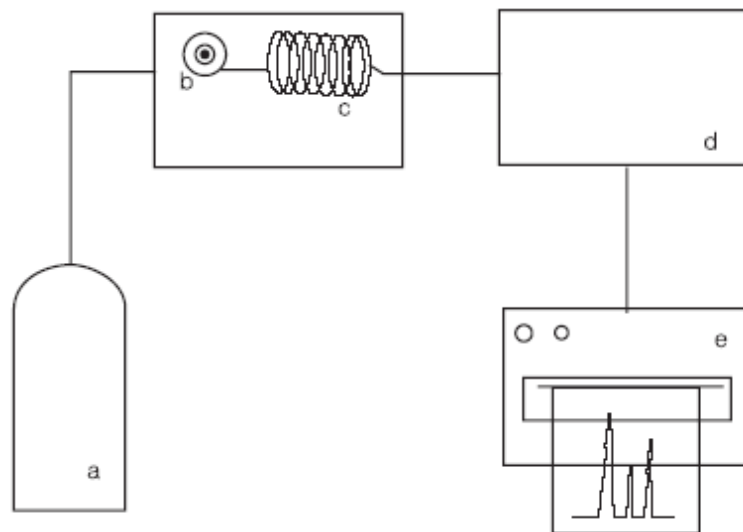
Neste trabalho será utilizada a cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas. A cromatografia gasosa é um método físico de separação dos compostos de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre uma fase estacionária. A cromatografia gasosa no início foi dividida em duas categorias principais: cromatografia gás-líquido (GCL) e gás-sólido (CGS). No primeiro caso, ocorre a partição de uma amostra entre uma fase gasosa móvel e uma camada delgada de líquido não volátil que recobre um suporte inerte (fase estacionária líquida). Já a cromatografia gás-sólido (CGS) emprega um sólido com grande área superficial como fase estacionária (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

A cromatografia gasosa é utilizada para a separação de compostos volatilizáveis. Do mesmo modo, à medida que aumenta o caráter iônico do composto e, portanto, diminui a sua volatilidade, também é reduzida a possibilidade de separação via cromatografia gasosa.

#### 4.1.1 Equipamento de Cromatografia Gasosa

Em linhas gerais, o gás de arraste, ao entrar no cromatógrafo, passa pelo injetor, que deve estar aquecido de modo a promover a rápida vaporização da amostra, e chega à coluna arrastando consigo o aerossol da amostra. Depois de separados na coluna, os componentes atravessam o detector e o sinal é então enviado e registrado na forma de um cromatograma (AQUINO NETO; NUNES, 2003). Na figura 13 é apresentado o desenho esquemático de um equipamento para cromatografia gasosa.

**Figura 31. Desenho esquemático para cromatografia gasosa. Componentes básicos de um cromatógrafo gasoso: a – cilindro do gás de arraste mantido sobre alta pressão; b – injetor; c – coluna; d – detector; e – registrador.**



Fonte: DEGANI; CASS; VIEIRA (1998).

#### 4.1.2 Gás de Arraste

Os gases de arraste comumente utilizados são: hélio, nitrogênio, hidrogênio ou o argônio; a escolha do gás depende de fatores tais como: disponibilidade, pureza exigida, consumo e o tipo de detector empregado. O hélio (ou o hidrogênio) é o preferido quando se usam detectores por condutividade térmica, graças à sua condutividade térmica elevada em relação à dos vapores da maior parte dos compostos orgânicos. Associado a esta fonte de gás de arraste em alta pressão estão os reguladores de pressão e os medidores de vazão, que permitem controlar e

monitorar o escoamento do gás de arraste. Em cromatografia a gás emprega-se mais comumente o nitrogênio (a um custo mais elevado o hélio) (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

#### **4.1.3 Injetor**

Na GC, a seção do cromatógrafo a gás onde é feita a introdução da amostra é o injetor (ou vaporizador). Na versão mais simples, trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Este bloco contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com microsseringas hipodérmicas. Amostras sólidas podem ser dissolvidas em um solvente adequado. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra.

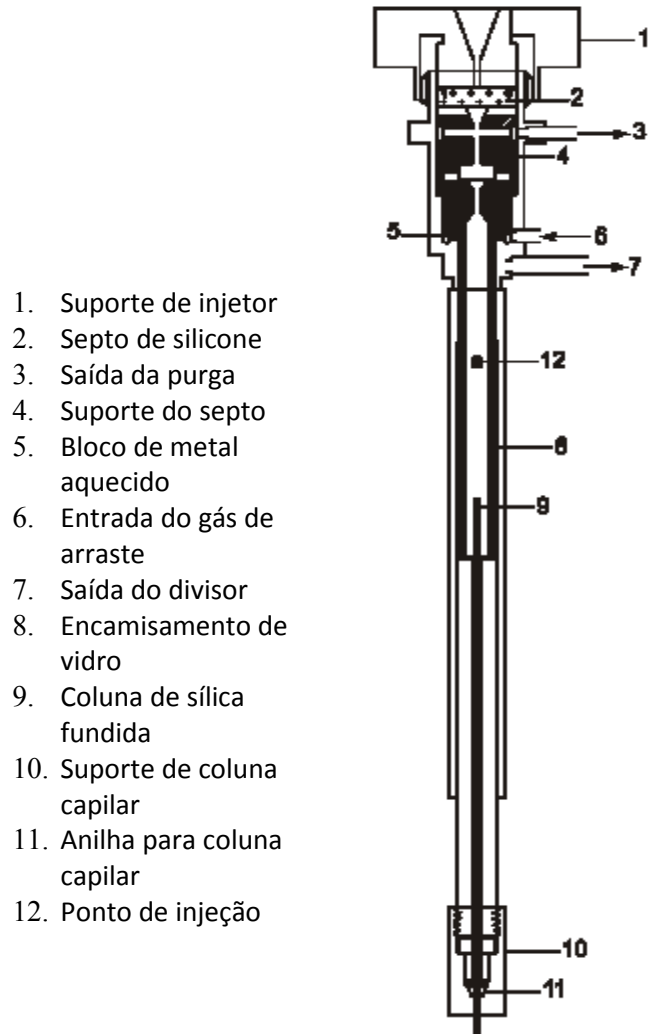
A amostra deve entrar na coluna em um pequeno volume, para evitar alargamento dos picos. Na figura 14 é apresentado um injetor para cromatógrafo gasoso (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

A separação efetiva dos componentes da amostra é efetuada na coluna cromatográfica, onde a natureza do tubo, do suporte sólido, o tipo e a quantidade da fase líquida (ou sólida), o método de recheio, o comprimento e a temperatura são fatores importantes para se ter a resolução desejada (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

Foram desenvolvidos muitos tipos de colunas para a cromatografia gasosa, porém, é possível dividi-las em dois grupos principais: colunas recheadas e colunas tubulares abertas (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

O material dos tubos é geralmente cobre, aço inox, alumínio e vidro. O material usado como suporte inerte deve ter granulométrica uniforme, ter boas características operacionais (resistência suficiente para não quebrar durante a operação) e ser capaz de construir um leito uniforme na coluna (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

**Figura 32. Injetor para cromatógrafo gasoso.**



**Fonte: VARIAN (2003).**

É possível eliminar o suporte granular usando um longo capilar de metal, vidro ou polímero orgânico, onde as paredes agem como suporte para fase líquida estacionária. Dimensões típicas são 0,25mm de diâmetro interno por 50m de comprimento, com uma altura equivalente a uma placa teórica de menos de 1mm.

#### **4.1.4 Colunas**

Skoog, Role, e Nieman (1998) classificam as colunas capilares como:

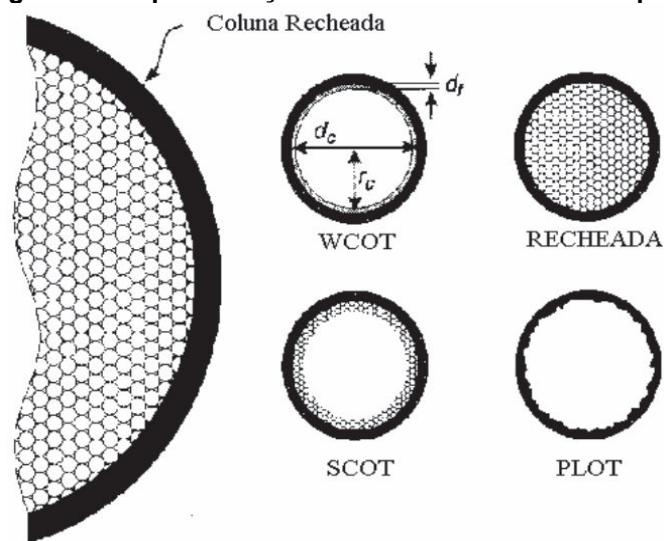
*Wall-Coated Open Tubular (Wcot)*: tubular aberta com parede revestida. São simplesmente tubos capilares recobertos com uma fina camada de fase estacionária (Figura 15).



*Support-Coated Open Tubular* (Scot): tubular aberta com suporte recoberto. A superfície interna do capilar é recoberta por um filme fino ( $\approx 30\mu\text{m}$ ) de um material suporte, como terra diatomácea. Esse tipo de coluna retém muitas vezes mais fase estacionária do que uma coluna revestida, tendo, portanto, capacidade maior de amostra (Figura 15).

Geralmente a eficiência de uma coluna Scot é menor do que uma coluna Wcot, porém esta é significativamente maior de que uma coluna empacotada.

**Figura 33. Representação interna de uma coluna capilar**



Fonte: DENISE; INNOCENTINI; CHIERICE (2005).

#### 4.1.5 Detectores

Situado na saída da coluna, o detector é um dispositivo que quantifica os componentes separados pela coluna, presentes na corrente do gás de arraste que elui da coluna. Um grande número de detectores tem sido descritos e usados em cromatografia a gás. Existem, entretanto, algumas características básicas comuns para descrever seu desempenho, conforme se enumera a seguir (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

##### - Seletividade

Alguns detectores apresentam resposta para qualquer substância diferente do gás de arraste que passe por ele. Estes são os chamados detectores universais. Por outro lado, existem detectores que respondem somente a compostos que contenham um determinado elemento químico em sua estrutura, que são os

detectores específicos. Entre estes dois extremos, alguns detectores respondem a certas classes de compostos (detectores seletivos) (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

#### - Ruído

São os desvios e oscilações na linha de base (sinal do detector quando só passa o gás de arraste). Pode ser causado por problemas eletrônicos, impurezas e sujeiras nos gases e no detector etc. Por melhor que seja o funcionamento do sistema, sempre existe ruído (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

#### - Tipo de Resposta

Alguns detectores apresentam um sinal que é proporcional à concentração do soluto no gás de arraste; em outros, o sinal é proporcional à taxa de entrada de massa do soluto no detector. Isto depende do mecanismo de funcionamento de cada detector (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

#### - Limite Mínimo de Detecção (LMD)

É a quantidade de amostra mínima para gerar um sinal duas vezes mais intenso que o ruído. É uma característica intrínseca do detector. Quanto menor a LMD, mais sensível é o detector (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

#### - Fator de Resposta

É a intensidade de sinal gerado por uma determinada massa de soluto, que depende do detector e do composto estudado. Pode ser visualizado como a inclinação da reta que correlaciona o sinal com a massa de um soluto (curva de calibração). Quanto maior o fator de resposta, mais confiável é a análise quantitativa (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

#### - Faixa Linear Dinâmica

É a razão entre a menor e a maior massa entre as quais o fator de resposta de um detector para um soluto é constante, isto é, onde a curva de calibração é linear.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliação do teor de DBDS foi utilizado o processo de cromatografia acoplado a detector de massas utilizando o composto químico para curva analítica e recuperação.

### 4.2.1 Padrões e Soluções

O DBDS (Dibenzildisulfeto) em forma de sal e o óleo mineral isolante *P-58* isento de DBDS foram cedidos pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes-Petrobrás).

DMSO (Dimetil Sulfóxido) 99,99% de pureza, Grau Espectroscópico da Synth.

Todo o trabalho de preparo das soluções de calibração ocorreu com balanças analíticas calibradas e as diluições foram feitas usando micropipetas aferidas de volumes variáveis de 100µL e 1000µL.

Os padrões foram preparados em óleo mineral *P-58*.

#### *Solução padrão de DBDS, solução estoque (2000 mg/kg.)*

A solução estoque de DBDS (Dibenzildisulfeto) em base de óleo mineral isolante (*P-58*) foi preparada adicionando 0,1 g do sal (DBDS) em 49,9 gramas de óleo obtendo uma concentração de 2000 mg/kg (m/m) após homogeneização por uma hora em agitador magnético.

#### *Solução de trabalho para o DBDS, (3 – 15 mg/Kg)*

As soluções de trabalho foram preparadas, individualmente, a partir de diluições da solução estoque, em concentrações de 3, 5, 8, 10 e 15 mg/Kg. Para a construção da curva analítica de cinco pontos para resposta do sinal analítico (área) versus a concentração.

### 4.2.2 Instrumentos Utilizados

- GC (Cromatógrafo a Gás): Varian CP-3800 com controle eletrônico de fluxos e Injetor modelo 1177 (isotérmico e split/splitless).
- MS (Espectrômetro de Massas): Varian Saturn 2000 GC-MS-MS, tipo Ion trap.

- Injetor automático: Varian CP-8400 Autosampler com seringa de 10µL.
- Coluna Cromatográfica: Varian Wcot Fused Sílica 5% phenil – 95% Me-Si, 30 metros, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme.

#### Coluna cromatográfica

Com o intuito de se identificar e quantificar um composto organosulfurado em particular (DBDS) presente no OMI este pouco polar faz com que seja necessário que se usem fases estacionárias com filme pouco espesso (na faixa de 0,25µm de espessura) e de baixa polaridade (Sílica 5% fenil – 95 % Me-Si).

Neste trabalho utilizamos uma coluna de Sílica 5% fenil – 95 % Me-Si, (Varian CP-SIL 5) com 30 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura. A rampa de temperatura foi desenvolvida de forma experimental no desenvolvimento da metodologia.

#### Detector

Em nosso trabalho utilizamos um espectrômetro de massas tipo ion trap em um sistema GC-MS-MS da Varian Instruments, modelo SATURN 2200. Para se chegar a limites de detecção aceitáveis se utilizou o recurso MS-MS com seleção dupla de íons.

#### Desenvolvimento de metodologia analítica

#### Programação das condições cromatográficas

Os testes iniciais foram feitos com o espectrômetro de massas monitorando íon total ou varredura de massas (condição básica do instrumento). Nesta condição, têm-se menor sensibilidade do instrumento impossibilitando a identificação do DBDS.

A programação do cromatógrafo foi desenvolvida com base em literaturas que utilizam a técnica de GC-MS/MS para identificação de organosulfurados em diversas matrizes.

No Anexo 3 é apresentada a programação utilizada no cromatógrafo em todos os ensaios efetuados.

## 4.2.3 Extração do Dbds do Óleo Mineral Isolante

### 4.2.3.1 DMSO

O Dimetil Sulfoxido ou DMSO é um composto altamente polar, alto ponto de ebulição, aprótico, miscível em água, líquido orgânico higroscópico. É essencialmente inodor, líquido transparente e tem uma baixa ordem de toxicidade.

Quimicamente o DMSO é estável a 100°C em condições alcalinas, ácidas ou neutras. Tem uma baixa decomposição a pressão atmosférica. Se isto acontecer, pode ser identificado prontamente pelo odor de rastro de metil mercaptana e de bis (methylthio) methane. A taxa de decomposição é uma função do tempo e da temperatura que pode ser acelerada pela adição de ácidos e retardada por algumas bases (GAYLORD, 2001).

DMSO é um solvente versátil e um poderoso solvente, ele dissolve a maioria dos compostos aromáticos e hidrocarbonetos insaturados, orgânicos nitrogenados, combinações, organosulfurados e muitos sais inorgânicos. Ele é miscível com a maioria dos solventes orgânicos comuns como álcoois, ésteres, cetonas, éteres, solventes clorados e aromáticos. Portanto, hidrocarbonetos saturados alifáticos são praticamente insolúveis em DMSO (GAYLORD, 2001).

DMSO envolve as reações de deslocamento, eliminação e reações de condensação envolvendo anions. Em DMSO, as taxas destas reações são aumentadas frequentemente por várias ordens de magnitude.

As características dominantes do DMSO mais importantes em sua utilidade como um solvente de reação é sua alta polaridade, sua natureza essencialmente aprótica e sua habilidade de solvatação para cátions. O alto momento de dipolo do enxofre-oxigênio e a alta constante dielétrica. Os átomos de hidrogênio do DMSO estão bastante inertes, embora eles sejam substituíveis debaixo de condições suficientemente severas ( $pK_a = 35,1$ ). O oxigênio do DMSO é um pouco básico e participa fortemente como um aceptor de hidrogênio. O DMSO forma sais estáveis com vários ácidos fortes (GAYLORD, 2001).

Devido as suas propriedades físicas e químicas, o DMSO pode ser eficientemente recuperado de soluções aquosas. Usuários comerciais de DMSO empregam uma variedade de processos e esquemas em sistemas de recuperação. Todos estes estão baseados em evaporação ou destilação fracionada por causa de

simplicidade do projeto e operação. Ao contrário de alguns outros solventes, o DMSO pode ser separado facilmente da água por destilação em forma substancialmente pura. Por exemplo, DMSO que contém menos de 500 mg/kg de água pode ser recuperada de uma solução com somente 1 coluna de 15 pratos a uma razão de refluxo de 1:1 (GAYLORD, 2001).

Dimetil Sulfóxido ocorre amplamente na natureza em níveis de 3 mg/kg ou menos. Foi achado em óleo de menta, milho, cevada, malte, alfafa, beterrabas, repolho, pepino, aveias, cebola, tomates, framboesas, cerveja, café, leite e chá. DMSO é um comum constituinte de águas naturais. Foi identificado em água de mar na zona de penetração clara onde pode representar um produto do fim do metabolismo da alga. Sua ocorrência em água de chuva pode ser o resultado de oxidação de dimetil sulfeto atmosférico, que em troca, acontece como parte da transferência natural de enxofre de origem biológica (GAYLORD, 2001).

#### 4.2.3.2 Método de extração do DBDS

Na atualidade, embora se disponha de uma série de técnicas analíticas que propiciem cada vez mais a obtenção de melhor seletividade e sensibilidade, a realização de algumas operações preliminares à quantificação das espécies de interesse nas diferentes matrizes, como separação e concentração, ainda se constitui etapa limitante para estas determinações (FACCHIN; PASQUINI, 1998).

Independente da extração líquido-líquido (ELL) ser efetuada por procedimento manual ou pelo uso de qualquer tipo de sistema mecanizado ou automatizado, ela é caracterizada pela transferência de solutos entre duas fases que formam um sistema heterogêneo, tendo como principais objetivos: (i) melhorar a seletividade de uma técnica de detecção, separando o elemento de interesse dos constituintes majoritários de uma matriz ou somente separar os interferentes mais significativos e (ii) elevar a sensibilidade, concentrando o analito ou isolando-o numa fase, onde é observado aumento de sinal analítico (FACCHIN; PASQUINI, 1998).

Neste trabalho foram feitas pré-concentrações dos padrões em 10 vezes para o aumento da resposta do sinal analítico (área), adicionando 1 mL de DMSO em 10 mL de cada padrão de OMI *P-58* dopado com DBDS em tubos de ensaio em triplicata.

O sistema foi agitado por 20 minutos. Após a separação das fases, foi removido 1 mL de DMSO antes adicionado e transferido para “Vial” de 2mL. Em seguida, alíquotas de 0,5 µL de DMSO foram diretamente injetadas no GC-MS para separação na coluna WCOT Fused Sílica 5% fenil – 95 % Me-Si e detecção por MS.

Utilizou-se o sistema de injeção (Injetor 1177) no modo *splitless*, ou seja, com divisão de amostra, levando em consideração o limite de detecção do equipamento para a resposta do DBDS.

#### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

##### 4.3.1 Tratamento Estatístico

###### 4.3.1.1 Análise de variância da curva analítica

Na Tabela 8 é apresentada a análise de variância utilizada na construção da curva analítica com a decomposição do resíduo na falta de ajuste e erro puro para o teste de linearidade.

Análise de variância da curva de regressão forneceu um percentual de variação explicada de 99,93 % e o máximo de variação explicável de 99,95 %.

**Tabela 24. Análise de variância da curva de regressão.**

Causa de Variação	gl	SQ	QM	F	p
Regressão	1	2468685546,50	2468685546,50	18254,88	0,0000
Resíduo	13	1758045,24	135234,25		
Ajuste	3	431412,57	143804,19	1,08	0,4013
Erro Puro	10	1326632,67	132663,27		
Total	14	2470443591,74			

% variação explicada: 99,93

% máxima de variação explicável: 99,95

Fonte: O autor da pesquisa.

#### 4.3.1.2 Estimativas dos coeficientes da curva analítica

As estimativas dos coeficientes da curva analítica são apresentadas na Tabela 9 que forneceu como não significativo o sinal do ruído ( $p=0,3539$ ) e a Equação (1) exibe a curva analítica com os respectivos erros-padrão.

**Tabela 25. Estimativas dos coeficientes da curva analítica.**

Estimativas	Coeficientes	Erro padrão	t	p
Constante	201,51	209,61	0,96	0,3539
Concentração [X]	3079,02	22,79	135,11	0,0000

Fonte: O autor da pesquisa.

$$\hat{y} = 201,51 + 3079,02[X] , R^2=0,9993 \quad (1)$$

(±209,61) (±22,79)

#### 4.3.1.3 Teste de linearidade da curva analítica

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame (DBDS), dentro de uma determinada faixa de aplicação (ICH, 1995).

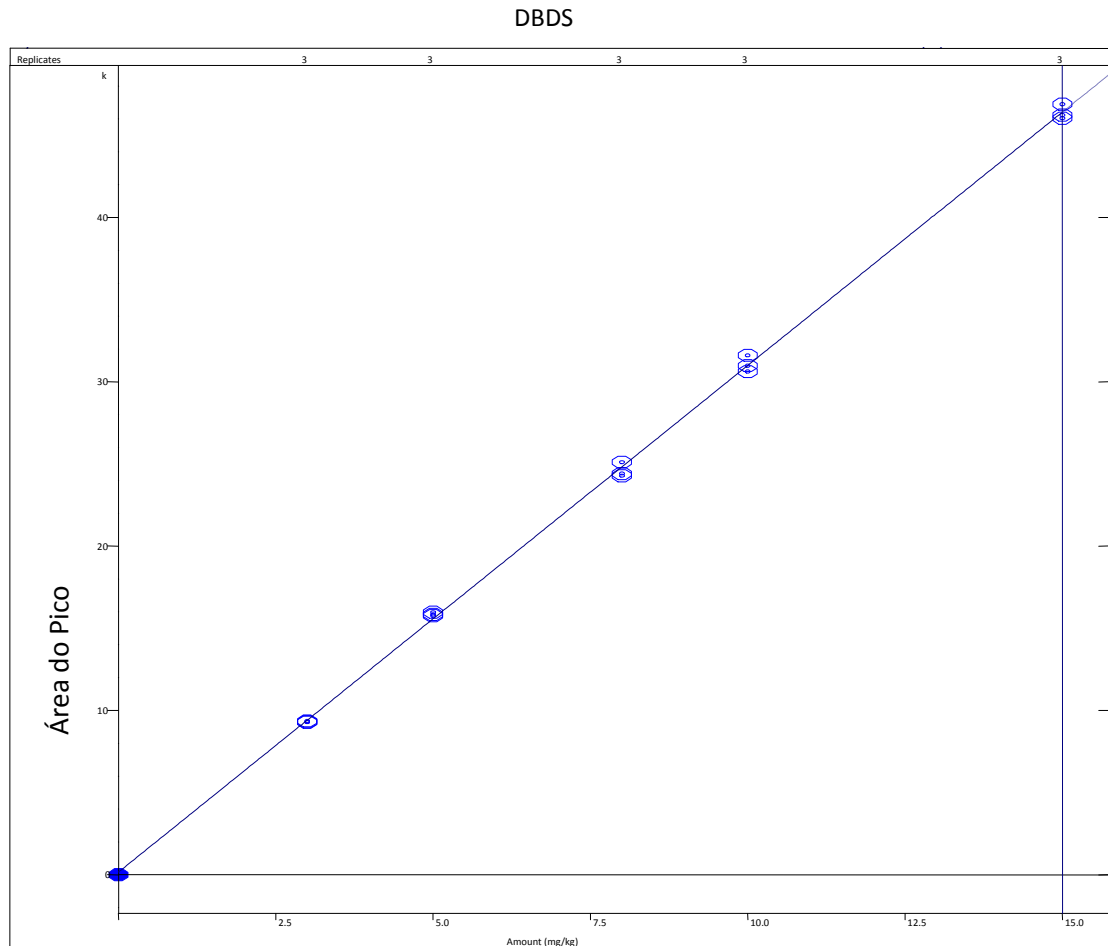
A correlação entre o sinal medido (área ou altura do pico) e a massa ou concentração da espécie a ser quantificada muito raramente é conhecida *a priori*. Na maior parte dos casos, a relação matemática entre o sinal e a concentração ou massa da espécie de interesse deve ser determinada empiricamente a partir de sinais medidos para massas ou concentrações conhecidas dessa espécie (AUGUSTO *et al. apud* RIBANI *et al.*, 2004). Essa relação matemática, muitas vezes, pode ser expressa como uma equação de reta chamada de *curva analítica* (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Um exemplo de curva analítica do método proposto pode ser visto na figura 16. Embora, somente dois pontos definam uma reta, na prática as linhas devem ser definidas por, no mínimo, cinco pontos que não incluam o ponto zero na curva, devido aos possíveis erros relacionados.



**Figura 34. Curva analítica para quantificação de DBDS em OMI**

Curva de Calibração

Detector 2200 Espectrômetro de massa



Fonte: O autor da pesquisa.

Para testar a linearidade da curva analítica utilizou-se o teste F por meio da decomposição do resíduo da regressão (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001) obtido da Tabela 9, com o valor de  $p=0,4013$  ( $F= 1,08 \leq F_{5\% (3; 10)} = 3,71$ ), assim, aceita-se a hipótese de linearidade da curva ao nível de significância de  $\alpha=5\%$ .

A repetitividade foi calculada através da estimativa do desvio-padrão relativo (RSD) também conhecido como coeficiente de variação (CV) (RIBANI et al., 2004), o qual foi de 1,44%.

#### 4.1.3.4 Validação do modelo de regressão linear

Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear (CUSTÓDIO; DE ANDRADE,; AUGUSTO, 1997). Além dos coeficientes de regressão A e B, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de determinação  $r^2$  (CHUI et al., 2001). Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa podem ser efetuados os testes de ajuste do modelo linear, validade da regressão, sua eficiência e sua eficiência máxima (CHUI et al., 2001; BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS et al., 2001). Um coeficiente de determinação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão (SHABIR, 2003; GREEN, 1996; JENKE *apud* RIBANI et al., 2004). A ANVISA (2003) recomenda um coeficiente de explicação igual a 0,99 e o INMETRO (2003) um valor acima de 0,90.

Em qualquer técnica instrumental, a relação linear simples, descrita pela equação  $y = Bx + A$ , só é válida em um determinado intervalo de massa ou concentração da espécie medida. Este intervalo de massas ou concentrações, no qual se pode construir uma curva analítica linear, é a faixa linear dinâmica (AUGUSTO et al. *apud* RIBANI et al., 2004). Ainda que as causas para a perda de linearidade sejam características de cada técnica, este é um fenômeno que pode ocorrer com qualquer conjunto de dados. Assim, o cálculo dos coeficientes de regressão de uma curva analítica deve ser acompanhado de uma cuidadosa inspeção, para verificar se todos os pontos a serem usados estão dentro da faixa linear dinâmica correspondente.

Foram utilizados os testes para a validação do modelo de regressão linear, referentes à homogeneidade de variância e à normalidade dos resíduos. O teste de Levene (MONTGOMERY, 1996) forneceu o valor de  $p=0,5480$ , ou seja, não existem diferenças significativas entre as variâncias das áreas dos picos nas diferentes concentrações. O teste de Anderson e Darling (SHAPIRO, 1990) forneceu o valor de  $p=0,6060$ , confirmando a normalidade dos resíduos.

#### 4.4 CONCLUSÃO

Com base na discussão realizada para validação do método analítico é possível inferir que o método desenvolvido se aplica pertinente para extração e determinação de DBDS presente em amostras de OMI.

## 5 PROCESSO DE PASSIVAÇÃO COM TOLUTRIAZOL E BENZOTRIAZOL

### 5.1 INTRODUÇÃO

Havia suspeita de que a presença de antioxidantes, como o DBPC no óleo ensaiado pelo método poderia estar interferindo devido à inativação de compostos ativos de enxofre. Portanto, procedeu-se com investigação para avaliar a influência da presença do DBPC nos resultados obtidos no ensaio de enxofre corrosivo. Foram comparados três óleos enviados pelo fabricante ABB para ensaio de enxofre corrosivo, sendo que apenas um deles tinha concentração significativa de DBPC (tabela 10).

Tabela 26. Resultados de testes comparativos.

	TEOR DE DBPC (%)	RESULTADO DE ENXOFRE CORROSIVO
<b>4500042023</b>	0,07	NÃO-CORROSIVO
<b>ERGON HYVOLT</b>	0,22	NÃO-CORROSIVO
<b>CELTA</b>	0,02	NÃO-CORROSIVO
<b>NYNAS</b>	0	CORROSIVO
<b>NYNAS ADITIVADO</b>	0,3*	CORROSIVO

\*DBPC ADICIONADO NO LABORATORIO.

Fonte: O autor da pesquisa.

Os resultados mostram que, tanto óleos com alto teor, quanto com baixo teor de DBPC apresentaram-se como não corrosivo. Finalmente, foi adicionado DBPC a um óleo novo enviado pelo fabricante (Nynas) que se apresenta corrosivo no ensaio de enxofre na proporção de 0,3 %. Verificou-se que mesmo após a adição do DBPC o óleo continuava corrosivo ao ensaio de enxofre corrosivo.

## 5.2 METODOLOGIA UTILIZADA

### 5.2.1 Detecção e quantificação do teor de benzotriazol e tolutriazol em óleo isolante de transformadores após extração em fase sólida (spe) e análise por cromatografia líquida

#### 5.2.3.1 Extração em fase sólida

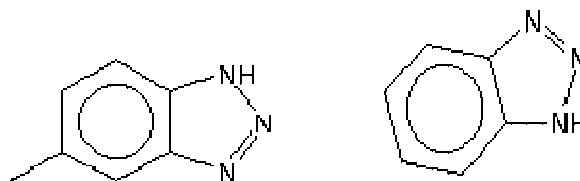
- Foram pesados 10 g da amostra de óleo isolante e adicionado 10 mL de n-pentano PA;
- Rinse um cartucho SPE novo com 2 mL de n-pentano PA;
- Com o cartucho ainda úmido imediatamente passe a amostra pelo cartucho a um fluxo máximo de 3 mL/min;
- Após passar a amostra rinse com 20 mL de n-pentano;
- Após secar o cartucho através de passagem forçada de ar rinse o cartucho com 10 mL do eluente usado na corrida (acetonitrila/água 50:50);
- Coletado o eluente e injetado no cromatógrafo.

#### 5.2.3.2 Preparação dos padrões de BTA e TTA

- Os padrões de TTA e BTA foram preparados em óleo que se saiba ser isento destes compostos (óleo Nynas novo não passivado).

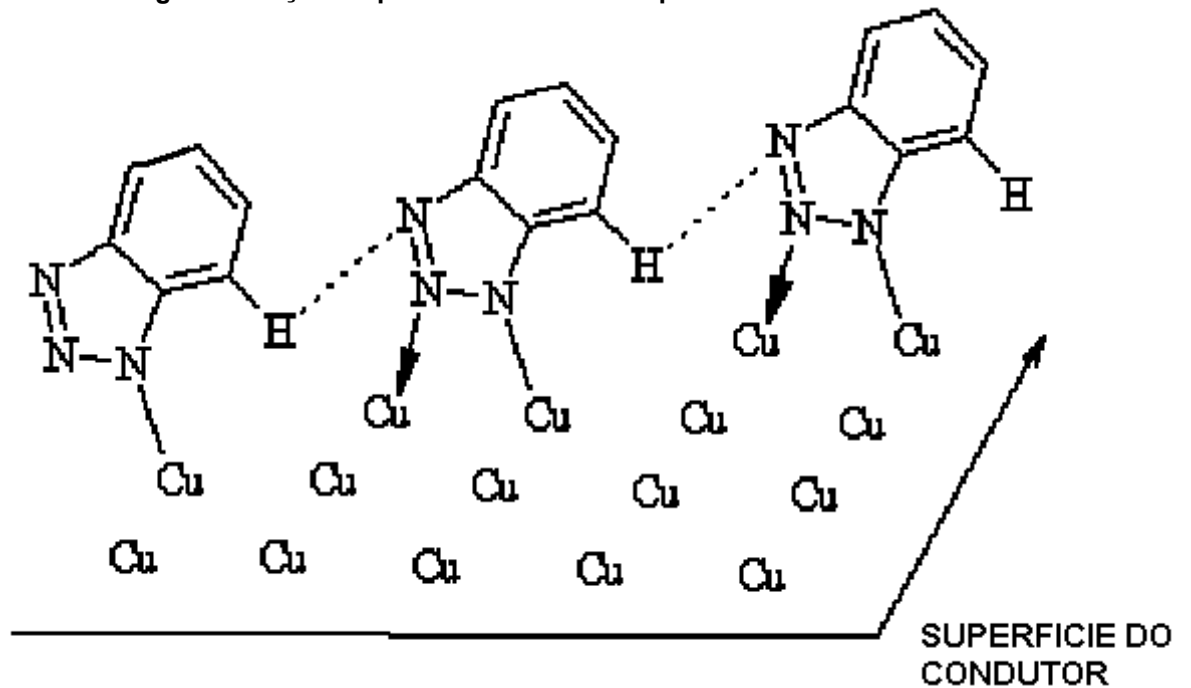
O passivador fornecido pela Nynas, o Nypass, segundo o fabricante é composto de tolutriazol e derivados, sendo um deles o Benzotriazol (Figura 17). Sendo que ambos atuam protegendo as superfícies expostas dos condutores (Figura 18).

**Figura 35. Estrutura do tolutriazol e benzotriazol.**



Fonte: O autor da pesquisa.

Figura 36. Ação do passivador sobre a superfície de cobre.



Fonte: SIEMENS (2005).

Este efeito de proteção que o tolutriazol exerce no cobre metálico é explicado pela tendência dos elétrons livres do átomo de nitrogênio do tolutriazol se ligarem ao átomo de cobre.

Foi realizado teste para determinação do teor de passivador (tolutriazol e benzotriazol) por cromatografia líquida utilizando-se as seguintes condições (Tabela 11).

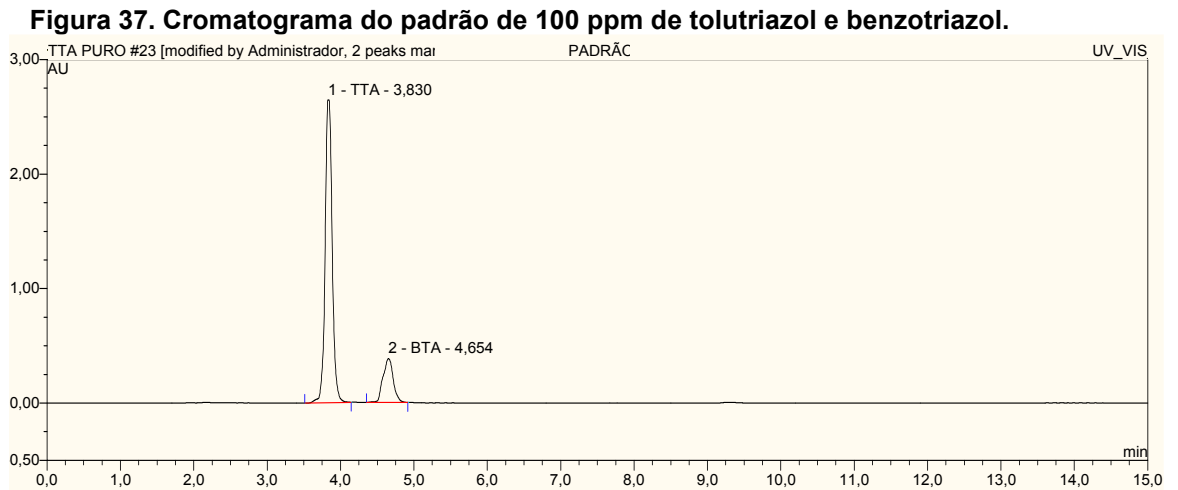
Tabela 27. Dados experimentais.

<b>Forma de detecção</b>	Absorvância
<b>Comprimento de onda</b>	258 nm
<b>Detector</b>	AD25 Dionex
<b>Eluente</b>	Acetonitrila/Água 50:50 (isocrático)
<b>Fluxo</b>	1 mL/min
<b>Tempo de retenção (min)</b>	
Tolutriazol	3,830
Benzotriazol	4,654

Fonte: O autor da pesquisa.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O cromatograma apresentado pelo tolutriazol e benzotriazol é apresentado na figura 19.



Fonte: O autor da pesquisa.

Os dados referentes à curva de calibração e resultados obtidos para a presença de tolutriazol e benzotriazol em OMI são apresentados nas tabelas 12, 13 e 14.

**Tabela 28. Dados da calibração.**

Composto		Área (Absorvância*min)	Resultado (mg/Kg)	Altura (absorvância)
Padrão 0	Tolutriazol	0	0	0
	Benzotriazol	0	0	0
Padrão 10	Tolutriazol	0,0197	7,6662	0,174
	Benzotriazol	0,007	10,5022	0,038
Padrão 50	Tolutriazol	0,0956	37,1486	0,953
	Benzotriazol	0,0353	53,0598	0,19
Padrão 100	Tolutriazol	0,2941	114,2868	2,645
	Benzotriazol	0,0622	93,473	0,383

Fonte: O autor da pesquisa.

Tabela 29. Dados de correlação

Composto	Número de pontos	Coefficiente de correlação	Coefficiente linear	Coefficiente angular
Tolutriazol	6	0,9831	0,0000	0,0026
Benzotriazol	6	0,9946	0,0000	0,0007

Fonte: O autor da pesquisa.

Tabela 30. Resultados obtidos

Amostra	Resultados (mg/Kg)	
	Tolutriazol	Benzotriazol
Óleo Nynas novo	0	0
AV-58 Eletronorte	0	13,04

Fonte: O autor da pesquisa.

Ao adicionar DBDS e DPBC em amostras de óleo AV-58 foi notado que, após 216 horas todo o passivador é consumido e o DBDS começa a atuar com o seu poder de corrosão sobre o cobre.

Portanto, o processo de passivação irá resultar em diminuição do teor de passivador dissolvido no óleo isolante, o que pode ocasionar em corrosão no ensaio de enxofre corrosivo realizado em laboratório mesmo após a adição de passivador.

#### 5.4 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos questiona-se quanto à eficiência do passivador ao longo do tempo de operação do equipamento, pois o mesmo se mostrou ineficaz na passivação de um óleo usado. Portanto, há a necessidade de elucidar quais os mecanismos de degradação deste no óleo isolante com o decorrer do tempo e sua interação com os produtos da oxidação do óleo isolante.

O passivador anula o efeito do DBDS, mas somente por um período limitado de tempo. Sendo assim, o processo de passivação não é eficaz, visto que em longos períodos de tempo é totalmente consumido.

Esta informação sugere a necessidade de se iniciar um processo de rastreamento das diferentes práticas de refino do óleo para melhor conhecer os fatores responsáveis pela presença deste composto corrosivo (DBDS) no óleo.



## **6 NANOTUBO DE CARBONO BASEADO EM MATRIZ METÁLICA COMO AGENTE DE REMOÇÃO DO DBDS EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE**

### **6.1 INTRODUÇÃO**

A aplicação da nanociência, ou seja, nanotecnologia na área dos materiais já é evidente, porém, ainda pouco explorada, especialmente, no Brasil, onde o estudo dos materiais em escala nanométrica, compreendido entre 0,1 e 10 nm, encontra-se em fase inicial, porém de suma importância do ponto de vista científico-tecnológico e do desenvolvimento através de inovações aplicáveis em vários ramos da ciência.

O óleo mineral é essencial para os transformadores e reatores de potência, e com problema do enxofre corrosivo, com explosões de 19 equipamentos de alta potência no Brasil, o setor elétrico ficou refém a partir de 2004, quando descobriu que havia duzentos milhões de litros de óleo contaminado com dibenzildisulfeto (DBDS), o qual era responsável em formar sulfeto de cobre nas espiras causando falhas nesses equipamentos.

De acordo com as conclusões estabelecidas no capítulo 3 deste trabalho uma solução para a questão do DBDS em OMI seria a remoção desta substância do fluido isolante. Tal solução pode vir a ser dada através da utilização de algum agente adsorvente, que remova o DBDS do óleo.

Este trabalho propõe como uma solução alternativa, de forma inédita, para a questão envolvendo o DBDS em fluidos minerais isolantes. Através da utilização de nanotubos de carbono baseado em matriz metálica como agente de remoção do DBDS em OMI, através do processo de adsorção.

Os primeiros resultados com alta eficiência, para esta aplicação, foram confirmados através da técnica cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (GCMS). A seguir será apresentada uma revisão sobre o processo de adsorção.

### **6.2 ADSORÇÃO**

Adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido. O adsorvato é a substância a ser adsorvida, enquanto o adsorvente é na maioria das vezes um

sólido que mantém o soluto em sua superfície através de forças físicas. Ao se colocar adsorvente e adsorvato em contato, ocorre a difusão do soluto por meio de difusão da fase fluida para a interface fluido-adsorvente. Devido ao perfil de distribuição do adsorvato entre o fluido e a superfície do adsorvente, ao atingir a superfície, o soluto difunde-se através dos poros do adsorvente, sendo então adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de adsorção do soluto está intimamente ligada a área superficial disponível, bem como a dimensão da molécula a ser adsorvida.

A adsorção pode ser física ou química. A adsorção física ocorre quando as forças intermoleculares entre as moléculas do adsorvato e adsorvente são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do adsorvato. O ganho energético corresponde a uma interação do tipo de van der Waals e interações eletrostáticas de polarização, sendo essas interações reversíveis podendo o adsorvente ser regenerado para posterior re-utilização. A adsorção é um processo espontâneo com diminuição da energia superficial do sistema e uma energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) negativa. No entanto, o processo de adsorção resulta em uma diminuição no número dos graus de liberdade do sistema em virtude das moléculas do adsorvato deslocarem-se somente pela superfície do adsorvente (variação de entropia menor do que zero). Assim, com base na equação de energia livre,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , é possível chegar a conclusão que a adsorção é um processo exotérmico.

A adsorção química resulta de interações nas quais ocorre o compartilhamento e transferência de elétrons entre as moléculas do fluido e o adsorvente, equivalente à formação de ligações químicas entre adsorvente e adsorvato, e resultando em uma modificação de carga da molécula adsorvida. A adsorção química é praticamente irreversível com calor de adsorção na ordem de grandeza do calor de reação. Neste processo, a variação de entalpia é positiva, indicativa de evento endotérmico, na qual um aumento de temperatura favorece a adsorção. Na tabela 15 são apresentadas as principais diferenças entre a adsorção física e química. A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de substâncias, não ocorrendo formação de intermediários e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato.

**Tabela 31. Principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química**

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causada por forças de Van der Waals</li> <li>• Não há transferência de elétrons</li> <li>• Calor de adsorção = 2-6 kcal/mol</li> <li>• Fenômeno geral para qualquer espécie</li> <li>• A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção</li> <li>• Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica</li> <li>• Acontece somente abaixo da temperatura crítica</li> <li>• Lenta ou rápida</li> <li>• Adsorvente quase não é afetado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes</li> <li>• Há transferência de elétrons</li> <li>• Calor de adsorção = 1-200 kcal/mol</li> <li>• Fenômeno específico e seletivo</li> <li>• A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento à temperatura acima da de adsorção</li> <li>• Somente há formação de monocamadas</li> <li>• Acontece também a altas temperaturas</li> <li>• Instantânea</li> <li>• Adsorvente altamente modificado na superfície</li> </ul>

Fonte: RUTHVEN (1984)

### 6.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Conforme citado no início da introdução deste capítulo será utilizado neste trabalho, nanotubos de carbono baseado em matriz metálica, com intuito de efetuar a adsorção ou remoção do DBDS em OMI.

A partir da palestra proferida por Richard Feynman na *American Physical Society* em 29 de dezembro de 1959, com o título “*There’s Plenty of room at the bottom*”, no qual mostrou a possibilidade de fabricação de dispositivos por meio de manipulação dos átomos individuais e que resultariam em utilidades em todo ramo do conhecimento, os quais foram evidenciados após a década de 80 com o aparecimento do microscópio de varredura por sonda (SPM), de varredura por Tunelamento (STM), de campo próximo (NFM) e de força atômica (AFM), apesar de

Feynman sugerir a esta ciência em nanoescala foi em 1974 que Norio Tanuguchi, da universidade de Tóquio fez a distinção entre escala micrométrica e a escala submicrométrica.

Os nanotubos de carbono foram observados pela primeira vez por Sumio Iijima em 1991 (IIJIMA, 1991) durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados num equipamento de descarga elétrica para a síntese de fulerenos. Inicialmente, foram denominados no jargão inglês como buckytube. Atualmente, a denominação mais utilizada é de nanotubos de carbono. A síntese de nanotubos de carbono em quantidades significativas tem propiciado informações e demandando novas pesquisas para um maior entendimento da relação entre parâmetros de síntese e características das estruturas resultantes (EBBSEN; AJAYAN 1992). Portanto, os esforços sistemáticos para caracterizar e desenvolver novas técnicas de síntese tem aberto o caminho para medir e controlar as propriedades dos nanotubos de carbono individuais.

Nos últimos anos, a pesquisa sobre nanotubos se tornou extremamente ampla, grandes perspectivas de aplicação são deslumbradas. Diversas propriedades importantes têm sido constatadas para aplicações tecnológicas objetivas como, por exemplo, emissores de campo em painéis eletrônicos (RINZLER et al., 1995), eletrocatalisador na reação de redução do oxigênio, com aplicação em células combustíveis (CHE et al., 1998), estocagem de hidrogênio (DILLON et al., 1997) além de transistores e diodos para circuitos lógicos (BACHTOLD et al., 2001). Em geral, existem dois tipos de nanotubos de carbono: os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPSs) e os nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPMs).

Uma maneira simples de representar os NTCPS é considerar uma camada simples de grafite e enrolá-la até formar um cilindro. Uma camada simples de grafite é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal, com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14 nm. No grafite, as ligações entre camadas são do tipo van der Waals, sendo a distância entre os entes envolvidos da ordem de 0,34 nm. Os nanotubos constituídos por uma camada simples são fechados nos seus extremos com hemisférios de fulerenos (IIJIMA et al., 1992).

### 6.3.1 Síntese

Os nanotubos de carbono são de grande potencial para aplicações tecnológicas. Diferente dos fulerenos,  $C_{60}$  que podem ser achados na poeira interestelar, os nanotubos de carbono não têm ocorrência natural, nem no espaço e nem na Terra. Entretanto, podem ser produzidos por vários métodos. A seguir, serão descritas as principais técnicas de síntese relatadas na literatura.

#### 6.3.1.1 Descarga por arco elétrico

De acordo com Krätschmer et al (1990) o método baseia-se numa descarga de arco elétrico, gerado entre dois eletrodos numa atmosfera de hélio ou argônio tal como acontece para produzir fulerenos. Em geral, a síntese pode ser realizada de duas formas:

i) Vaporização do grafite puro: podem ser formados dois tipos de produtos no reator: um depósito que cresce no extremo do cátodo e a fuligem que se condensa sobre as paredes do coletor. O depósito consiste de um núcleo duro de cor cinza e um caroço fibroso preto. Várias observações microscópicas têm mostrado que o caroço é composto por nanopartículas fundidas com NTCPMs, enquanto que o núcleo contém aproximadamente 1/3 de nanopartículas gráficas poliédricas e 2/3 de NTCPMs (EBBSEN et al., 1994). Os NTCPMs consistem de poucas dezenas de folhas gráficas coaxialmente enroladas, separadas igualmente entre as camadas, com uma distância igual à aquela entre as camadas do grafite (aproximadamente 0.34 nm). O diâmetro mais interno varia entre 1nm e 3nm e o diâmetro externo entre 2nm e 25nm dependendo do número de camadas. Geralmente, o comprimento é da ordem de 1 $\mu$ m. Em sua grande maioria, os NTCPMs têm seus extremos fechados pela presença de pentágonos na rede hexagonal.

ii) Vaporização simultânea de grafite com metais: ocorre quando existe formação de um furo no centro do ânodo e preenchendo-o com uma mistura de um metal catalisador e pó de grafite, a estrutura microscópica e macroscópica dos produtos muda (EBBSEN et al., 1994).

Normalmente na síntese ocorre formação de um colar macio em volta do núcleo do depósito, no qual, encontram-se o carbono amorfo, nanopartículas metálicas esféricas, algumas folhas grafiticas e uma elevada densidade de NTCPs. Os NTCPs são compostos de uma única folha grafitica podendo estar isolados ou organizados em feixes de NTCPs denominados bundles.

A quantidade e qualidade dos nanotubos dependem principalmente da mistura metal catalisador/carbono. Os resultados variam de um autor para outro já que as condições experimentais dependem de vários parâmetros como: concentração do metal (MASER et al., 1996; LAMBERT et al., 1995; KIANG et al., 1994; BETHUNE et al., 1993; SERAPHIN; ZHOU, 1994; JOURNET et al., 1997; LIN et al., 1994; AJAYAN et al., 1994; SAITO; KAWABATA; OKUDA, 1995; LOISEAU; PASCARD, 1996; SUBRAMONEY et al., 1993), pressão do gás inerte, natureza do gás (ZHAO et al., 1997), corrente, e geometria do sistema utilizado para a síntese.

#### 6.3.1.2 Ablação por Laser

O método consiste em vaporizar grafite mediante radiação laser em uma atmosfera de gás inerte e de acordo com Kroto et al. (1985) foi a primeira técnica utilizada para sintetizar fulerenos em fase gasosa.

De acordo com Guo et al. (1995) o carbono é vaporizado por um feixe laser focalizado e pulsado, sobre a superfície de um disco de grafite, num fluxo de hélio (ou argônio) de alta densidade. O alvo de grafite é situado na região central de um tubo de quartzo, montado num forno com temperatura controlada

Quando o forno atinge 1200°C, o laser faz uma varredura pela superfície do alvo para manter uma vaporização suave e uniforme, produzindo espécies carbonosas que são carregadas pelo fluxo do gás e depositadas sobre um coletor de cobre cônico e resfriado. Com fins de aprimorar o método, Thess et al. (1996) propuseram aplicar um segundo laser para uniformizar mais a vaporização do alvo. Como no caso do arco, podem ser obtidos dois tipos de produtos:

i) Quando é utilizado somente grafite como alvo se obtém unicamente NTCPs (GUO et al., 1995). Estes nanotubos são formados de 4 a 24 camadas grafiticas e com comprimentos até de 300nm. O rendimento e qualidade dependem da temperatura do forno. A 1200°C, os nanotubos estão livres de defeitos e fechados

nos seus extremos. Se a temperatura é diminuída para 900°C, o número de defeitos aumenta, e quando a temperatura é menor que 200°C, não são produzidos nanotubos.

ii) Os NTCPSSs são produzidos quando é adicionada uma pequena quantidade de metais de transição. Entretanto, a superfície do alvo fica enriquecida com metal, diminuindo o rendimento de NTCPSSs. Para resolver este problema, Yudasaka et al. (1997) utilizaram dois alvos: um deles feito de pó de grafite e o outro, uma liga de metais de transição. Estes alvos estão situados frente a frente e são irradiados simultaneamente como foi descrito acima. Os rendimentos de NTCPSSs sempre aumentam com a temperatura, tendo diâmetros uniformes e organizando-se em feixes cristalinos com diâmetro de 5-20 nm e algumas centenas de m de comprimento. Em geral, os feixes são constituídos de 100-500 NTCPSSs.

Um elevado rendimento de NTCPSSs é obtido com Ni, Co e misturas de Ni ou Co (Co/Pt, Ni/Pt). Uma mistura de Co/Cu gera uma pequena quantidade de NTCPSSs (GUO et al., 1995). Os catalisadores com baixos rendimentos favorecem mais a formação de tubos individuais do que bundles. Os extremos de todos os NTCPSSs aparecem fechados com hemisférios, livres de partículas catalisadoras e de camadas de carbono amorfo.

### 6.3.1.3 Deposição Química por Vapor (DPV)

A síntese de nanotubos de carbono em grande escala tem sido um desafio desde a formação em quantidades macroscópicas de nanotubos de carbono no cátodo durante a vaporização do grafite como ânodo no arco elétrico. Além do refinamento da técnica de descarga elétrica, desenvolvimentos posteriores têm gerado diversas técnicas alternativas como a vaporização por laser, pirólise de gases hidrocarbonosos utilizando benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (ENDO et al., 1993), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) (IVANOV et al., 1994), metano (CH<sub>4</sub>) (QIN, 1997, QIN; IIJIMA, 1997), e outros (TERRONES et al., 1997; LI; YU; LIANG, 1997).

#### 6.3.1.4 Deposição Química por Vapor Térmica Catalisada (DQVTC)

No crescimento DQVTC utilizando a pirólise de hidrocarbonetos é necessário um catalisador metálico de tamanho nanométrico, para a decomposição dos hidrocarbonetos gasosos e como molde durante a nucleação e crescimento dos nanotubos. É de grande relevância o processo de formação do catalisador em tamanho nanométrico antes da pirólise do hidrocarboneto e o fenômeno de deformação do catalisador durante a reação.

Entretanto, o mecanismo de crescimento dos nanotubos ainda não é claro. Atualmente, existem diversas variantes do método de DQVTC.

Pode-se mencionar as seguintes:

A deposição química por vapor térmica catalisada (DQVTC) para obter nanotubos de carbono é o método mais barato, comparado com o método do arco e vaporização laser, e requer temperaturas de deposição relativamente baixas (aproximadamente 1000°C), menor que na técnica de descarga elétrica (entre 3000°C e 20000°C, dependendo das condições de operação) e que na técnica de vaporização a laser (4000°C-5000°C). O método DQVTC permite obter nanotubos de carbono (NTCPSS e NTCPMS) verticalmente alinhados com diferentes diâmetros e comprimentos aproximadamente iguais, crescidos sobre um substrato em presença de um fluxo de gás hidrocarbonoso. Os nanotubos de carbono alinhados teriam diversas aplicações potenciais, por exemplo, como emissores de campo em painéis eletrônicos.

Os nanotubos de carbono de parede múltipla são sintetizados sobre substratos de silício, revestidos com ligas de metais de transição (Co, Ni) ou apenas com um filme de Co, agindo como catalisadores, com espessuras de 2-100nm, em presença de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (ou da mistura de CH com H) com um fluxo de 15-40 Ncm/min durante 10-20 minutos (até 1 hora) na temperatura de 800-900°C, com ajuda de um forno comum (Figura 16) (LEE et al., 1999; LI et al., 2000; YOON; BAIEK, 2001).

Os nanotubos resultam verticalmente alinhados sobre uma área grande do substrato (20x30mm) quando a densidade de domínios do metal atinge determinados valores. Para obter um alinhamento vertical dos nanotubos, é fundamental fazer um pré-tratamento da liga Co-Ni (na relação atômica 1:1,5) por imersão numa solução de HF durante 100-200 segundos e tratamento com o gás NH com uma taxa de fluxo de 80 cm/min durante 5-20 minutos em 800-900°C,



produzindo assim domínios de nanopartículas sobre o substrato, antes da deposição dos nanotubos. A taxa de crescimento resultante é da ordem de 30 m/h com diâmetros dos tubos da ordem de 200nm.

Em outros casos (CHENG et al., 1998) são utilizadas placas de quartzo como substratos e como catalisador FePc (Pc: ftalocianina, composto orgânico) separados por uma distância de 10-20cm, em presença da mistura de Ar/H (na relação volumétrica v/v de 1/1, e uma vazão de 60-70 cm /min) na temperatura de 850°C durante 10 minutos. Os nanotubos obtidos são constituídos por 2-3 camadas, com comprimentos aproximadamente iguais da ordem de 10 m e diâmetros da ordem de 20 nm. Uma variante neste caso consiste em revestir a placa de quartzo com um filme fino obtido a partir da imersão da placa em CH (CH) SH durante 30 minutos e secado num fluxo de nitrogênio. Os nanotubos são obtidos à temperatura de 900°C seguindo o procedimento mencionado anteriormente.

Outra variante do método DQVTC utiliza catalisadores metálicos em forma de óxidos (FeO, CoO, NiO, ou a mistura de NiO/CoO) e substratos de alumina, sílica ou magnésia de grande área superficial na forma de pó (CHENG e t al., 1998; BENITO et al., 1998; LI et al., 2004; TANG et al., 2001; MAURON et al., 2003; AGO et al., 2004; AREPALLI et al. 2004; e LIU et al., 2004), chamados óxidos suportes. Os óxidos dos catalisadores metálicos são dispersos na superfície dos óxidos suportes através de técnicas de impregnação (LIU et al., 2004) ou através de formação de soluções sólidas entre os óxidos catalisadores e suportes (CHEN et al., 1997), o que pode ser realizado, empregando-se técnicas sol-gel, de síntese por combustão ou co-precipitação. Durante as condições de síntese dos nanotubos ocorre a redução dos óxidos catalisadores formando partículas metálicas ou carbetos. Em alguns casos, emprega-se um tratamento de pré-redução em hidrogênio. Na técnica de DQVTC por plasma de microonda (QIN et al., 1997), são utilizados substratos de alumina revestidos com uma camada de partículas de Fe obtidas a partir de uma solução de Fe(NO).6HO. As partículas de Fe são necessárias para a nucleação e posterior crescimento dos nanotubos, em temperaturas entre 850 e 900°C em presença de fluxos de 15 e 10<sup>3</sup> cm/min de CH e H respectivamente, numa pressão total constante de 15 Torr. A potência do plasma de microonda é da ordem de 600W. Nestas condições são crescidos bundles de NTCPSS com diâmetros de 10-50nm e comprimentos típicos de 20m distribuídos numa área de 25x50mm. Em outros casos (TSAI et al., 1999) são utilizados substratos de silício poroso.

Como catalisador é utilizado Pd nanocristalino obtido a partir da imersão do substrato numa solução aquosa de PdCl durante 40 min. É aplicado um plasma de microonda de 1100W de potência em presença de fluxos de CH e H com taxas de 0,4 e 80 cm/min respectivamente, numa pressão total constante de 30 Torr. Os nanotubos resultantes são alinhados com paredes múltiplas com diâmetros de 40-90nm e comprimentos 75-340nm, com nanopartículas de Pd nos seus extremos e cristais de Pd preenchendo os nanotubos. Em outras experiências (ZHANG et al., 2000) são utilizadas de óxido de ferro (de 1 μm de diâmetro médio) revestidas sobre o substrato de silício.

A técnica de DQVTC por filamento quente (GAN et al., 2000) permite produzir NTCPMs em forma de Y, nos extremos dos bicos de molibdênio (Mo), utilizados para fornecer H, durante a deposição de filmes de diamante. Esse gás é utilizado para formar bolhas de acetona necessária para manter uma relação atômica de 6-15% de carbono e 2-5% de oxigênio. A pressão total é mantida em 30-100 Torr e um fluxo de 250sccm. A temperatura do filamento quente é mantida em 2200-2400°C durante 100h. As observações de MET indicam a presença de NTCPMs com diâmetros internos de 4 a 10nm e diâmetros externos de 30 a 60nm, apresentando um formato de Y em sua grande maioria.

#### 6.4 ADSORÇÃO EM NANOTUBOS DE CARBONO

A adsorção de hidrogênio em nanotubos de carbono corresponde à quantidade de hidrogênio que permanece próxima à superfície do carbono sólido devido somente a forças físicas – interações de van der Waals – que os átomos de carbono exercem sobre as moléculas de hidrogênio. Por esse motivo, o fenômeno é denominado fisorção. A quantidade de gás adsorvido é um excesso correspondente ao montante de gás que pode ser introduzido num determinado volume com relação à quantidade de gás que ocupa um volume equivalente na ausência de adsorventes na mesma temperatura e pressão.

Publicações como Dillon et al. (1997) são voltadas para estudos teóricos e práticos de adsorção de gás em diferentes estruturas adsorventes. Esses teóricos mediram a adsorção de hidrogênio em nanotubos de carbono através do método de Desorção Programada por Temperatura (DPT) a fim de aumentar a quantidade de

hidrogênio adsorvido neste material. Os resultados obtidos induziram desenvolvimentos promissores para armazenagem de hidrogênio.

Maddox et al. (1995) e Maddox et al. (1996) avaliaram a adsorção de gases em materiais com poros cilíndricos através da simulação Monte-Carlo. Deve ser reconhecido que as aproximações teóricas têm dado resultados mais coerentes que os resultados experimentais, cujos dados são relativamente esparsos e algumas vezes, contraditórios (DRESSELHAUS et al., 1999; TIBBETTS et al., 2000). Uma das principais explicações é a diferença nas características dos materiais como concebidos. Os nanotubos de carbono considerados na simulação molecular são tubos abertos, bem estruturados, sem carbono amorfo e impurezas, tendo diâmetros e geometrias nos feixes bem definidas. Nas investigações experimentais, ao contrário, devido a dificuldades de purificação, os nanotubos de carbono apresentam carbono amorfo e uma série de impurezas (normalmente resíduos catalíticos resultantes do processo de síntese). Além disso, os nanotubos em si não são abertos, ou são parcialmente abertos, e só estão disponíveis em pequenas quantidades, fazendo com que sejam utilizados aparelhos menos sensíveis e inevitavelmente menos precisos que os aparelhos convencionais.

Dillon et al. (1997) apresentaram uma técnica de oxidação para abrir nanotubos: aquecimento das amostras em vácuo até 970K e oxidação em água em uma faixa de temperaturas de 325-975K. Foi então medida a adsorção de hidrogênio nessas amostras tratadas pelo método DPT e constataram uma melhoria notável (até um fator de três no caso mais favorável) do pico habitual de desorção entre 250 e 300K. Esses autores atribuíram a melhoria da capacidade de armazenar hidrogênio à abertura do nanotubo de carbono. Levando em consideração que a fuligem de carbono utilizada, contendo apenas 0,05% de nanotubos de carbono, pode adsorver cerca de 0,005% em peso de nanotubos, os mesmos pesquisadores concluíram que o hidrogênio puro adsorvido é aproximadamente 10% em peso.

Dillon et al. (1997) foram os primeiros a publicar dados experimentais sobre a adsorção de hidrogênio em nanotubos, medindo de forma precisa a desorção de hidrogênio em amostras de NCTPS não purificados, contendo adições de catalisador (cobalto) e carbono amorfo. O procedimento experimental, denominado de Desorção Programada por Temperatura (DPT), consiste em medir com um espectrômetro de massa o hidrogênio desorvido pela amostra de carbono durante o aquecimento. A amostra previamente aquecida sob vácuo é submetida a uma atmosfera de

hidrogênio a temperatura ambiente com pressão de 300 Torr e após, é resfriada até 133K.

Ye et al. (1999) mediram a adsorção de hidrogênio em amostras de NTCPS purificadas. Com o objetivo de abrir a estrutura dos tubos, as amostras foram centrifugadas em uma solução de dimetil formaldeído até que o carbono permanecesse completamente suspenso no líquido. Os nanotubos foram retirados através de filtração a vácuo utilizando um filtro cerâmico. Os autores não apresentaram os seus resultados de adsorção explicitamente à temperatura ambiente, mas apenas se notou que esta temperatura de adsorção é proporcional à área superficial de 285 m (determinada por BET). De um modo indireto, é informado que, em condições ambientes, a adsorção de hidrogênio em nanotubos de carbono é cerca de 18% superior à adsorção em carvão ativado. Em pressões mais altas, a isoterma de adsorção dos nanotubos aumenta quase linearmente enquanto a isoterma do carbono Saran leva a saturação em pressões de aproximadamente 100 bar. Esse comportamento específico se deve provavelmente ao fato que, devido a sua diferença de estrutura, o acesso aos sites de adsorção é mais fácil para o carbono Saran do que para os nanotubos, como pode ser visto pela rápida saturação de carbono. Na temperatura ambiente, pode se supor que a situação é a mesma, mas a intersecção e saturação das isotermas se dão a pressões mais altas, porém numa faixa ainda não investigada até hoje. Na conclusão, os autores observaram que a habilidade dos NTCPS para adsorver e desorver hidrogênio sob uma faixa estreita de pressão pode ser usada nos sistemas.

Liu et al. (1999) mostraram medidas volumétricas em NTCPS com diâmetros de cerca de 1,85 nm, uma capacidade de armazenamento reproduzível de 4,2% em peso a temperatura ambiente e 10 MPa de pressão de hidrogênio. Os NTCPS foram embebidos em ácido hidrocloreídrico e depois, tratados termicamente em vácuo, tendo constatado que quase todo hidrogênio armazenado pode ser liberado sob pressão, a temperatura ambiente.

Lamari et al. (2000) estudaram a quantidade de hidrogênio armazenada em um tanque cheio de carvão ativado para diferentes condições termodinâmicas. A análise da dinâmica de troca térmica durante a operação de carga foi investigada pelo modelamento do transporte de massa e energia que acontecem no reservatório. Obtiveram uma elevação na temperatura máxima de cerca de 30K dentro do tanque quando a carga do gás sob pressão de 15 MPa é rápida. A

eficiência, neste caso, era de aproximadamente 85% durante o procedimento de carga no reservatório. O modelo usado foi validado por medidas experimentais realizadas com diferentes adsorventes como carvão ativado.

## 6.5 MATERIAIS E MÉTODOS

- GC (Cromatógrafo a Gás) Varian CP-3800 com controle eletrônico de fluxos e Injetor modelo 1177 (isotérmico e split/splitless).
  - MS (Espectrômetro de Massas): Varian Saturn 2000 GC-MS-MS, tipo Ion trap.
  - Injetor automático: Varian CP-8400 Autosampler com seringa de 10 $\mu$ L.
  - Coluna Cromatográfica: Varian Wcot Fused Sílica 5% phenil – 95% Me-Si, 30 metros, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25  $\mu$ m de espessura de filme.
- Metodologia de quantificação desenvolvida no capítulo 2 deste trabalho.

### 6.5.1 Adsorvente

Reis et al. (2011) obtiveram um nanocomposito baseado em aglomerados de nanotubos de carbono com alumínio. O material foi obtido pelo método arco voltaico. A síntese foi conduzida por descargas de plasma na superfície de grafite “ultra-pura”, utilizando-se alumínio em pó como anodo e alumínio plate como cátodo. Produzindo um material formado pelos nanotubos de carbono e alumínio com tamanho de partícula na faixa de 4.85  $\mu$ m à 10.71  $\mu$ m., com distribuição uniforme de nanotubos de carbono de parede simples e paredes múltiplas em torno das partículas de alumínio. No anexo 4 deste trabalho é apresentado a micrografia, obtida por microscopia eletrônica de transmissão, referente ao adsorvente utilizado.

### 6.5.2 Metodologia

Um volume de OMI contaminado com 102,33 mg/Kg de DBDS, 10 mL até 18000 mL, foi submetido a um processo de filtragem a vácuo, no qual foram adicionados junto ao papel de filtro 4 gramas de nanotubo.

## 6.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

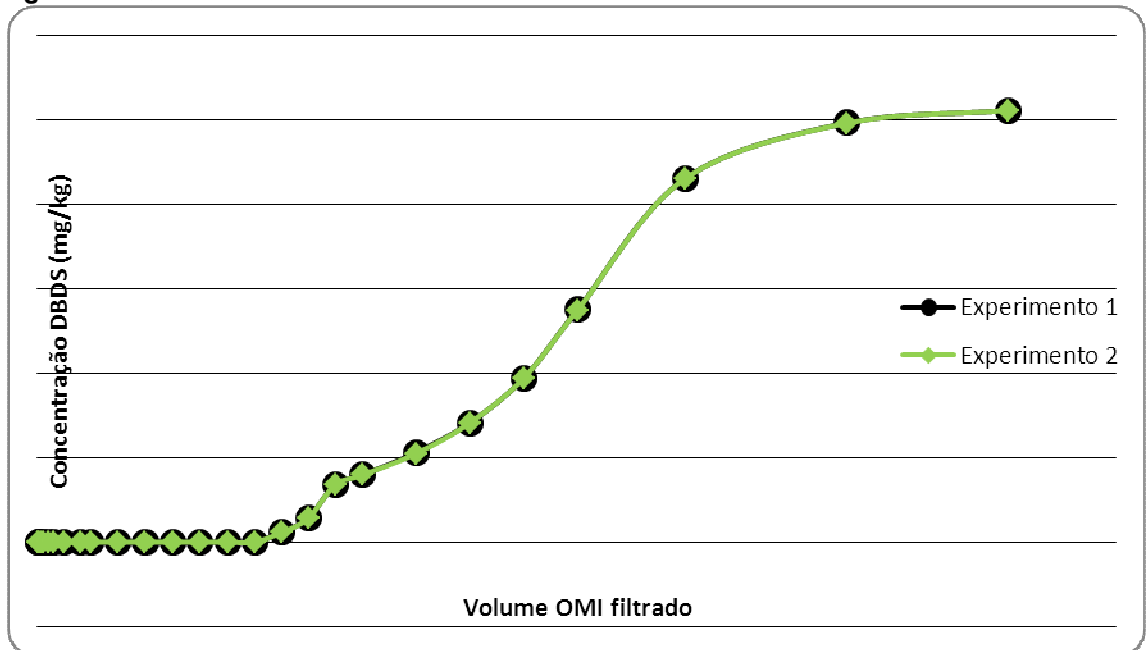
O OMI contaminado com 102,33 mg/Kg de DBDS foi submetido a um processo de filtragem, no qual realizou-se a filtragem a vácuo do OMI contaminado, a temperatura ambiente, utilizando-se 4 gramas do compósito baseado em alumínio (NTC/Al) como agente de remoção do dibenzil di sulfeto do OMI, ensaios estes realizados em duplicata. Os resultados referentes a concentração de DBDS no OMI filtrado, são apresentados na tabela 16 e figura 20.

**Tabela 32. Quantidade de DBDS adsorvida ao entrar em contato adsorvente e OMI**

Experimento 1		Experimento 2		média
Volume filtrado (mL)	Concentração (mg/Kg)	Volume filtrado (mL)	Concentração (mg/Kg)	
10	0,00	10	0,00	0,00
20	0,00	20	0,00	0,00
50	0,00	50	0,00	0,00
100	0,00	100	0,00	0,00
200	0,00	200	0,00	0,00
300	0,00	300	0,00	0,00
500	0,00	500	0,00	0,00
800	0,00	800	0,00	0,00
1000	0,00	1000	0,00	0,00
1500	0,00	1500	0,00	0,00
2000	0,00	2000	0,00	0,00
2500	0,00	2500	0,00	0,00
3000	0,00	3000	0,00	0,00
3500	0,00	3500	0,00	0,00
4000	0,00	4000	0,00	0,00
4500	2,33	4500	2,27	2,30
5000	5,72	5000	5,68	5,70
5500	13,61	5500	13,59	13,60
6000	15,92	6000	15,9	15,88
7000	21,26	7000	21,00	21,23
8000	28,31	8000	28,29	28,30
9000	38,84	9000	38,86	38,85
10000	55,05	10000	55,01	55,03
12000	86,24	12000	86,22	86,23
15000	99,35	15000	99,31	99,33
18000	102,32	18000	102,34	102,33

Fonte: O autor da pesquisa.

**Figura 38. Quantidade de DBDS adsorvida ao entrar em contato adsorvente e OMI**



Fonte: O autor da pesquisa.

De acordo com o observado na figura 20, foi possível observar que o material escolhido efetuou a extração do DBDS. A adsorção do DBDS pelo adsorvente ocorreu quase que de forma instantânea, nota-se que ao filtrar uma quantidade aproximada de 10 mL de OMI, não é encontrada a presença do DBDS neste volume de amostra, indicativo da remoção completa do DBDS para este volume de óleo.

O mesmo comportamento observado para o volume de 10 mL foi observado para o volume de até 4000 mL de OMI filtrado, evidenciando a alta capacidade de adsorção do material. Entretanto, ao se filtrar 4500 mL de OMI, notou-se que o mesmo começou a apresentar DBDS, indicando o início da saturação do adsorvente, tal fato foi confirmado, pois ao se aumentar o volume de OMI filtrado, verifica-se um aumento na concentração do DBDS no OMI filtrado.

Este comportamento, diminuição da quantidade adsorvida, é observado até o volume de 18000 mL de OMI filtrado. Onde o material atinge o seu grau de saturação, observa-se para a concentração de DBDS no OMI filtrado a mesma concentração de DBDS no OMI anteriormente a filtragem, não sendo possível, dessa forma, continuar o processo de adsorção do DBDS.

Estes eventos confirmam a remoção do DBDS do OMI. Esse fenômeno pode ser explicado em partes pelas possíveis interações eletrostáticas estabelecidas entre o adsorvente e o DBDS, pois o adsorvente é formado por nanotubo de carbono e

alumínio, dessa forma formando sítios com caráter catiônico, os quais por sua vez apresentam uma grande afinidade por moléculas aniônicas, o caso do DBDS, justificando assim a remoção do mesmo no óleo mineral isolante, ao se estabelecer interações eletrostáticas entre o adsorvente e o DBDS. Evidenciando a alta eficiência do adsorvente para a remoção do DBDS em óleo mineral isolante. No entanto, maiores estudos são necessários para se estabelecer o real mecanismo de adsorção.

De fato Haque e colaboradores (2010) propuseram que parte das interações responsáveis pela adsorção do alaranjado de metila imerso em solução aquosa em materiais híbridos orgânico-inorgânicos denotados por MOFs MIL-53 e MIL-101, seria de natureza eletrostática, verificando também que a capacidade de adsorção da MOF MIL-101 protonada diminui com o aumento do pH, fato este provavelmente devido à natureza aniônica do corante que diminui sua interação com a MOF com o aumento do pH devido a desprotonação da mesma. O mesmo grupo encontrou resultados similares para adsorção do azul de metileno e alaranjado de metila na MOF-235, confirmando influencia do pH na adsorção dos corantes, eles ressaltam que maiores estudos necessitam ser realizados para se desvendar o real mecanismo de adsorção dos corantes nas MOFs, eles também não descartam o empacotamento  $\pi$ - $\pi$ , como um dos responsáveis pela interação entre MOF e corantes, deixando a questão em aberto (HAQUE et al., 2010). Evidenciando a presença das interações estabelecidas entre adsorvente e adsorbato como fator de grande relevância para a ocorrência de tal fenômeno.

## 6.7 CONCLUSÕES

O Adsorvente foi capaz de efetuar a remoção do DBDS em OMI, até um volume de filtrado de 4000 mL. Após isso, se deu início a saturação do adsorvente, ao se verificar a presença de DBDS em amostras de OMI filtrado.

Acredita-se que parte do sucesso da remoção do DBDS pelo adsorvente deva-se as interações eletrostáticas estabelecidas entre o DBDS e o adsorvente.



## 7 CONCLUSÕES GERAIS

O método de avaliação da presença de enxofre corrosivo em OMI sofreu uma modificação para uma temperatura de 150 °C, por 48 horas, resultando na detecção da presença de enxofre corrosivo em OMI, até então não detectado pelo método anterior.

O GC/MS é uma técnica conveniente para realizar a especificação de compostos de enxofre em OMI, os estudos demonstraram a presença de 13 compostos orgânicos de enxofre no óleo mineral Nynas 10 GBA e 9 compostos orgânicos de enxofre no óleo mineral Petrobras AV-58.

O método analítico desenvolvido para a determinação de DBDS em OMI mostra-se apropriado tanto para extração como para a determinação de DBDS em OMI.

O adição de passivador anula o efeito da presença do DBDS, porém, somente por um período limitado de tempo. Resultando na não eficiência do passivador, em virtude de que por longos tempos o mesmo é consumido.

O adsorvente foi capaz de efetuar a remoção total do DBDS até 4000 mL de óleo contaminado, após esse volume deu-se início a saturação do adsorvente.

Acredita-se que a remoção do DBDS pelo adsorvente deva-se a interações eletrostáticas estabelecidas pelo adsorvente e DBDS.

## 8 PERSPECTIVAS

Caracterizar o adsorvente após a filtração do OMI contaminado com DBDS, avaliando-se a cristalinidade do material através da difração de raios-X de pó. Elucidar os modos vibracionais das amostras obtidas e observar as condições morfológicas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

Avaliar a estabilidade térmica e dinâmica de decomposição do adsorvente, após filtração do OMI contaminado com DBDS, via análise termogravimétrica e análise térmica diferencial.

Avaliar a influência da temperatura sobre a quantidade de DBDS removida do OMI. Avaliar a reutilização do adsorvente como agente de remoção do DBDS em OMI.

Comparar os resultados obtidos com outros adsorventes: como zeólitas, sílica, polímeros de coordenação.

## REFERÊNCIAS

AGO, H.; NAKAMURA K.; IMAMURA, S.; TSUJI, M. Growth of double-wall carbon nanotubes with diameter-controlled iron oxide nanoparticles supported on MgO. **Chemical Physics Letters**, v. 391, n. 4/6, p. 308-313, June 21, 2004.

AJAYAN, P. M.; COLLIEX C.; LAMBERT, J. M.; BERNIER, P.; BARBEDETTE, L.; TENCE, M.; STEPHAN, O.. Growth of Manganese Filled Carbon Nanofibers in the Vapor-Phase. **Physical Review Letters**, v. 72, n. 11, p. 1722-1725, Mar 14, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D 1275-94: Standard Test Method for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating Oils**, 1994.

\_\_\_\_\_. **D 2140-91: Standard test method for carbon-type composition of insulating oils o petroleum origin**, 1991.

AGÊNCIA NATURAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS (ANP). Especificações dos óleos minerais isolantes tipo A e B de origem nacional ou importada comercializados em todo o território nacional consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 4/2005. Resolução nº 25 de 9 de setembro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 10 de setembro de 2005. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2005/setembro/ranp%2025%20-%202005.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2005/setembro/ranp%2025%20-%202005.xml). Acesso em: 15.01.2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução RE nº 899 de 29 de maio de 2003. **Diário Oficial da União**, Brasília, 06 de junho de 2003. Disponível em: [http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899\\_03re.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm). Acesso em: 23.01.2012.

AQUINO NETO, F. R. de; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

AREPALLI, S.; NIKOLAEV, P.; GORELIK, O.; HADJIEV., V.G.; HOLMES, W.; FILES, B.; YOWELL, L.. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality. **Carbon**, v. 42, n. 8/9, p.1783-1791. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10505 – Óleo mineral isolante: Determinação de enxofre corrosivo**, Rio de Janeiro, 1988.

BACHTOLD A.; HADLEY P.; NAKANISHI T.; DEKKER C. Logic circuits with carbon nanotube transistors. **Science**, v. 294, n. 5545, p. 1317-1320, 09.11.2001.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP: Ed. da Unicamp, 2001.

BENITO, A. M.; MANIETTE Y.; MUNOZ, E.; MARTINEZ, M. T. Carbon nanotubes production by catalytic pyrolysis of benzene. **Carbon**, v.36, n.5/6, p.681-683. Jan. 1998.

BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; DE VRIES, M. S.; GORMAN, G.; SABÓIA, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-Catalyzed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605 - 607, Jun 17, 1993.

CIOLA, Remolo. **Fundamentos da Cromatografia a Gás**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1985.

CHE, G.; LAKSHMI, B. B.; FISHER, E. R.; MARTIN, C. R. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. **Nature**, n. 393, p. 346-349, May 1998.

CHEN, P.; ZHANG H. B.; LIN, G.-D.; HONG, Q.; TSAI, K. R. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> or CO on a Ni-MgO catalyst. **Carbon**, v. 35, n. 10/11, p. 1495-1501, 1997.

CHENG, H. M.; LI F.; SU, G.; PAN, H. Y.; HE, L. L.; DRESSELHAUS, M. S.; SUN, X. Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by the catalytic pyrolysis of hydrocarbons. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 25, p. 3282-3284, June 22, 1998.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Quality of measurements in analytical chemistry study of case: cadmium determination by flame atomic absorption spectrophotometry. **Quim. Nova**, v. 24, n. 3, p. 374-380, May/June, 2001. Também disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n3/a14v24n3.pdf>.

CLARK, F.M.; RAAB, E.L. **The Detection of Corrosive Sulfur Compounds in Mineral Transformer Oil**. ASTM Publication, Presented at the Society Meeting, 21-25:201-1210, 1948.

CUSTÓDIO, R.; DE ANDRADE, J. C.; AUGUSTO, F. O ajuste de funções matemáticas a dados experimentais. **Quim. Nova**, v. 20, n. 2, p. 219 - 225, Mar./Apr. 1997. Também disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n2/4938.pdf>.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. et al. Cromatografia: Um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, n. 7, Maio 1998. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc07/actual.pdf>>. Acesso em: 02 de setembro de 2006.

DENISE, D. D.; INNOCENTINI, A. P. ; CHIERICE, G. O. . Avaliação da seletividade de uma nova coluna capilar em cromatografia gasosa – teste grupo e índice de retenção, **Analytica**, p. 17, 2005.

DILLON. A. C.; JONES, K. M.; BEKKENDAHL, T. A.; KIANG, C. H.; BETHUNE, D. S.; HEBEN, M. J. **Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes**. **Nature**, n. 386, p. 377-379, May 1997.

DRESSELHAUS M. S.; WILLIAMS K. A.; et al. Hydrogen adsorption in carbon materials. **MRS Bulletin**, v. 24, n. 11, p. 45-50. Nov, 1999.

EBBESEN, T. W. Carbon Nanotubes. **Annual Review of Materials Science**, v. 24, p.235-264. Aug. 1994.

EBBESEN, T. W.; AJAYAN, E P. M. **Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes**. *Nature*, v. 358, n. 6383, p. 220-222, Jul 16, 1992.

ENDO, M.; TAKEUCHI, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI, M.; KROTO H. W. The Production and Structure of Pyrolytic Carbon Nanotubes (Pcnts). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 54, n. 12, p. 1841-1848, Dec. 1993.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração Líquido-Líquido em Sistemas de Fluxo. **Quim. Nova**, v. 21, n. 1, p. 60-68, Jan./ Feb. 1998.

GAN, B.; AHN J.; ZHANG, Q.; YOON, S. F.; RUSLI, R.; HUANG, Q-F; YANG, H.; YU, M-B; LI, W-Z. Branching carbon nanotubes deposited in HFCVD system. **Diamond and Related Materials**, v. 9, n. 3/6, p.897-900, Apr./May, 2000.

GAYLORD CHEMICAL CORPORATION: **Technical bulletin reaction solvent dimethyl sulfoxide (DMSO)**, 2001. 5 p.

GUO, T.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T; SMALLEY, R. E. Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization. **Chemical Physics Letters**, v. 243, n. 1/2, p. 49-54, Sept. 8, 1995.

HAQUE, E.; LEE, J. E.; JANG, I. T.; HWANG, Y. K.; CHANG, J.-S.; JEGAL, J.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. **Journal of hazardous materials**, v. 181, n. 1-3, p. 535-542. Sept. 2010.

HEILLMANN, J.; BOULYGA, S. F.; HEUMANN, K. G.; Accurate determination of sulfur in gasoline and related fuel samples using isotope dilution ICP-MS with direct sample injection and microwave assisted digestion. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 380, n. 2, p.190-197, 2004.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56 - 58, Nov 7, 1991.

IJIMA, S.; TOCHINARI, T.; YOSHINORI, A. **Pentagons, Heptagons and Negative Curvature in Graphite Microtubule Growth**. *Nature*, v.356, n. 6372, p. 776-778. Apr 30, 1992.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION (ICH). **validation of analytical procedures: methodology**, Q2B (CPMP/CPICH/281/95),1995.

INTERNATIONAL ELECTROCHEMICAL COMMISSION. **IEC 60666 draft - Determination of benzotriazole (BTA) by high performance liquid chromatography (HPLC)**, 2000.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003.

IVANOV, V.; NAGY, J. B.; LAMBIN, P. H.; LUCAS, A.; ZHANG, XB; ZHANG, XF; BERNAETS, D.; VAN TELEDOO, G.; AMELINCKX, S.; VAN LANDUYT, J. The Study of Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Method. **Chemical Physics Letters**, v. 223, n. 4, p. 329-335. Jun 24, 1994.

JOURNET, C.; MASER, W. K.; BERNIER, P.; LOISEAU, A.; DE LA CHAPELLE, M. LAMY; LEFRANT, S.; DENIARD, P.; LEE, R.; FISCHER, J. E. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. **Nature**, v. 388, n. 6644, Aug 21, p.756-758. 1997.

KARSAI, K.; KERENYI, D.; KISS, L. **Large power transformer**. New York: Elsevier Company, 1987.

KIANG C. H.; GODDARD III W. A.; BEYERS R.; SALEM J.R.; BETHUNE D.S., J. Catalytic Synthesis of Single-Layer Carbon Nanotubes with a Wide Range of Diameters. **Phys. Chem.**, v. 98, p. 6612-6618, 1994.

KRÄTSCHMER, W.; LAMB, L. D.; FOSTIROPOULOS, K; HUFFMAN, D. R., et al. Solid C-60 - a New Form of Carbon. **Nature**, v. 347, n. 6291, p.354-358, Sep 27, 1990.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C-60 - Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163. Nov. 1985.

LAMARI, M. et al. **Thermal effects in dynamic storage of hydrogen by adsorption**. Aiche Journal, v.46, n.3, Mar, p.632-646. 2000.

LAMBERT, J. M.; AJAYAN, P. M., BERNIER, P.. Synthesis of Single and Multishell Carbon Nanotubes. **Synthetic Metals**, v.70, n.1/3, p.1475-1476. Mar 15, 1995.

LEE, C. J.; KIM, D. W.; LEE T. J.; CHOI, Y.C.; PARK, Y. S.; LEE, Y. H.; CHOI, W. B.; LEE, N. S.; PARK, G.-S.; KIM, J. M. Synthesis of aligned carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition. **Chemical Physics Letters**, v. 312, n. 5/6, p.461-468, Oct 29, 1999.

LEWAND, L. R. **Chemist Perspective: Corrosive sulfur in transformer system**. [s.l.]: Doble Engineering Company. 2003.

LEWAND, L. R.; PAUL, J. G. **Update on the corrosive sulfur issue in oil-filled electrical equipment**. Doble Engineering Company – 73<sup>rd</sup> Annual International Doble Client Conference, p. 3, 2006

LI, S., JIANG, F., FAN, G., WANG, L. XIONG, C.; MO, H. Study of the Blue Luminescence in Unintentional Doped GaN Films Grown by MOCVD. **Journal of Luminescence**, v. 106, n. 3/4, p. 219 - 223, 2004

- LI, Y. L.; YU, Y. D.; LIANG, Y.. A Novel method for synthesis of carbon nanotubes: Low temperature solid pyrolysis. **Journal of Materials Research**, v. 12, n. 7, p.1678-1680, July 1997.
- LI, D. C.; DAI L. M., HUANG, S.; MAU, A. W. H.; WANG, Z. Structure and growth of aligned carbon nanotube films by pyrolysis. **Chemical Physics Letters**, v. 316, n. 5-6, p. 349-355, Jan 21, 2000.
- LIN X.; WANG X. K.; CHANG, R. P. H.; KETTERSON, J. B. Large-Scale Synthesis of Single-Shell Carbon Nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 2, p.181-183. Jan 10, 1994.
- LIPSTEIN, R. A.; SHAKNOVISH, M. I. **Transformer oil**. 2. ed. Jerusalem, Israel: [s.n.], 1970.
- LIU, B. C.; LYU S. C.; JUNG, S. L.; KANG, H. K.; YANG, C.-W.; PARK, J. W.; PARK, C. Y.; LEE, C. J. Single-walled carbon nanotubes produced by catalytic chemical vapor deposition of acetylene over Fe-Mo/MgO catalyst. **Chemical Physics Letters**, v. 383, n. 1/2, p.104-108, Jan 1, 2004. Também disponível em: [http://cnnc.skku.ac.kr/upload/CJLee20\(CPL\).pdf](http://cnnc.skku.ac.kr/upload/CJLee20(CPL).pdf).
- LIU, C.; FAN, Y. Y.; LIU, M.; CHENG, H. M.; DRESSELHAUS, M. S. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. **Science**, v. 286, n. 5442, p.1127-1129, Nov 5, 1999.
- LOISEAU, A; PASCARD, H. Synthesis of long carbon nanotubes filled with Se, S, Sb and Ge by the arc method. **Chemical Physics Letters**, v. 256, n. 3, p. 246-252. Jun 28, 1996.
- MADDOX, M. W., GUBBINS K. E. Molecular Simulation of Fluid Adsorption in Buckytubes. **Langmuir**, v 11, n. 10, p.3988-3996, Oct, 1995.
- MADDOX, M. W.; SOWERS S. L.; GUBBINS, K. E.. Molecular simulation of binary mixture adsorption in buckytubes and MCM-41. **Adsorption: Journal of the International Adsorption Society**, v. 2, n. 1, p. 23-32. 1996.
- MASER, W. K., BERNIER P.; LAMBERT, J. M.; STEPHAN, O.; AJAYAN, P. M.; COLLIEX, C.; BROTONS, V.; PLANEIX, J. M.; COQ, B.; MOLINIÉ, P.; LEFRANT, S. Elaboration and characterization of various carbon nanostructures. **Synthetic Metals**, v. 81, n. 2/3, p. 243-250, Aug 15, 1996.
- MAURON, P.; EMMENEGGER C.; SUDAN, P.; WENGER, P.; RENTSCH, S.; ZÜTTEL, A. Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO. **Diamond and Related Materials**, v. 12, n. 3/7, p.780-785, Mar./July 2003.
- MOMMER, N.; HIRSCHER, M.; CUEVAS, F.; KRONMÜLLER, H. Influence of the microstructure on the desorption kinetics of single- and multiphase LaNiFe alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 266, n. 1/2, p.255-259, Feb 20, 1998.

MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. 4<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons, New York, 1996.

MORAIS, R. M. N. de. **Estudo do envelhecimento térmico do papel isolante elétrico**. 1990. 152 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1990.

MYERS, S. D.; KELLY, J. J.; PARRISH, R. H. **A Guide to transformer maintenance**. Ohio: Akron. 1981.

NOVA TRANS E TSN. **Enxofre Corrosivo em óleos minerais isolantes: Uma investigação das causas do comportamento corrosivo de óleos**. Rio de Janeiro/Junho de 2006.

NYNÄS NAPHTHENICS AB. **Transformer oil handbook**. 1 ed., Sweden: Linderoths in Vingåker, 2004.

PICELI, P. C. **Quantificação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no ar de ambientes ocupacionais**. 2005. 132 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

QIN, L. C. CVD - Synthesis of carbon nanotubes. **Journal of Materials Science Letters**, v. 16, n. 6, p.457-459. Mar 15, 1997.

QIN, L. C., IJIMA S.. Fibrilliform growth of carbon nanotubes. **Materials Letters**, v. 30, n. 4, p.311-314. Mar, 1997.

REIS, M. A. L.; SARAIVA A. F.; VIEIRA M, F, G.; DEL NERO J. Study of Ink Paper Sensor Based on Aluminum/Carbon Nanotubes Agglomerated Nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. 2012.

RIBANI M.; BOTTOLI C.B.G.; COLLINS C.H.; JARDIM I.C.S.F.; MELO L.F.C. Validação de Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, set./out. 2004.

RINZLER, A. G.; HAFNER, J. H.; NIKOLAEV, P.; NORDLANDER, P.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E.; LOU, L.; KIM, S. G.; TOMANEK, D. Unraveling Nanotubes - Field-Emission from an Atomic Wire. **Science**, v. 269, n. 5230, p.1550-1553, Sep 15, 1995.

RINZLER, A. G.; LIU, J.; DAI, H.; NIKOLAEV, P.; HUFFMAN, C. B.; RODRIGUEZ-MACÍAS, F. J.; BOUL, P. J.; LU, A. H.; HEYMANN, D.; COLBERT, D. T.; LEE, R. S.; FISCHER, J. E.; RAO, A. M.; EKLUND, P.C.; SMALLEY, R.E. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 67, n. 1, p.29-37, Jul 1998.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption e Adsorption Processes**. New York: John Wiley e Sons, 1984.



SAITO, Y.; KAWABATA, K.; OKUDA, M. Single-Layered Carbon Nanotubes Synthesized by Catalytic Assistance of Rare-Earths in a Carbon-Arc. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 43, p.16076-1607, Oct 26, 1995.

SCATIGGIO, F. Enxofre Corrosivo em óleo de Transformadores e Reatores. **Terna. Reunião da Associação Brasileira da Indústria Elétrica Eletrônica**. São Paulo: ABINEE, 2005.

SCATIGGIO, F.; TUMIATTI, V.; MAINA, R.; KAPILA, S.; TUMIATTI, M. **DBDS in mineral insulating**. Rio de Janeiro, 2006.

SERAPHIN, S.; ZHOU, D.. Single-Walled Carbon Nanotubes Produced at High-Yield by Mixed Catalysts. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 16, p.2087-2089. Apr. 18, 1994.

SHAPIRO S. S. **How to test normality and other distributional assumptions**. 3<sup>rd</sup> ed. Milwaukee: American Society for Quality Control, 1990, v. 3.

SIEMENS. **Corrosive sulphur: its origin detection and prevention**. In: CORROSIVE SULPHUR WORKSHOP AT ABINEE. São Paulo: ABINEE, 2005.

SILVA, Marco Antonio Batista. **Sistema de Classificação Fuzzy para Áreas Contaminadas**. 2005. 221 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SKOOG, D. A.; ROLE, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Principles of instrumental analyses**. 5<sup>th</sup>. ed. Flórida: Saunders College, 1998.

SUBRAMONEY, S.; RUOFF, R. S.; LORENTS, D. C.; MALHOTRA, R. Radial Single-Layer Nanotubes. **Nature**, v. 366, n. 6456, p.637-637, Dec 16, 1993.

TANG, S.; ZHONG, Z.; XIONG, Z.; SUN, L.; LIU, L.; LIU, J.; SHEN, Z. X.; TAN, K. L. **Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> over Mo/Co/MgO catalysts**. **Chemical Physics Letters**, v. 350, n. 1/2, p.19-26, Dec 14, 2001.

TERRONES, M.; GROBERT, N.; OLIVARES, J.; ZHANG, J. P.; TERRONES, H.; KORDATOS, K.; HSU, W. K.; HARE, J. P.; TOWNSEND, P. D.; PRASSIDES, K.; CHEETHAM, A. K.; KROTO, H. W. ; WALTON, D. R. M. Controlled production of aligned-nanotube bundles. **Nature**, v. 388, n. 6637, p. 52-55, Jul 3, 1997.

THESS, A.; LEE, R., NIKOLAIEV, P.; DAI, H.; PETIT, P.; ROBERT, J.; CHUNRUI, X.; LEE, Y. H.; KIM, S. G.; RINZLER, A. G.; COLBERT, D. T.; SCUSERIA, G. E.; TOMÁNEK, D.; FISCHER, J. E.; SMALLEY, R. E. **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes**. *Science*, v. 273, n. 5274, p.483-487, Jul 26, 1996.

THOMAS, José Eduardo (Org.). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TIBBETTS G. **Proceedings of the 10th Canadian Hydrogen Conference**, Quebec, 28–31 May, Canadian Hydrogen Association, 2000.

TSAI, S. H.; CHAO, C. W.; LEE, C. L.; SHIH, H. C. Bias-enhanced nucleation and growth of the aligned carbon nanotubes with open ends under microwave plasma synthesis. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 23, p. 3462-3464, Jun 7, 1999.

VARIAN CHROMATOGRAPHY SYSTEMS. **Saturn 2200 GC-MS/MS – Advanced MS Technics**, Varian Associates, Inc., USA, 2003.

WANDERLEY, A.; **Relato de falha em transformador e análise de causas**. Toshiba, 2005. 9 p.

WILSON, A. C. M. **Insulating liquids: their uses manufacture and properties**. London: Peter Peregrinus Ltd., 1980, 221p.

YE, Y.; AHN, C. C., et al. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single -walled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 16, Apr. 19, p. 2307-2309. 1999.

YOON, Y. J.; BAIK, E. H. K. Catalytic growth mechanism of carbon nanofibers through chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v. 10, n. 3/7, p. 1214-1217. Mar/July, 2001.

YUDASAKA, M.; KOMATSU, T.; ICHIHASHI, T.; IJIMA, S. Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal. **Chemical Physics Letters**, v. 278, n. 1/3, p.102-106. Oct 24, 1997.

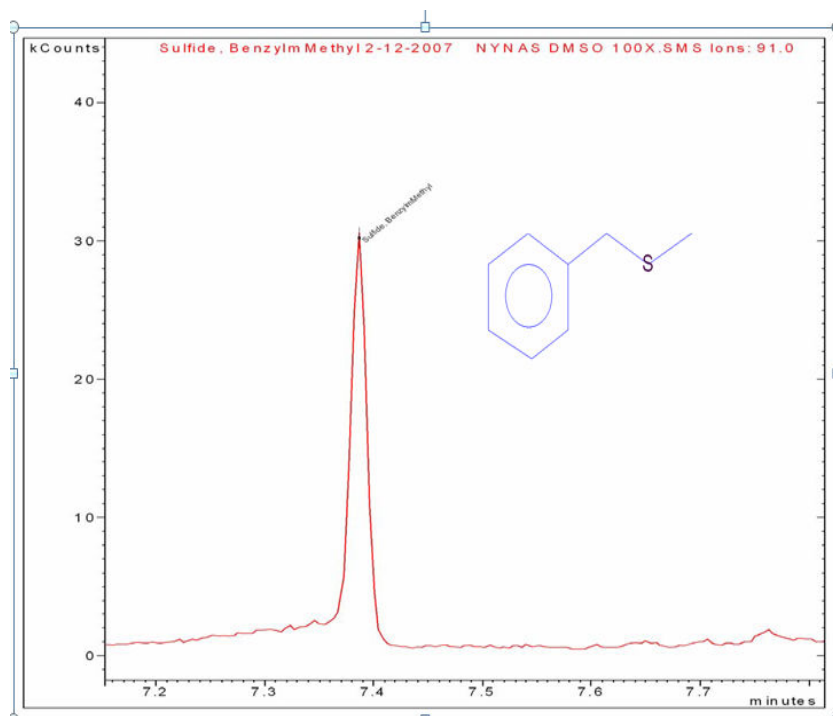
ZHANG, Q.; YOON, S. F.; AHN, J.; GAN, B.; RUSLI; YU, M.-B. Carbon films with high density nanotubes produced using microwave plasma assisted CVD. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, n. 7, p.1179-1183, July 2000.

ZHAO, X.; OHKOHCHI, M.; WANG, M.; IJIMA, S.; ICHIHASHI, T.; ANDO, Y. Preparation of high-grade carbon nanotubes by hydrogen arc discharge. **Carbon**, v.35, n.6, p.775-781. 1997.

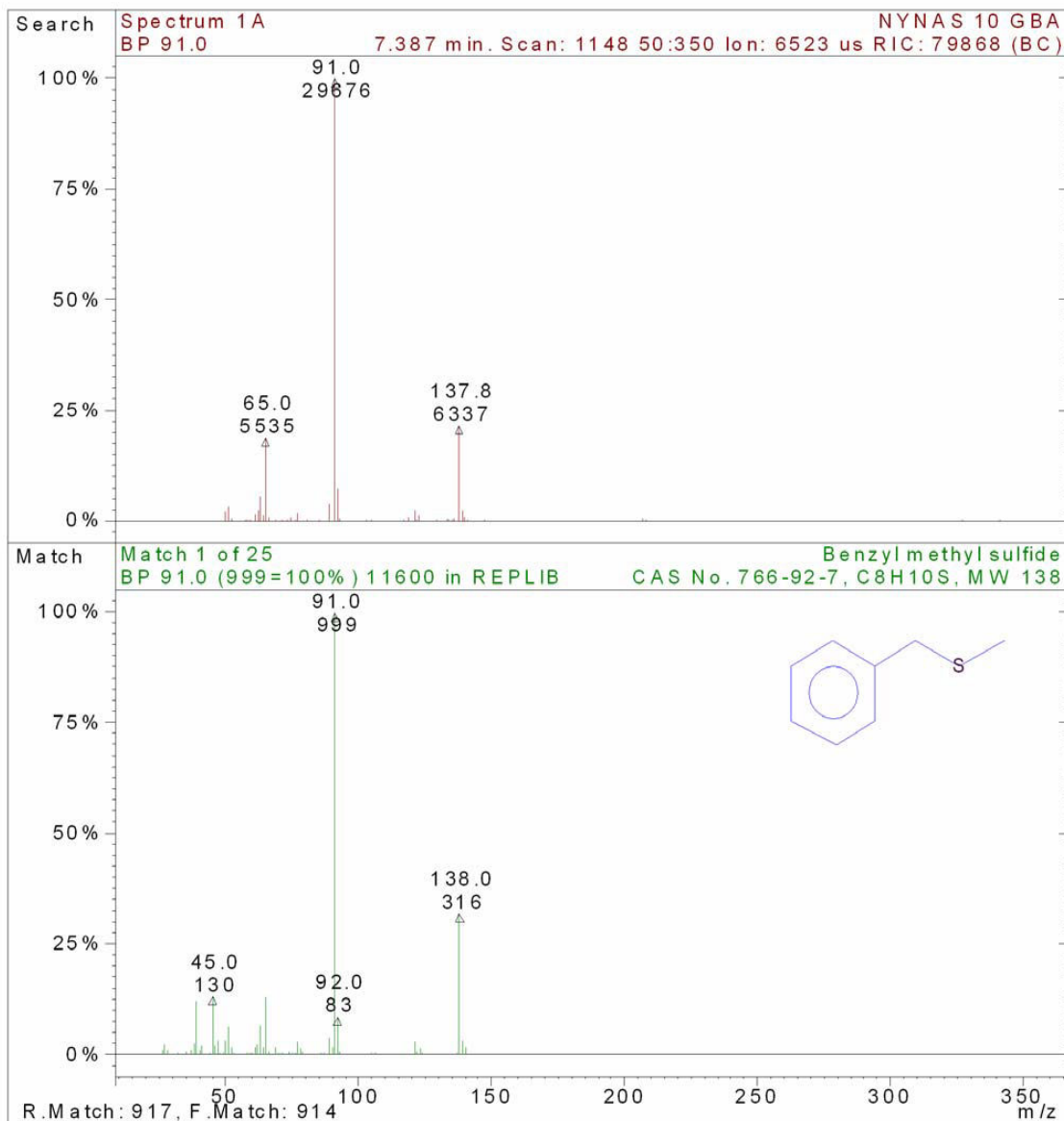
## **ANEXOS**

## ANEXO A: CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DOS COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS ENCONTRADOS NO ÓLEO NYNAS 10 GBA

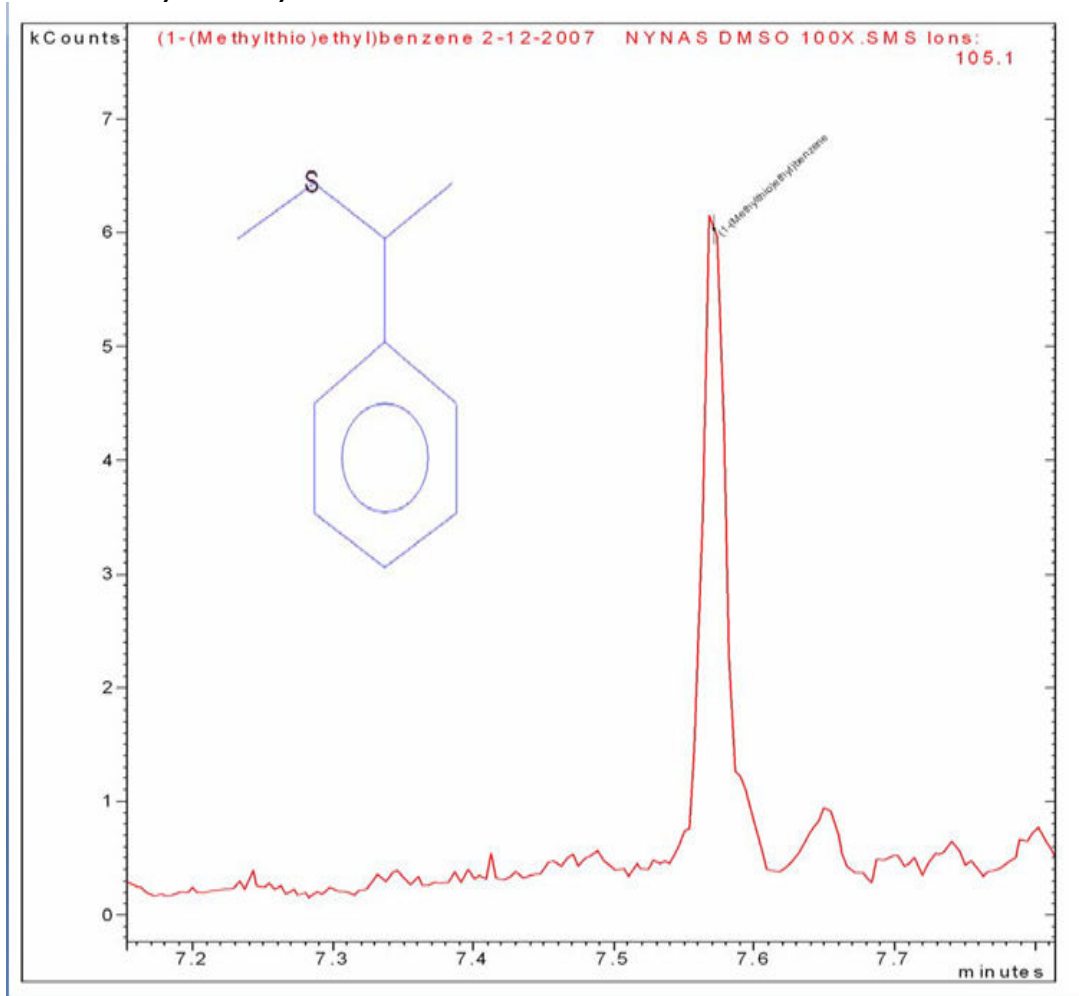
### CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: BENZYL METHYL SULFIDE

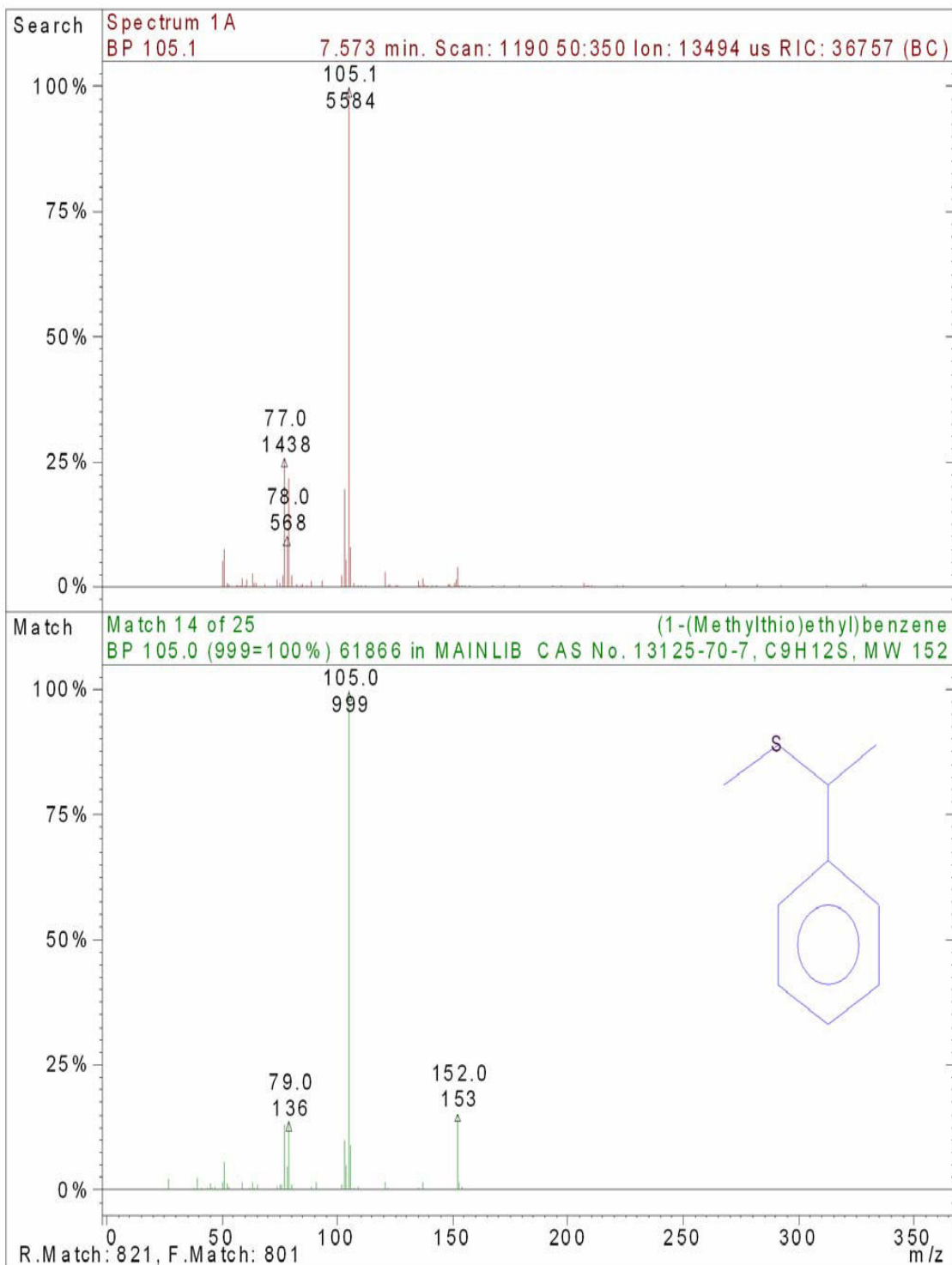


## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DO COMPOSTO: 1-(Methylthio)ethyl) benzene

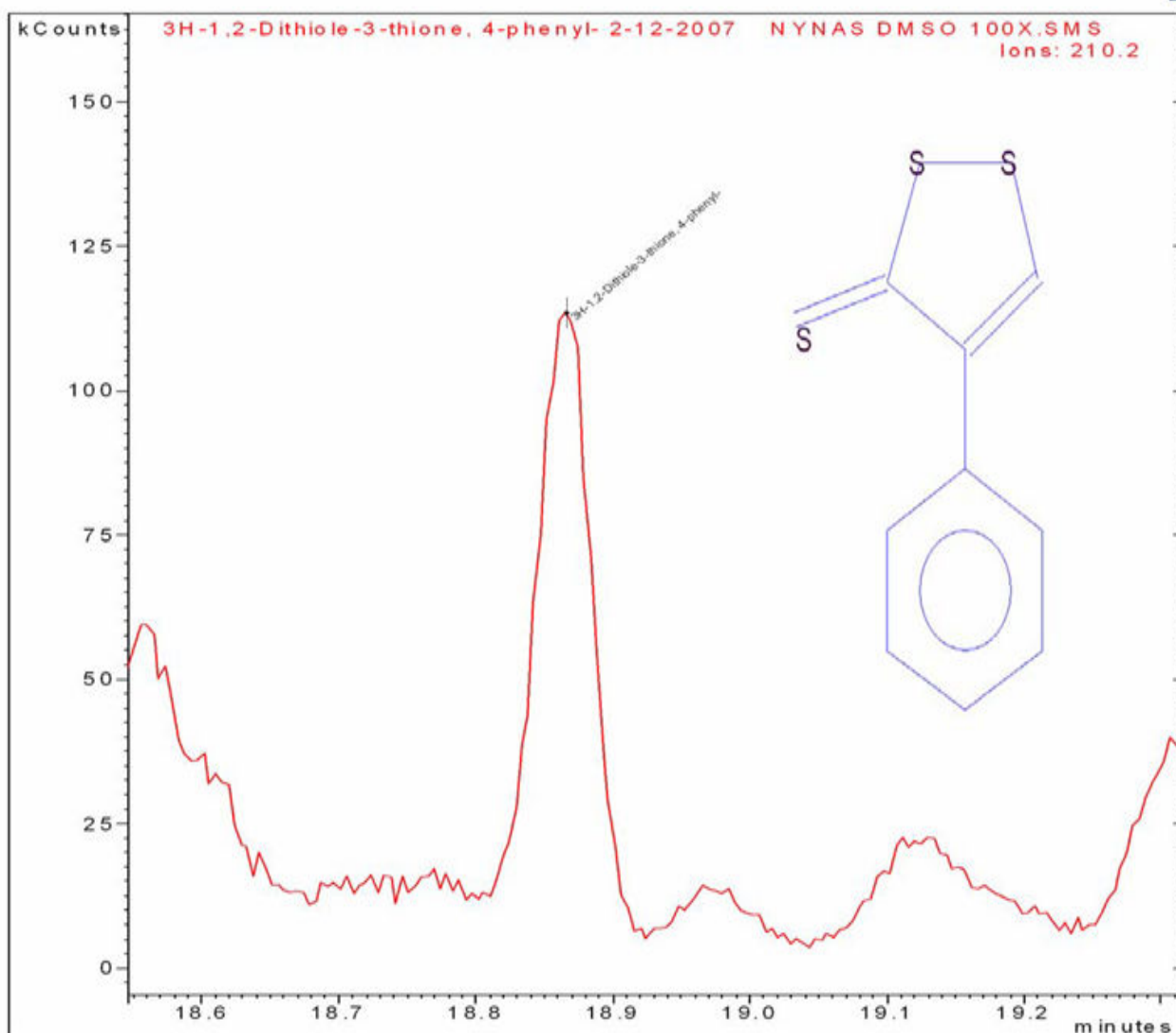


**CROMATOGRAMA E FRAGMENTOGRAMA DO COMPOSTO: (1-(METHYLTHIO)ETHYL)BENZENE**

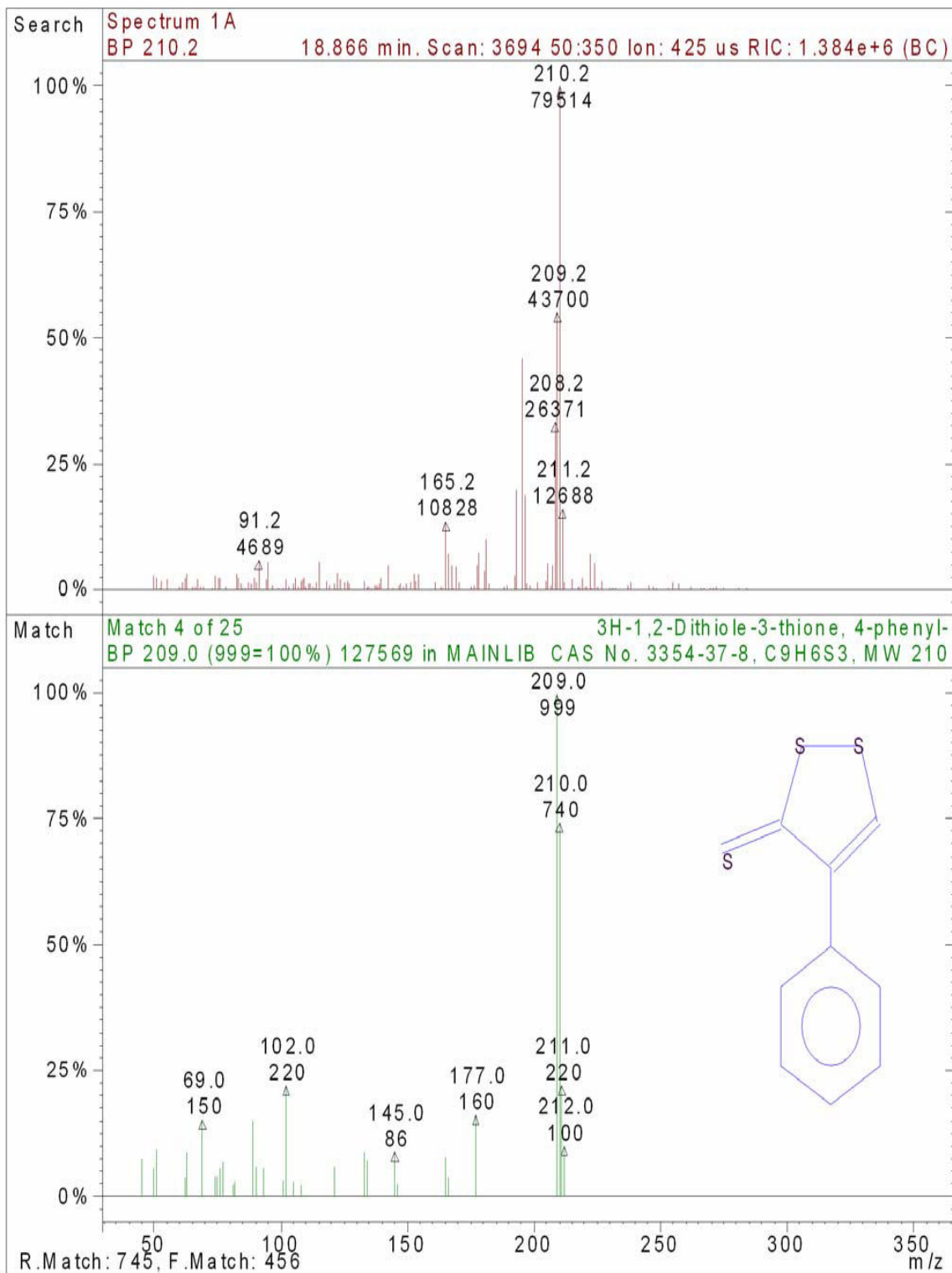




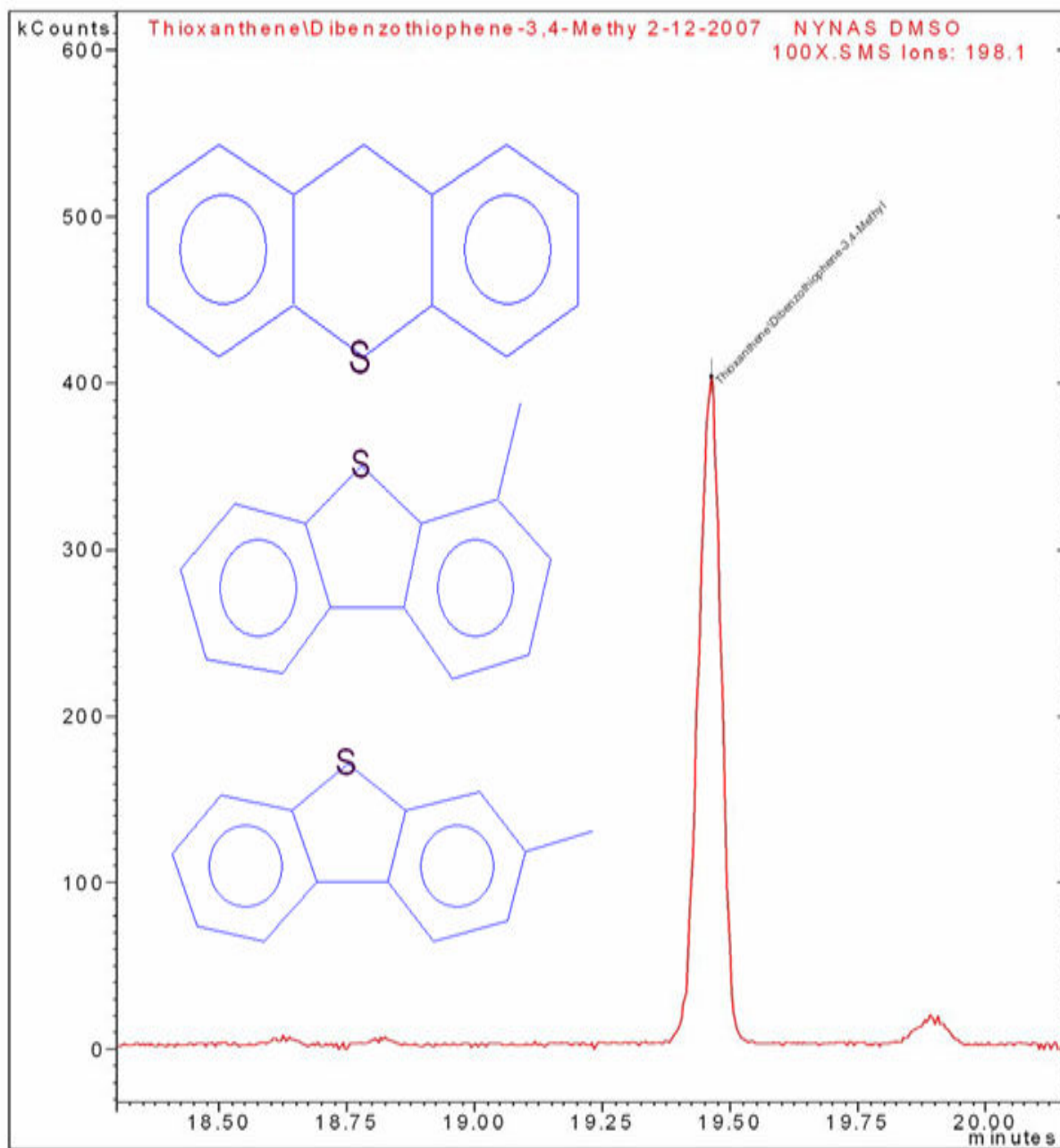
## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: 3H-1,2-DITHIOLE-3-THIONE, 4-PHENYL

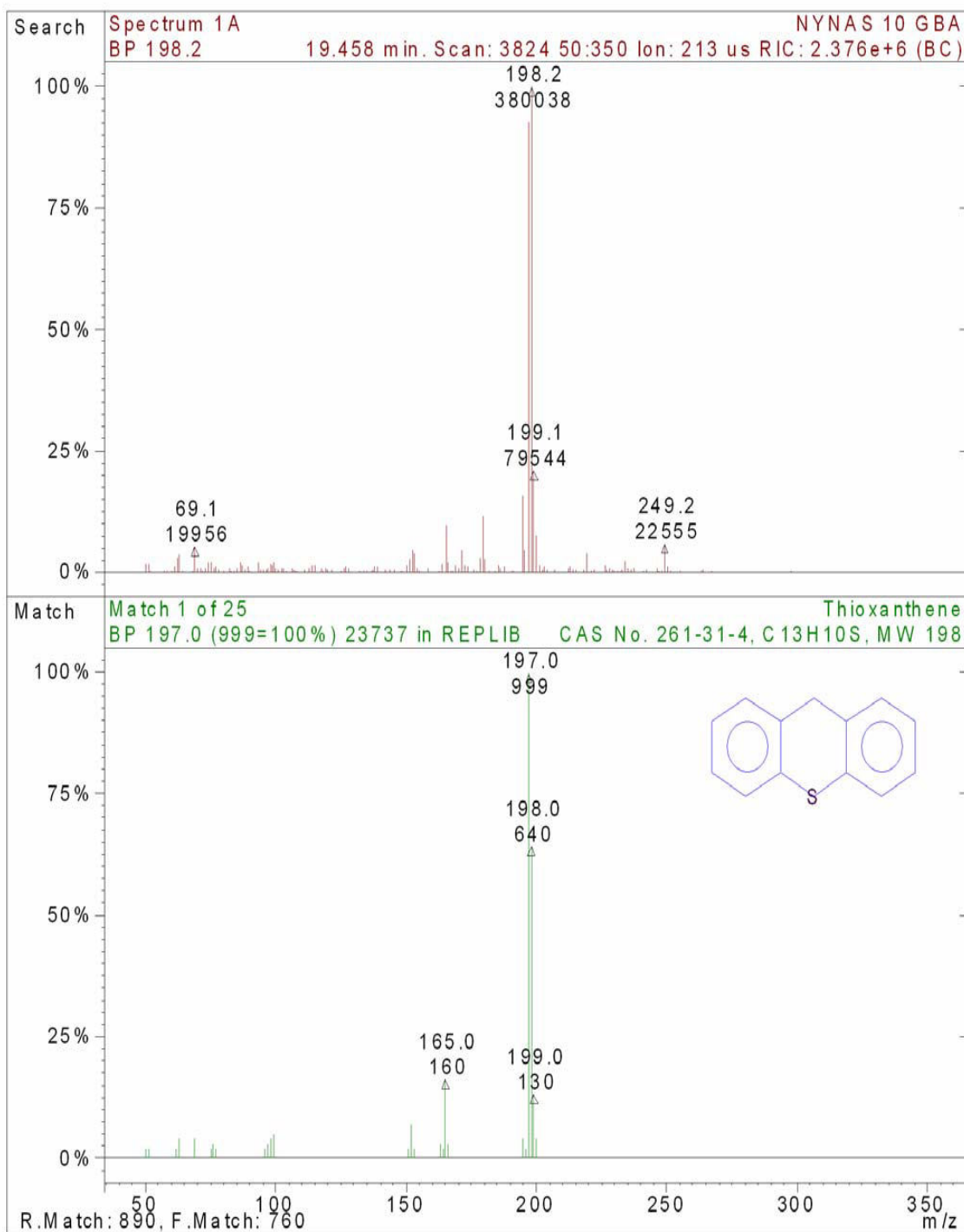


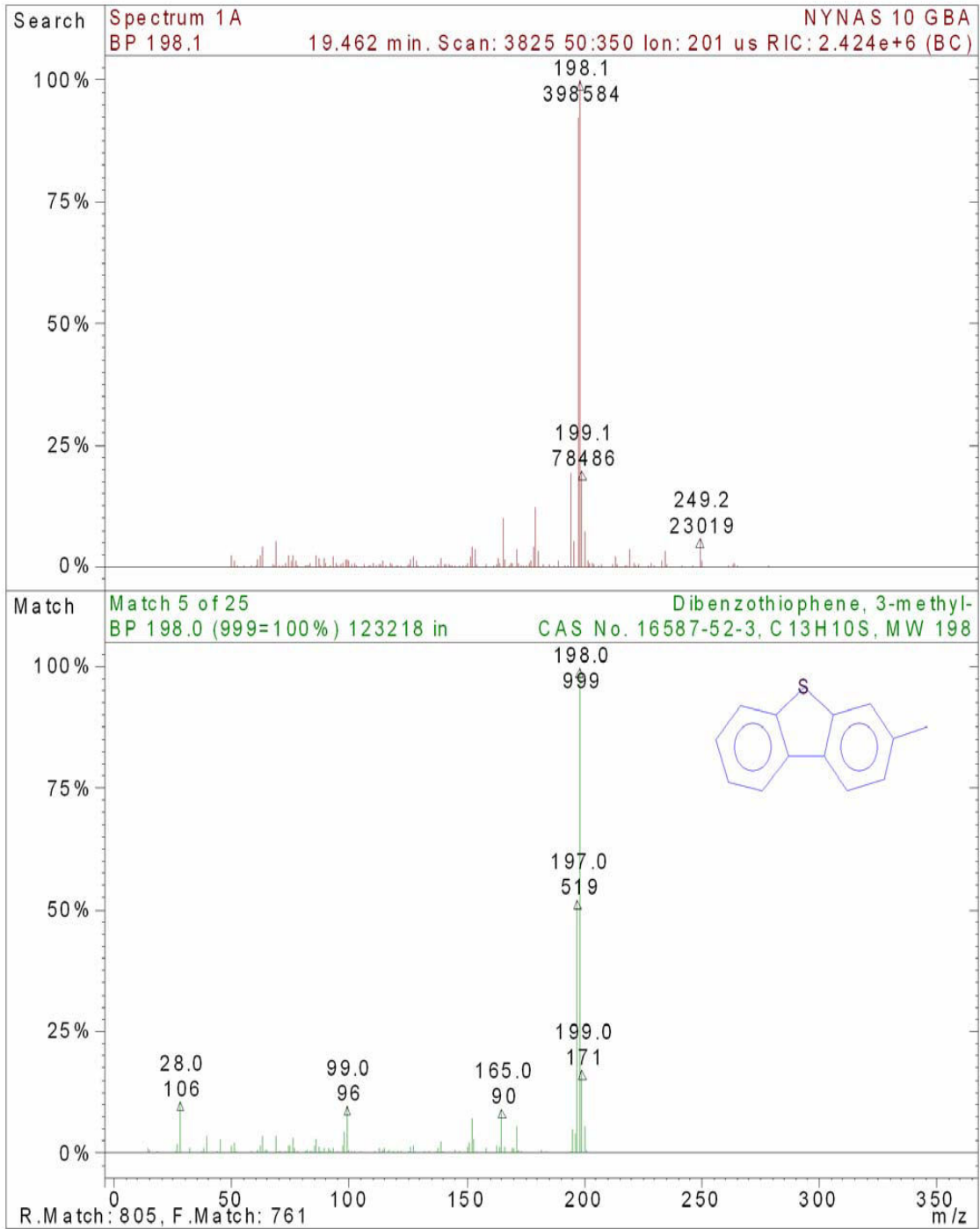


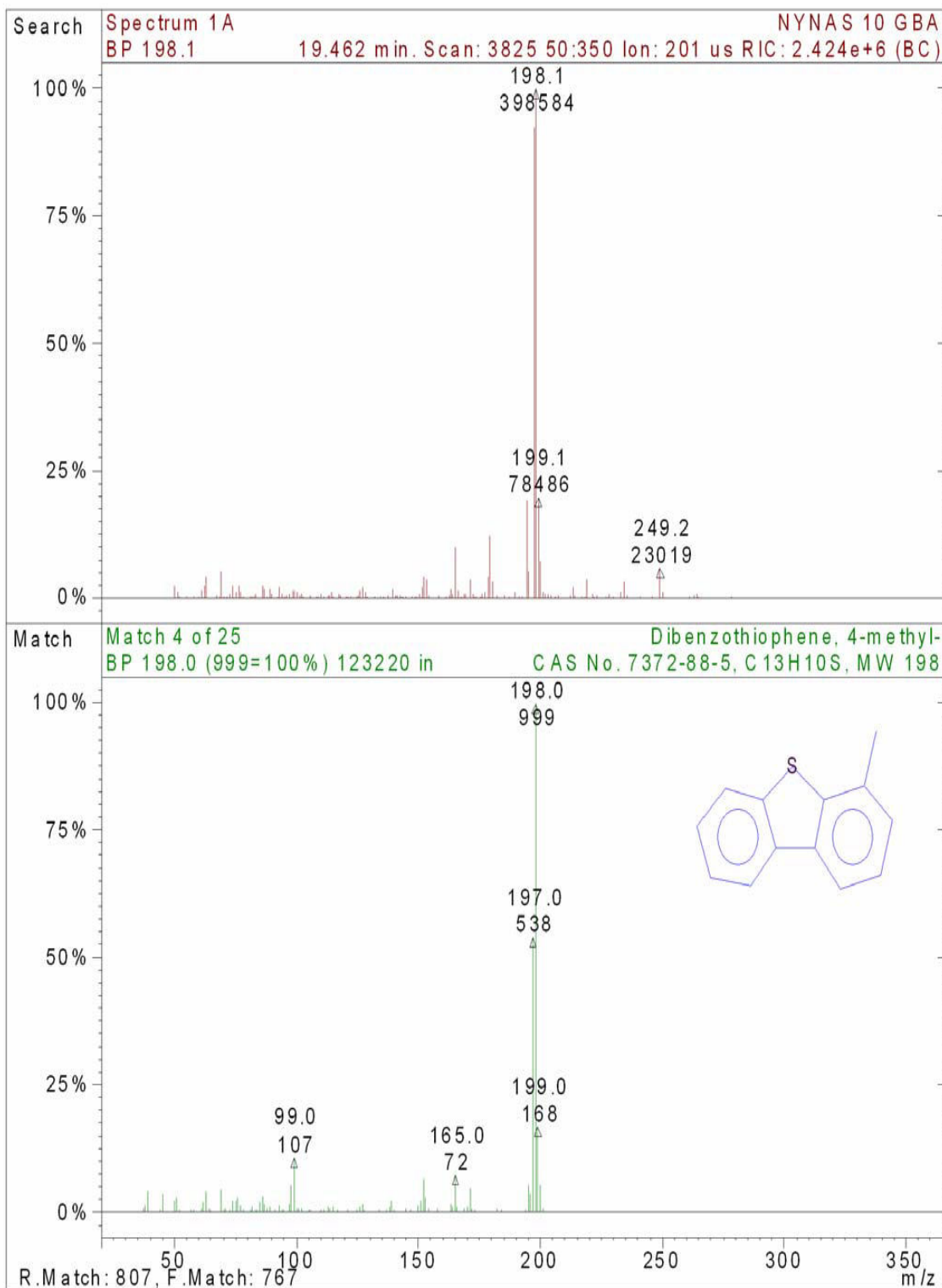


**CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO:  
THIOXANTHENE/ DIBENZOTHIOPHENE, 3-METHYL-/ DIBENZOTHIOPHENE, 4-METHYL**

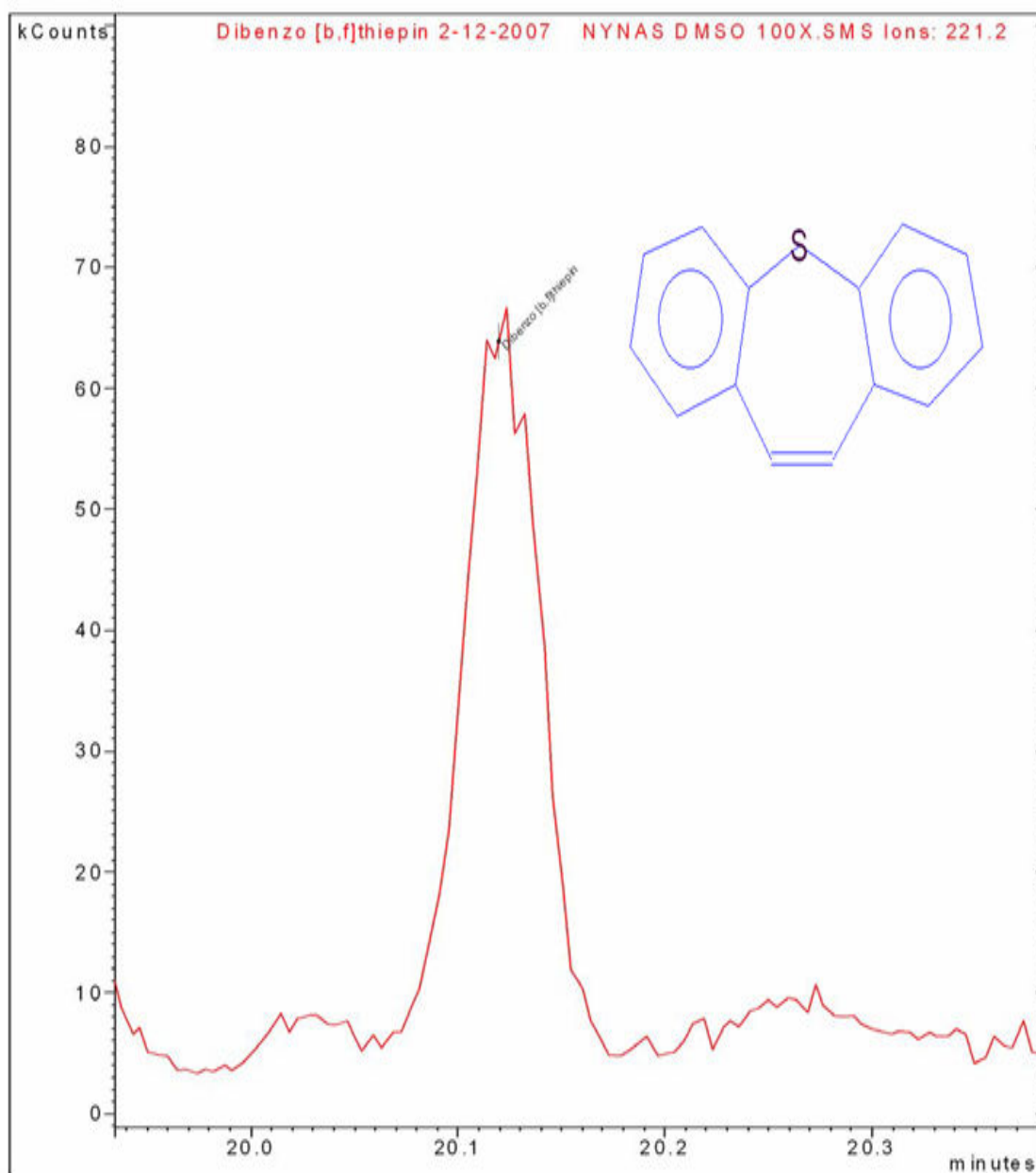


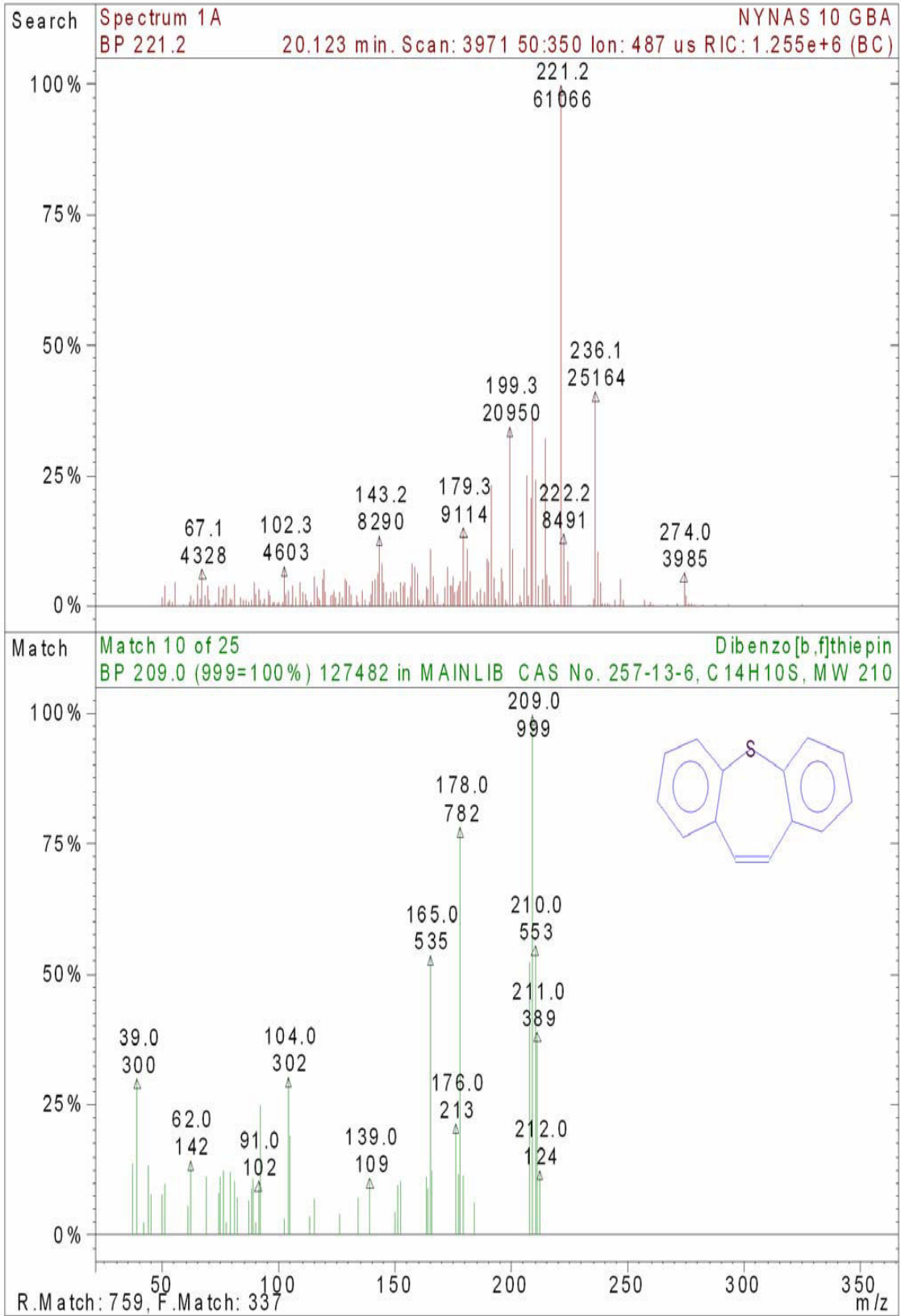




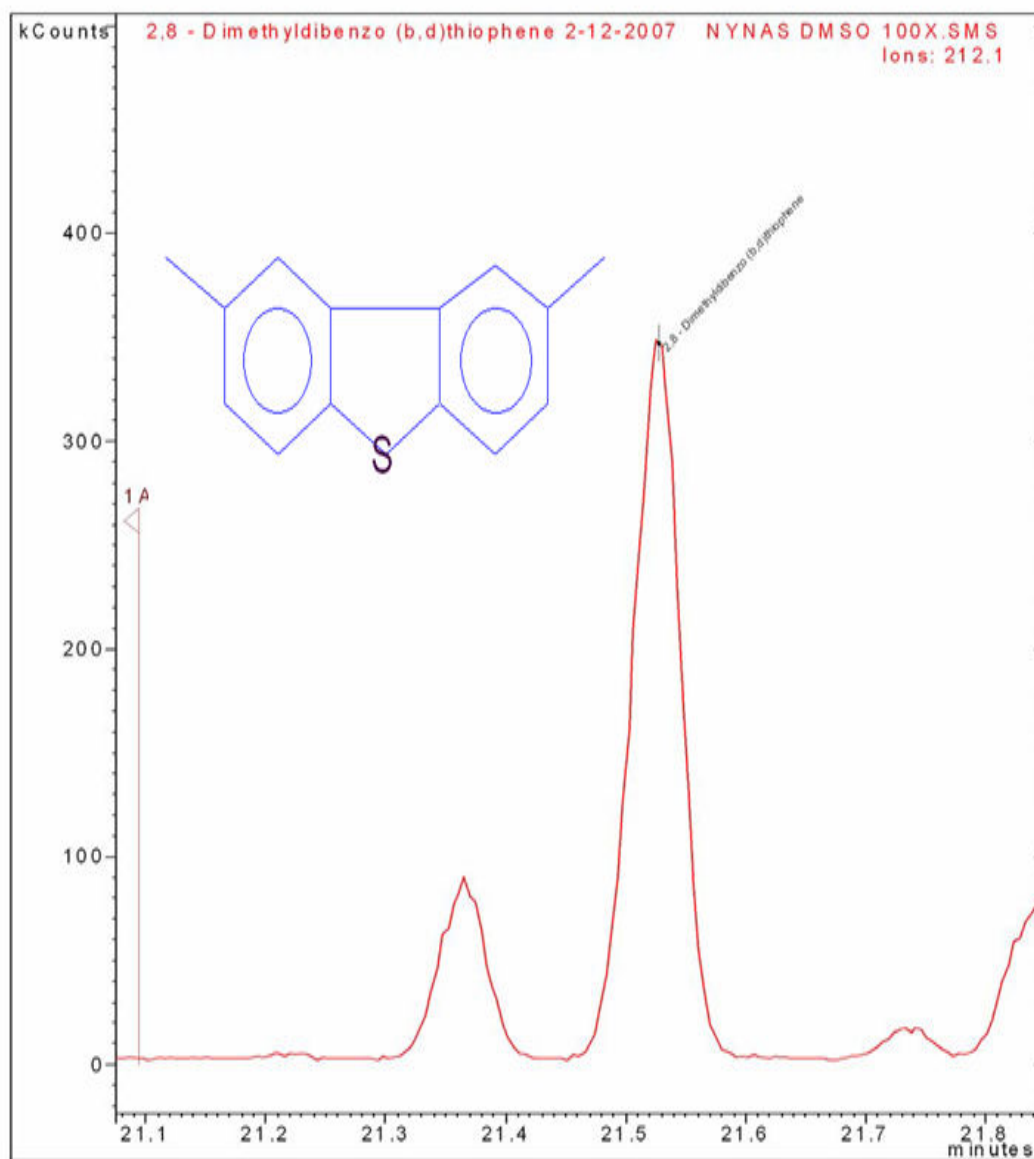


## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: DIBENZO[B,F]THIEPIN

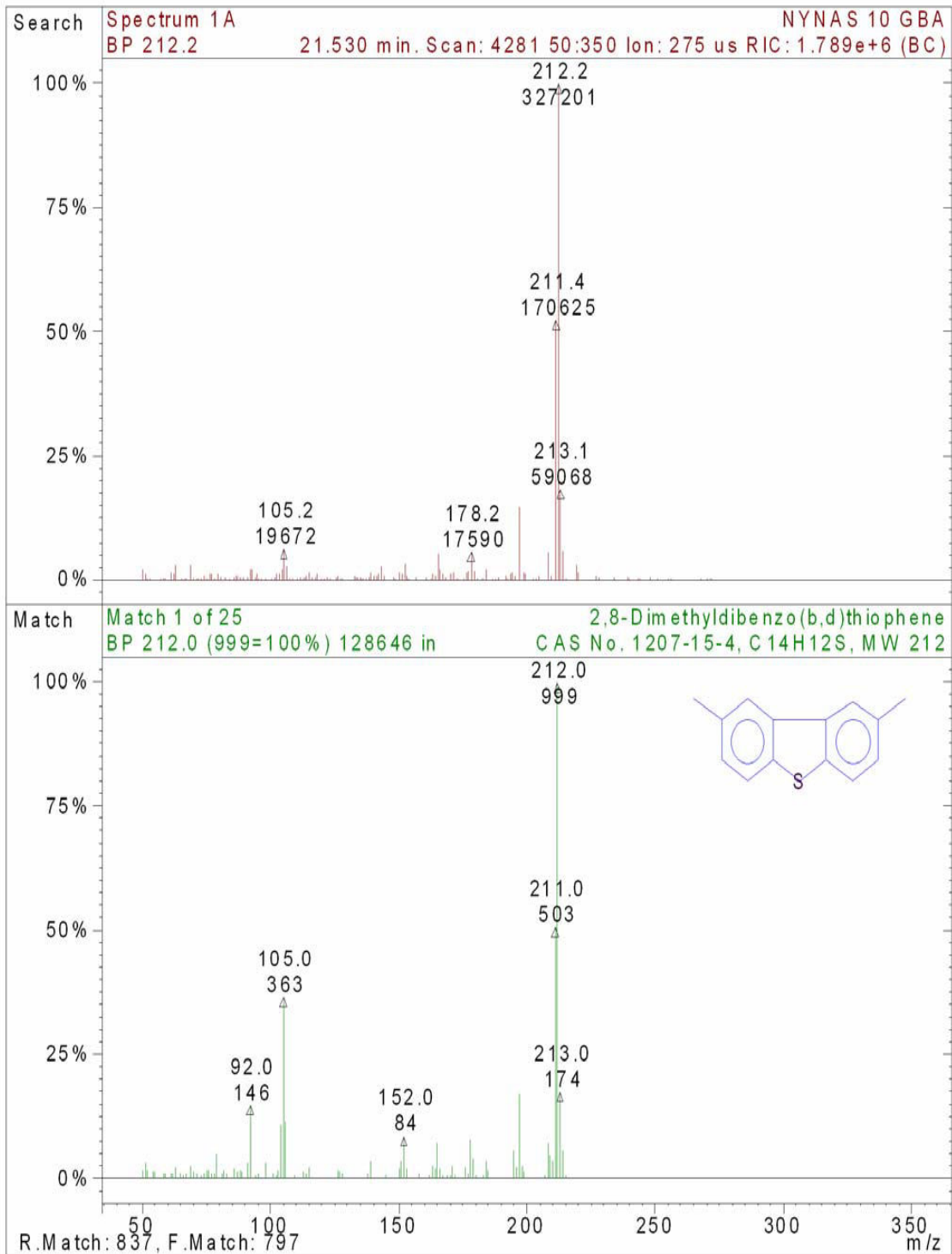




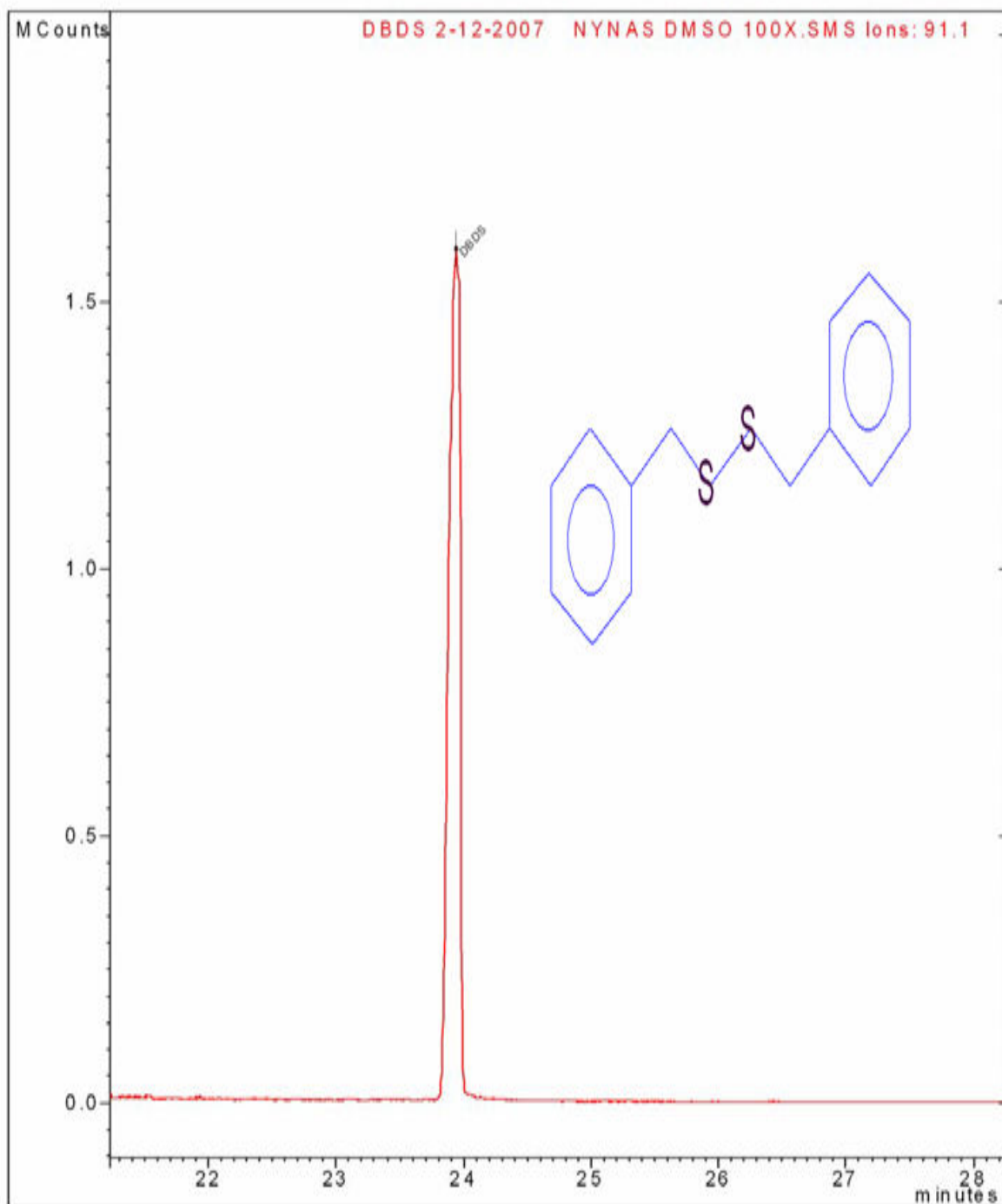
## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: 2,8-DIMETHYLDIBENZO(B,D) THIOPHENE

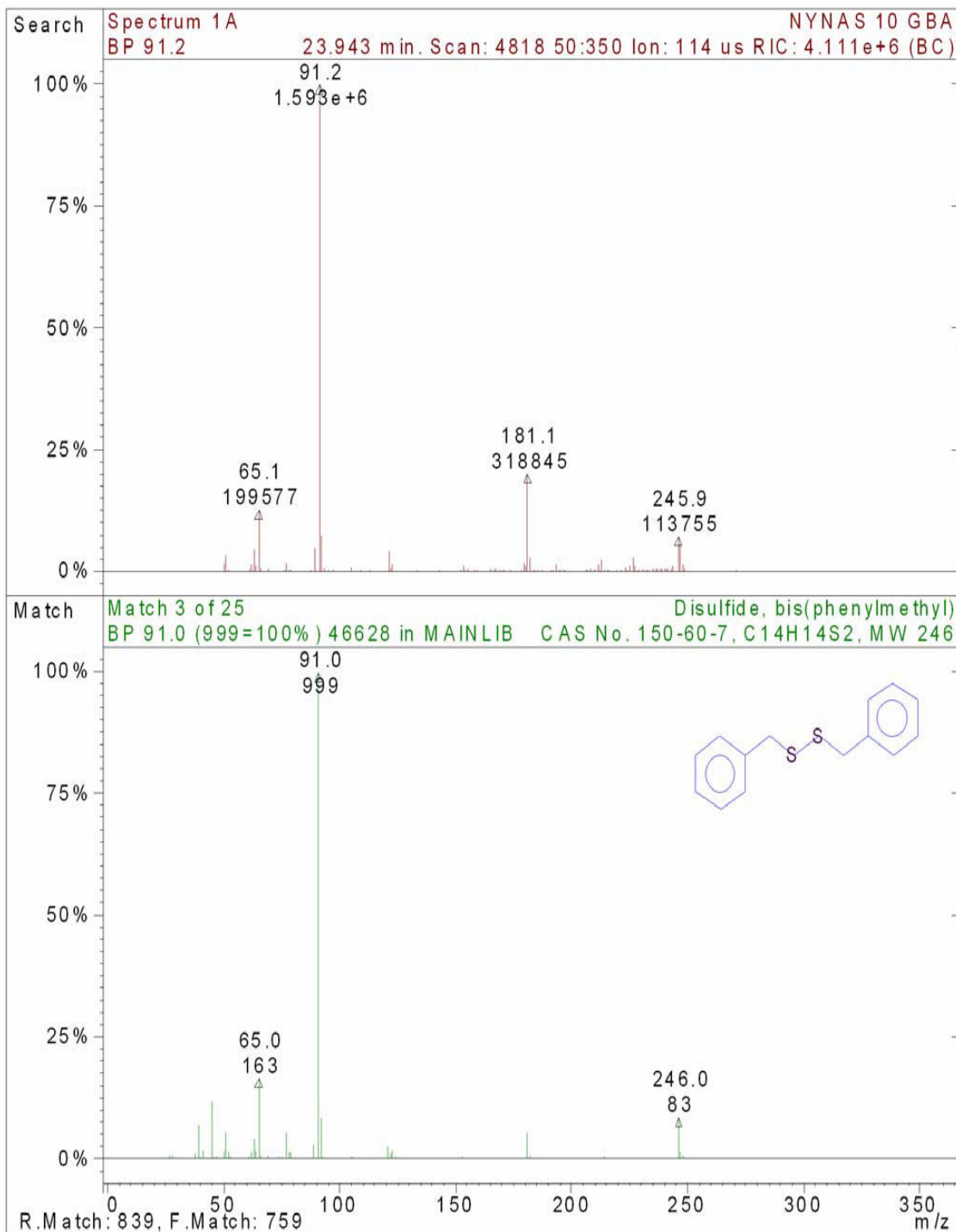




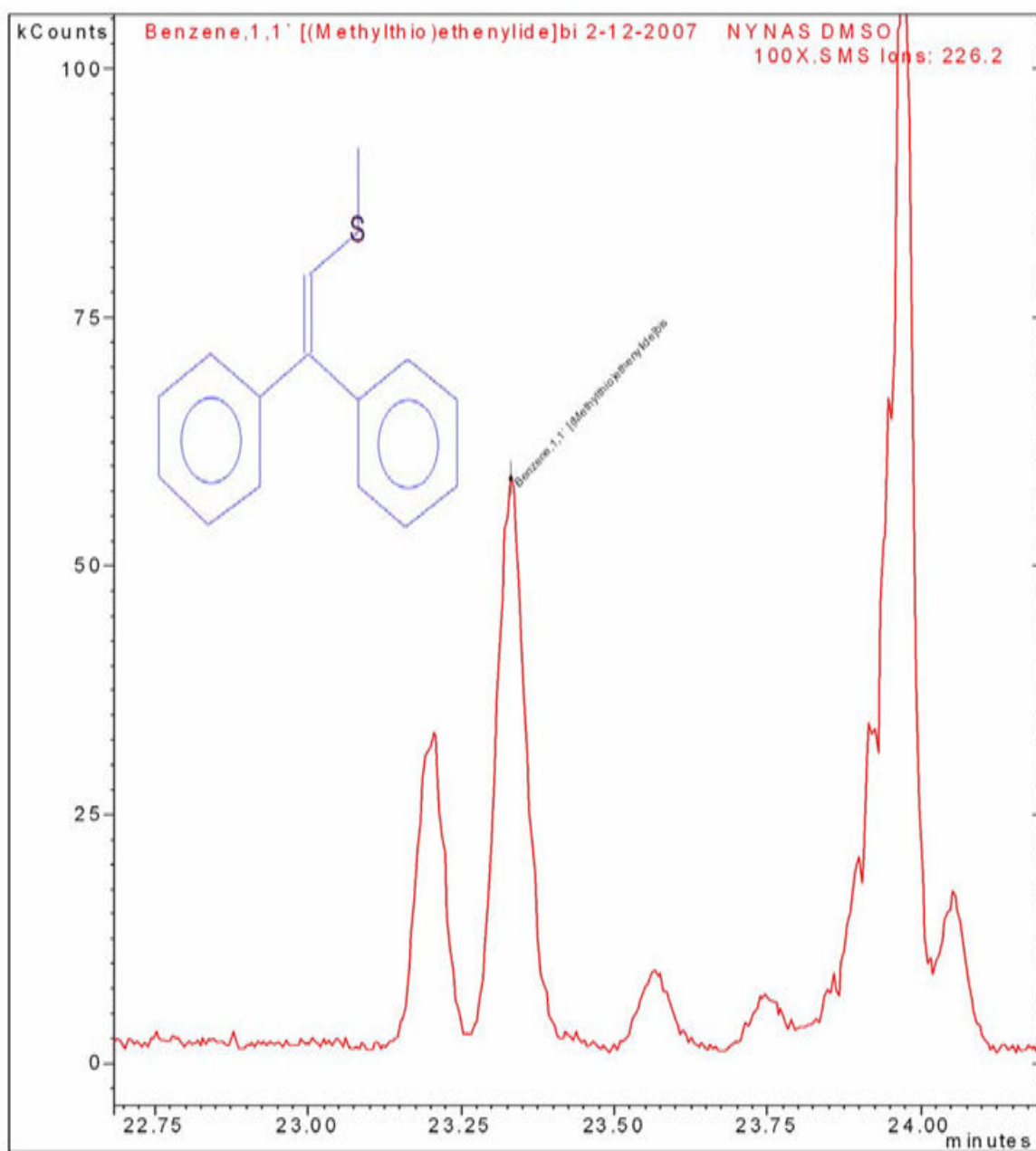


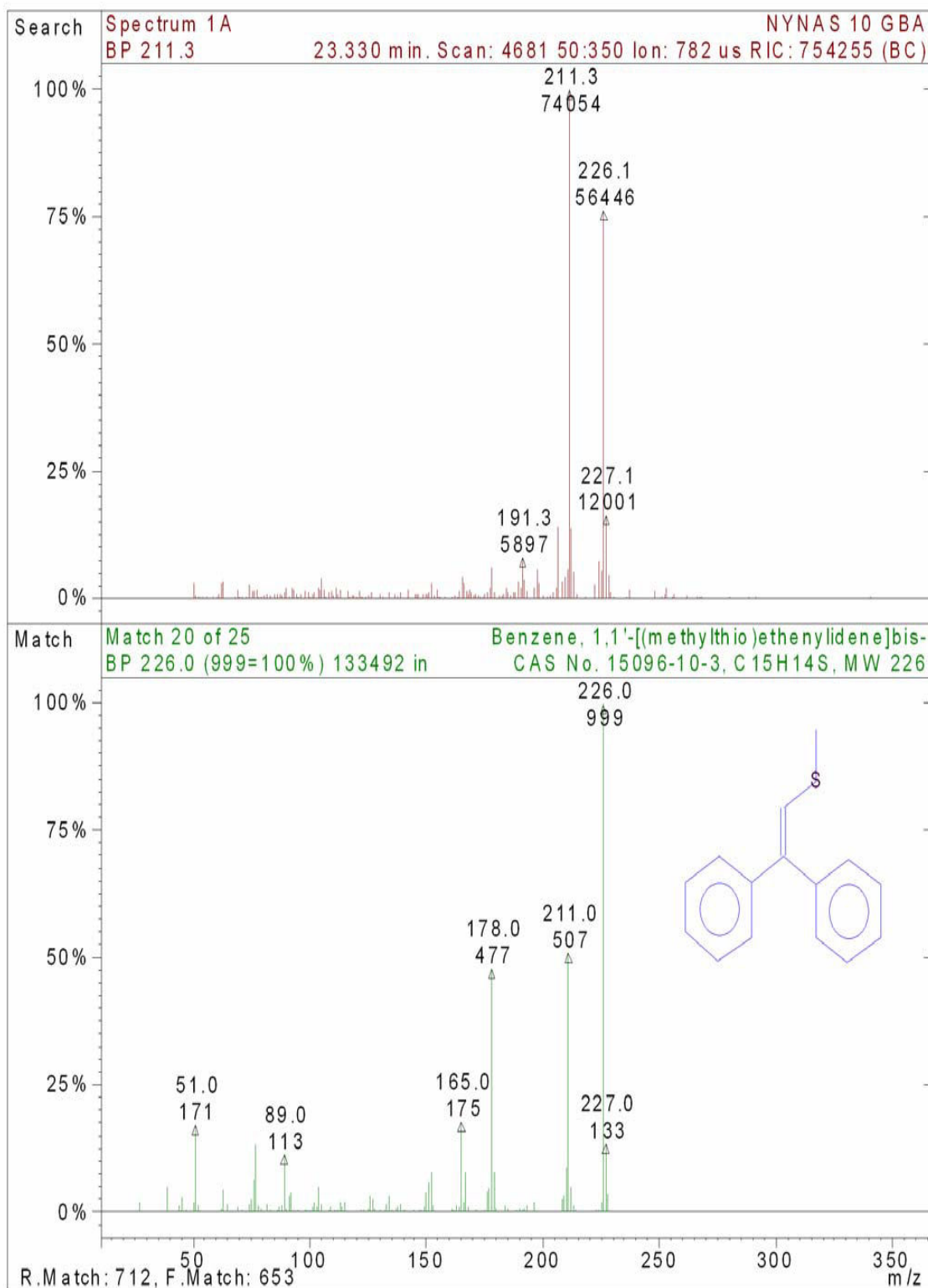
**CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: DISULFIDE, BIS(PHENYLMETHYL)/DBDS**



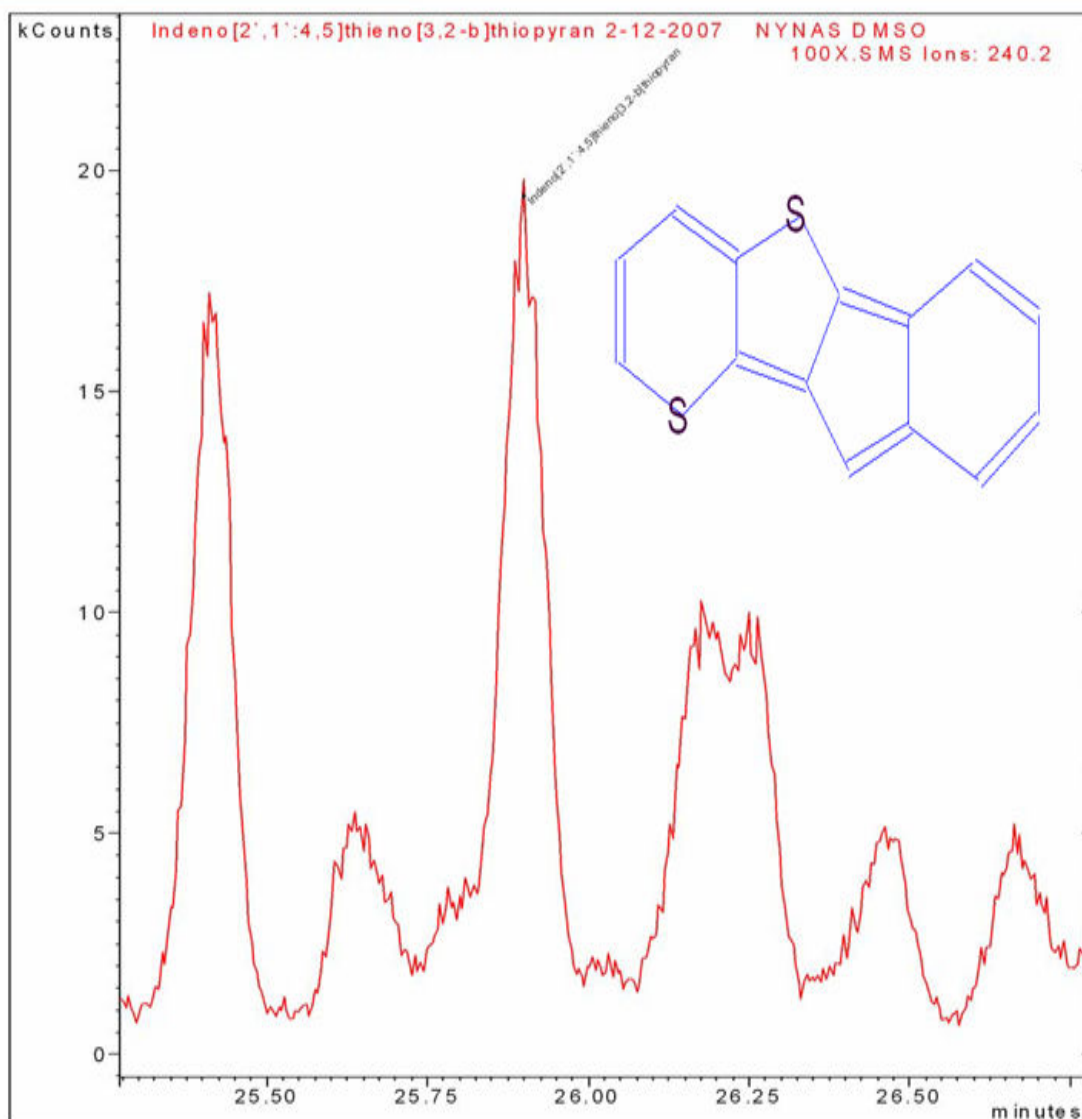


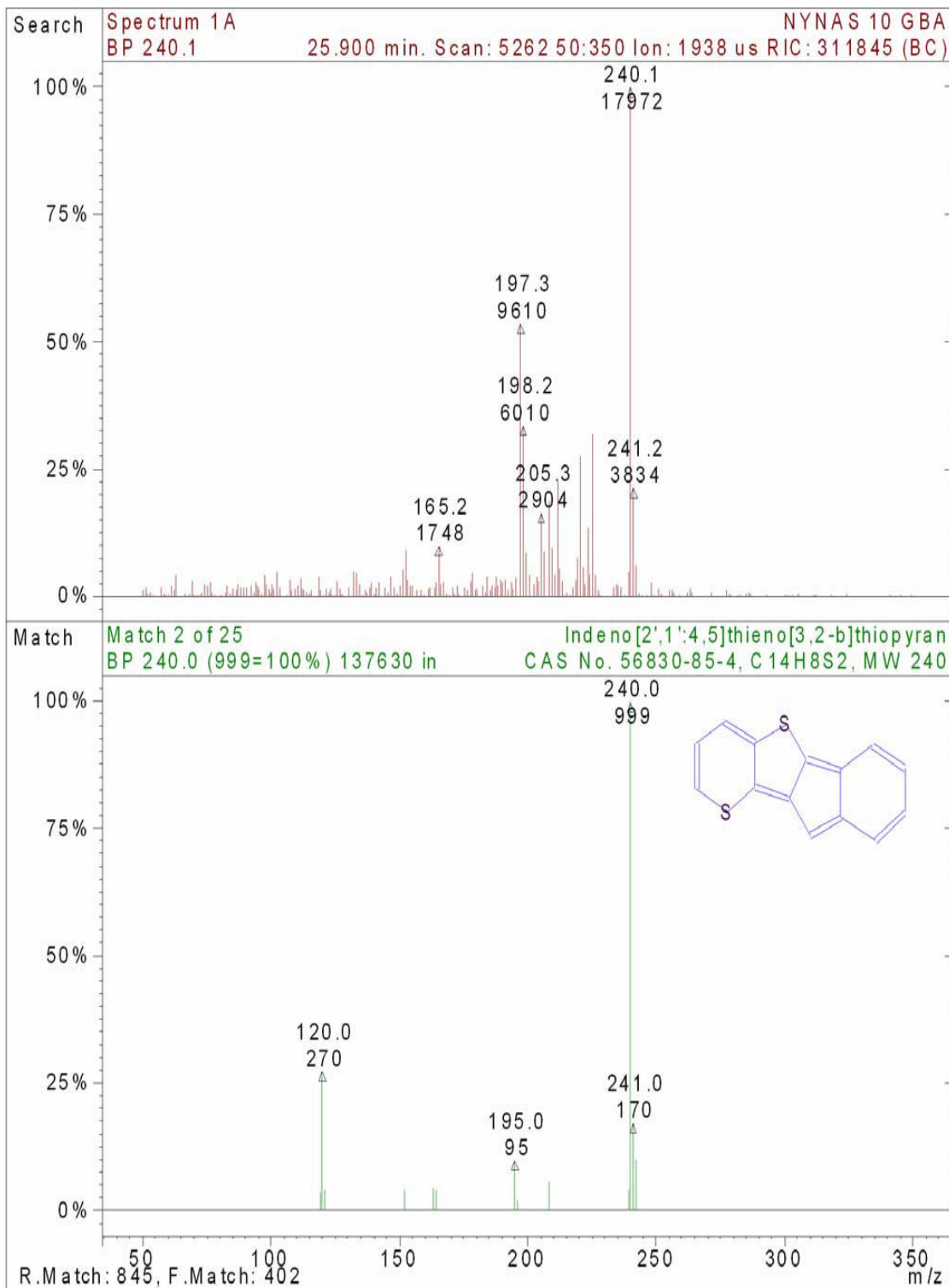
## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: BENZENE, 1,1'-[(METHYLTHIO)ETHENYLIDENE]BIS



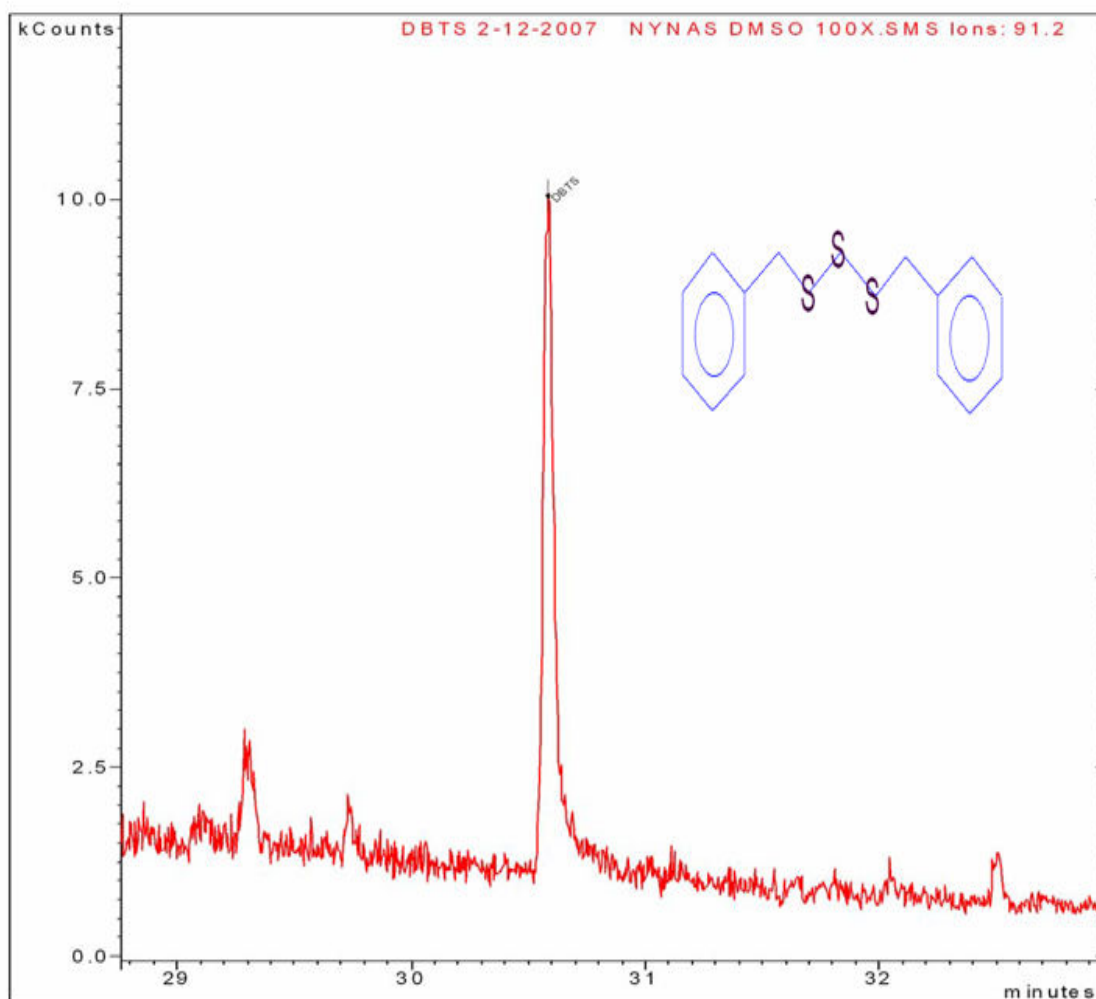


## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: INDENO[2',1':4,5]THIENO[3,2-B]THIOPYRAN

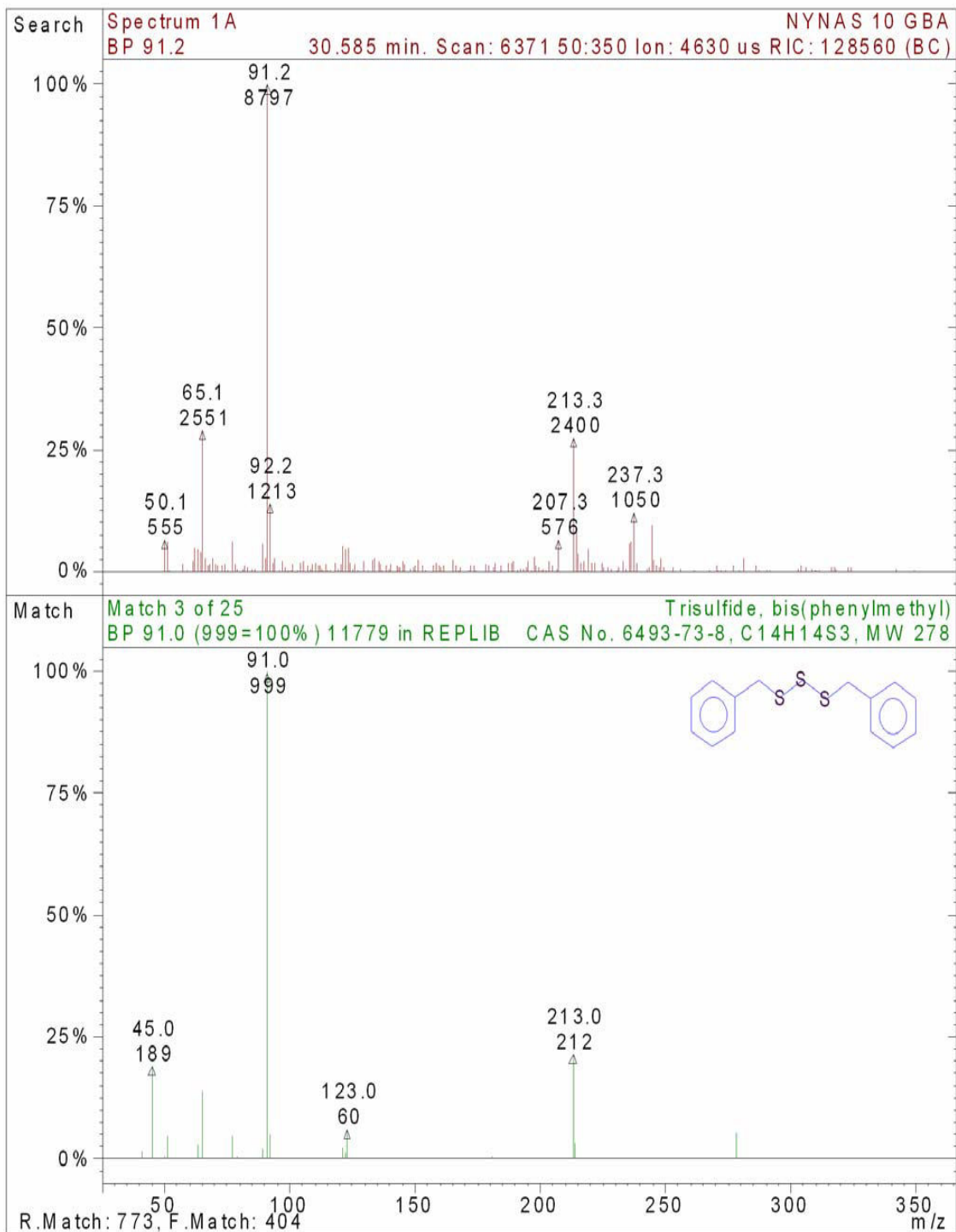




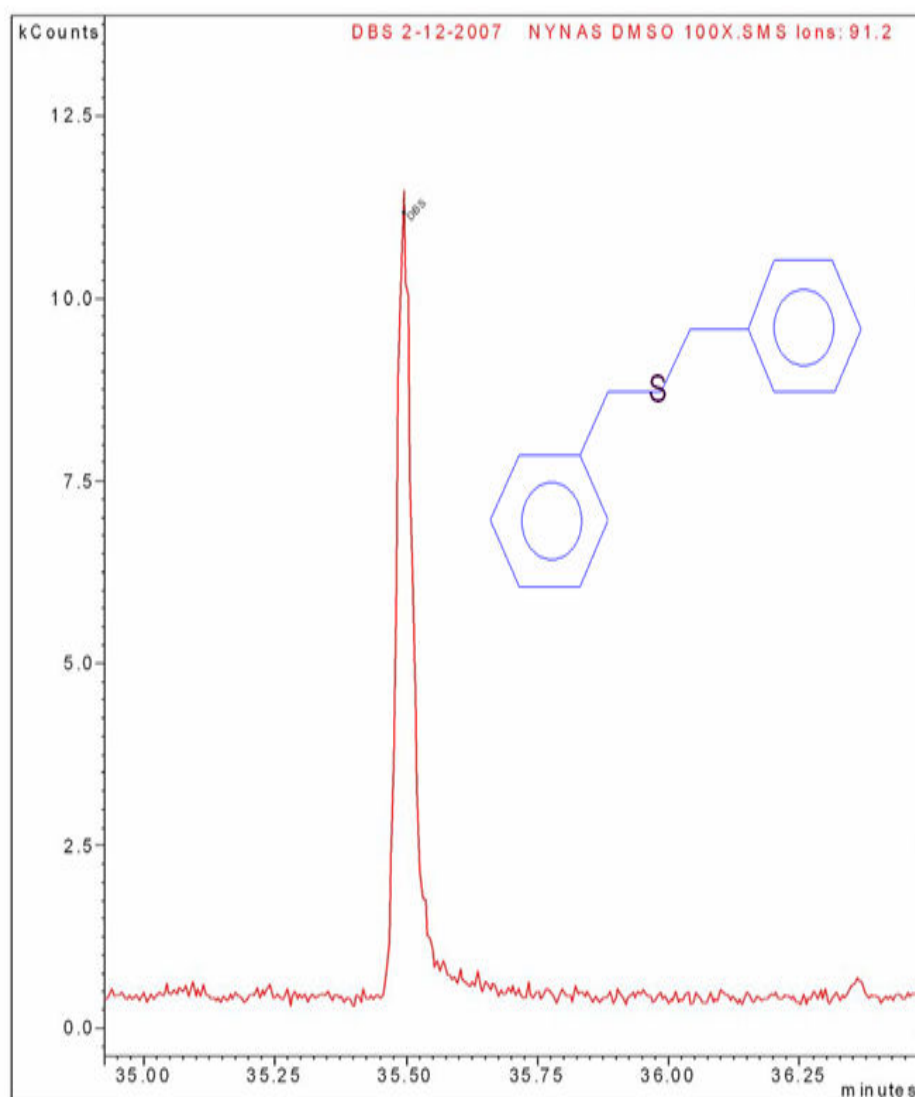
**CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: TRISULFIDE, BIS(PHENYLMETHYL)/DBTS**

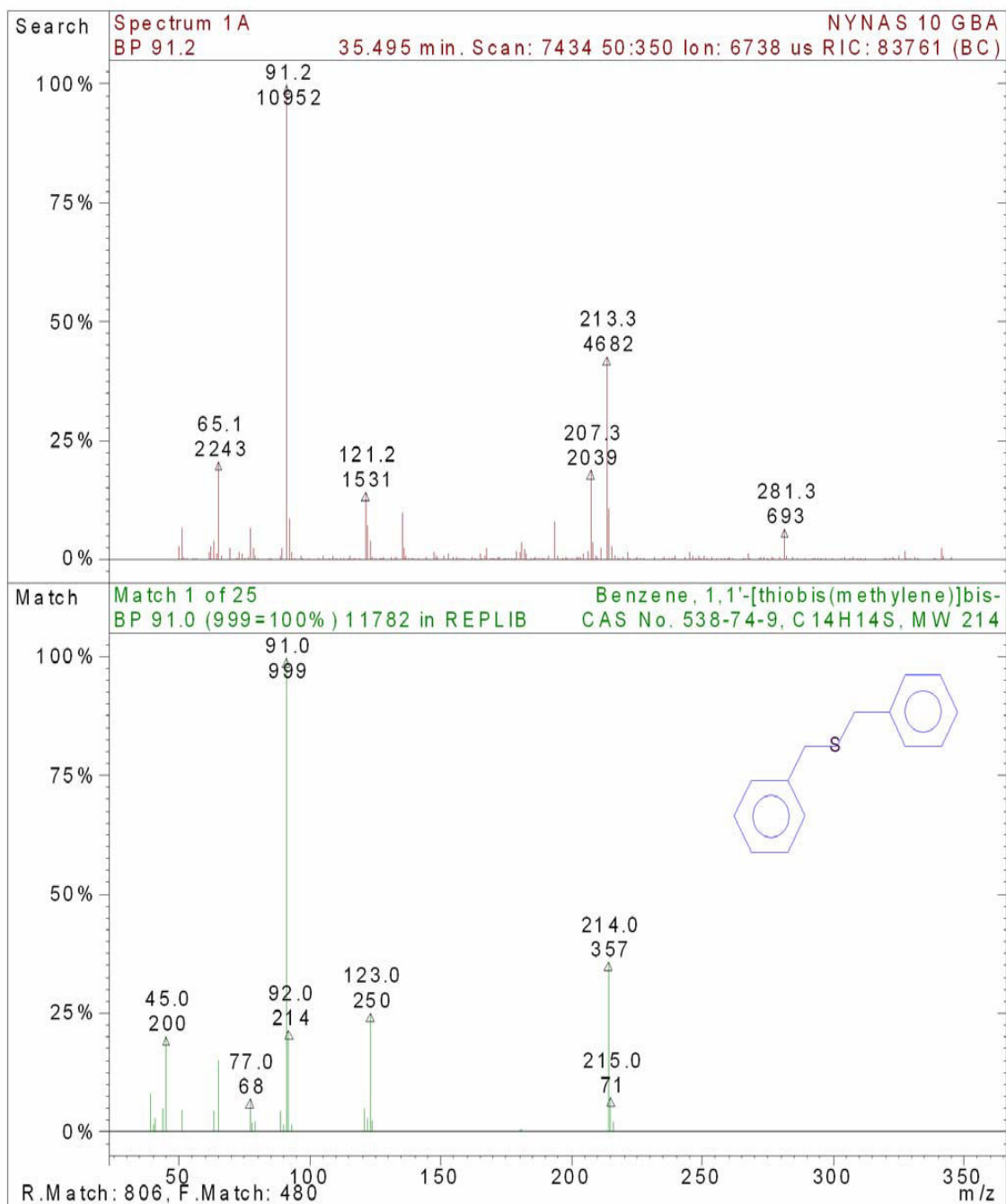






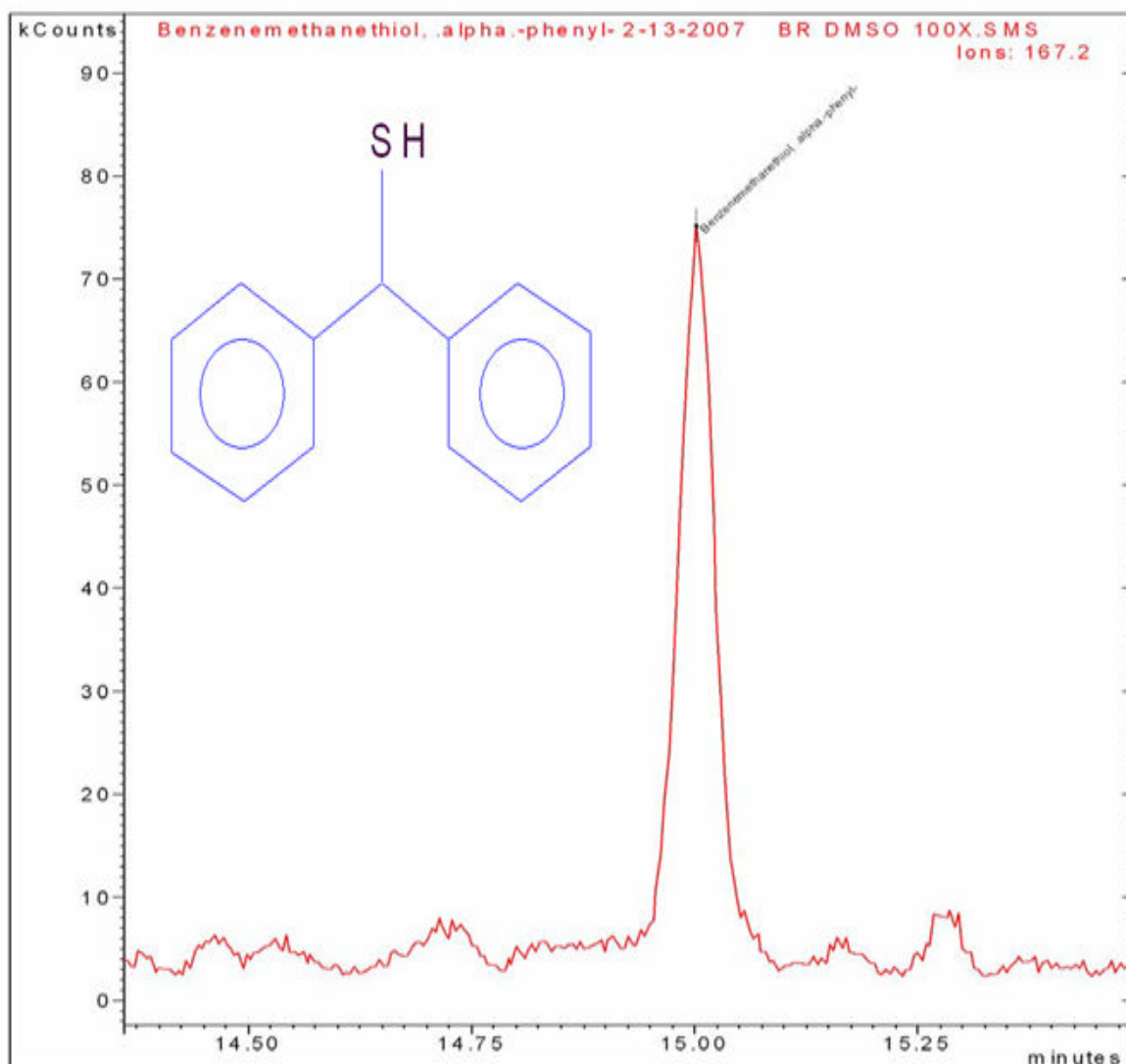
**CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: BENZENE, 1,1'-[THIOBIS(METHYLENE)]BIS-/DBS**

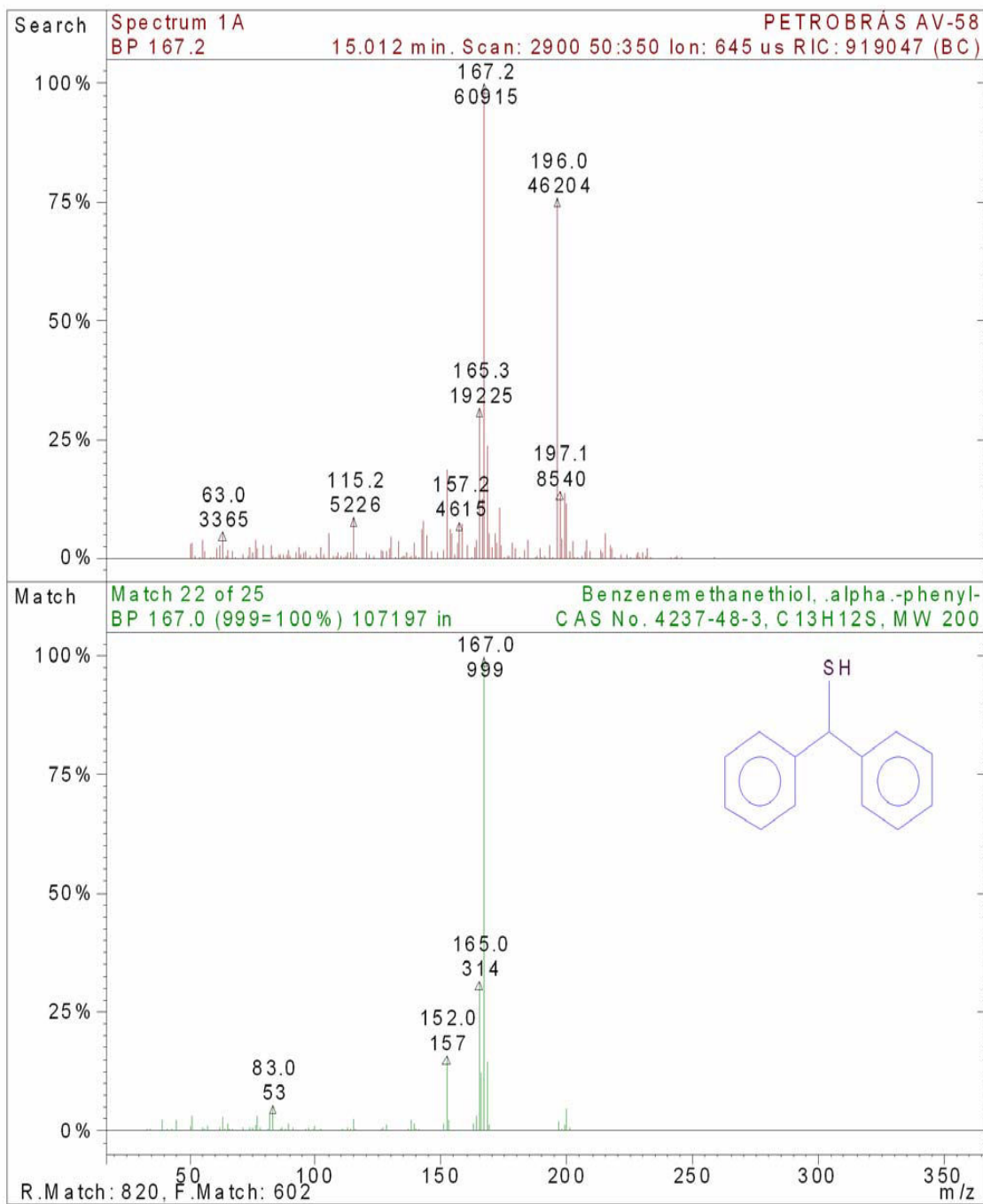




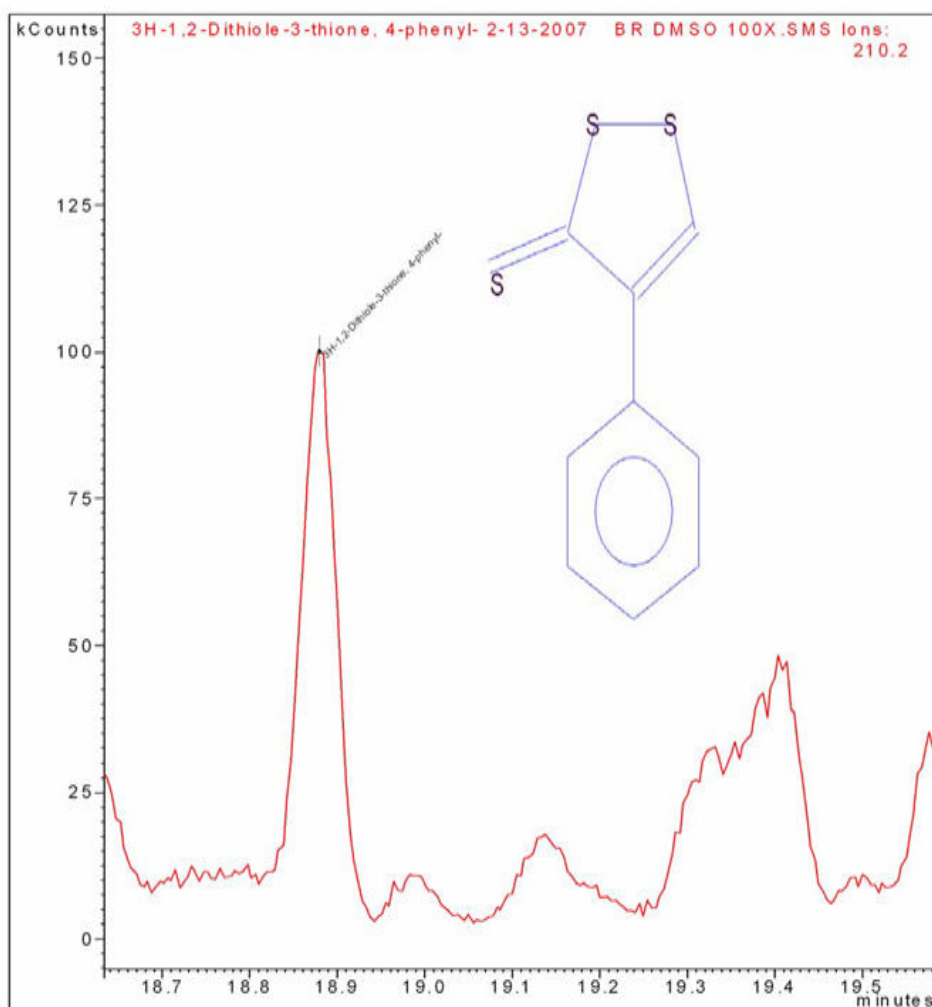
## ANEXO B: CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DOS COMPOSTOS ORGANOSULFURADOS ENCONTRADOS NO ÓLEO PETROBRÁS AV-58

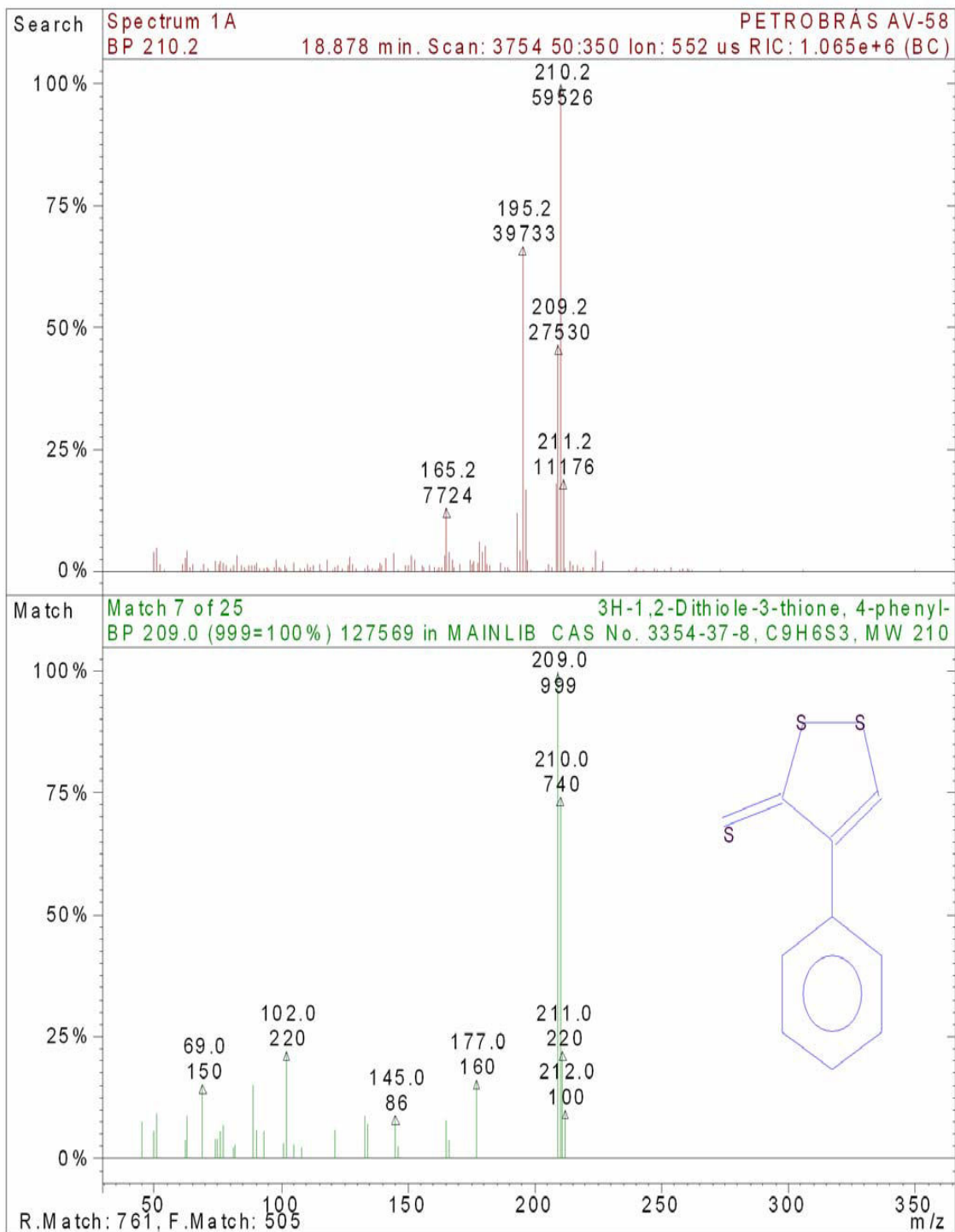
### CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: BENZENEMETHANETHIOL, .ALPHA.-PHENYL-



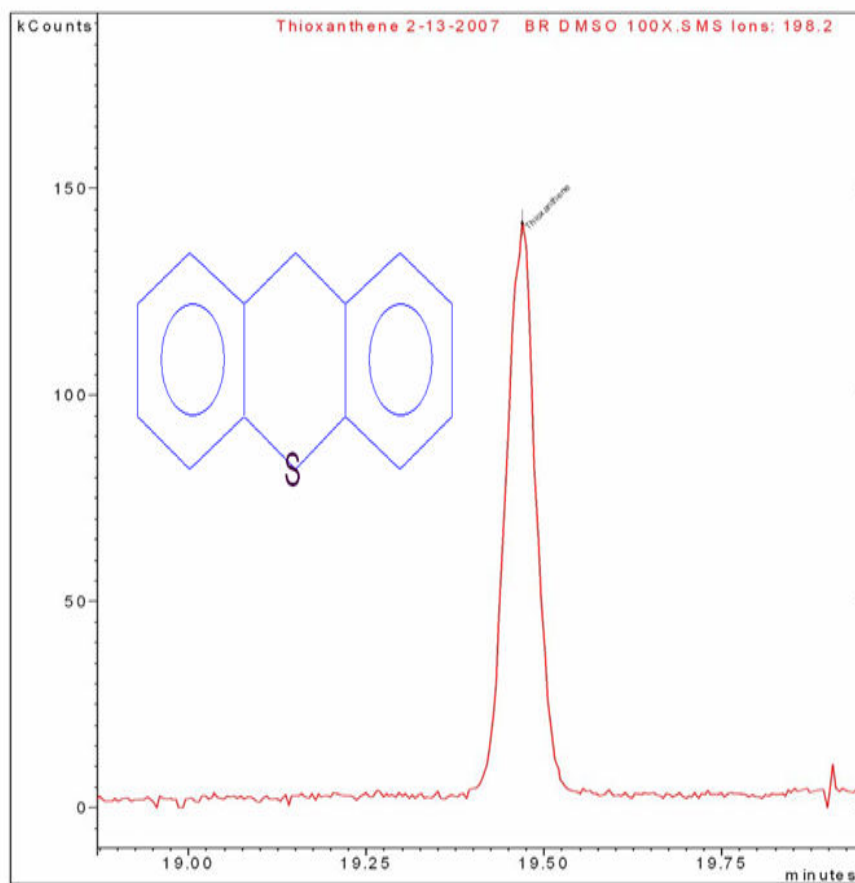


### CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: 3H-1,2-DITHIOLE-3-THIONE, 4-PHENYL

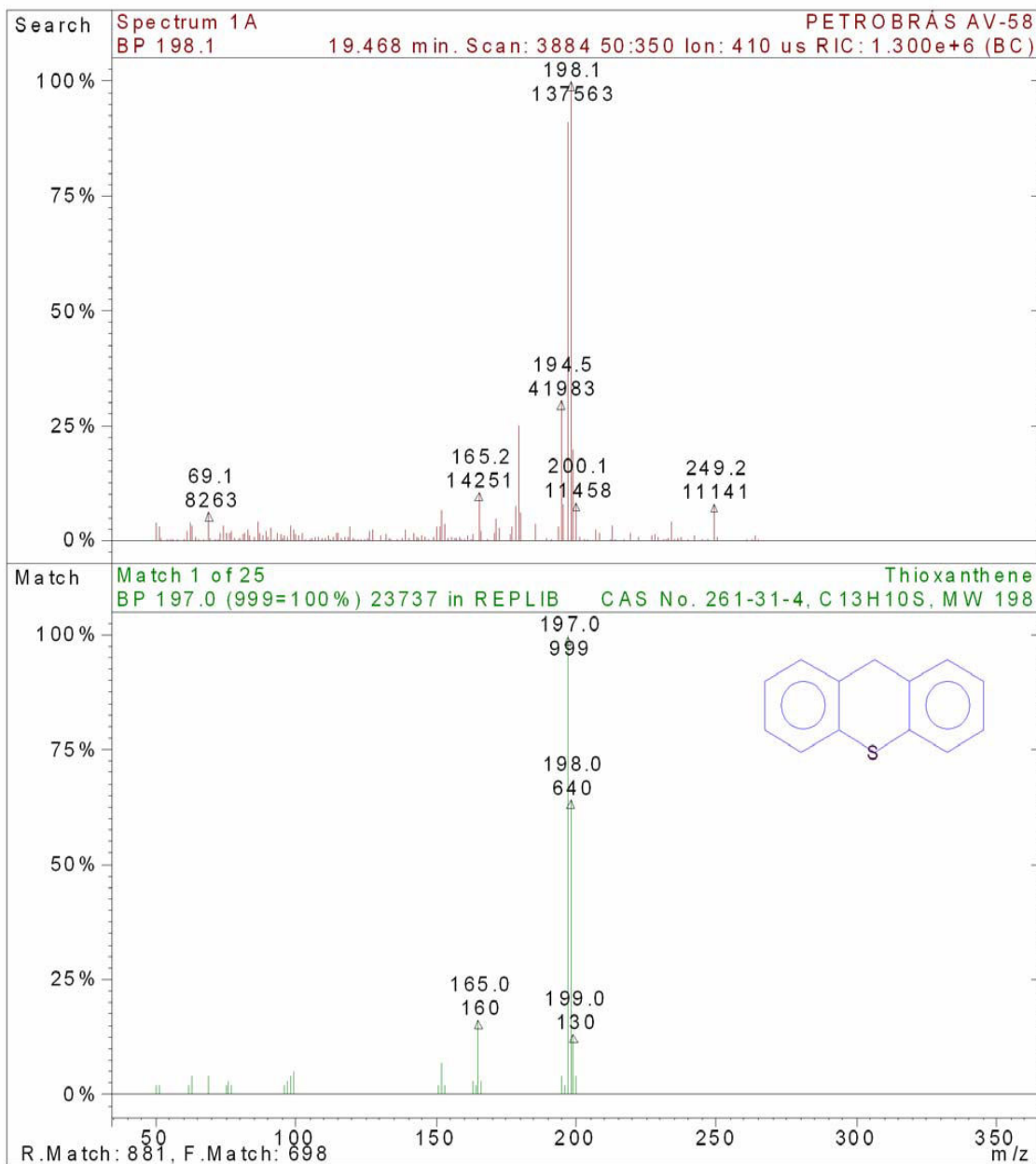




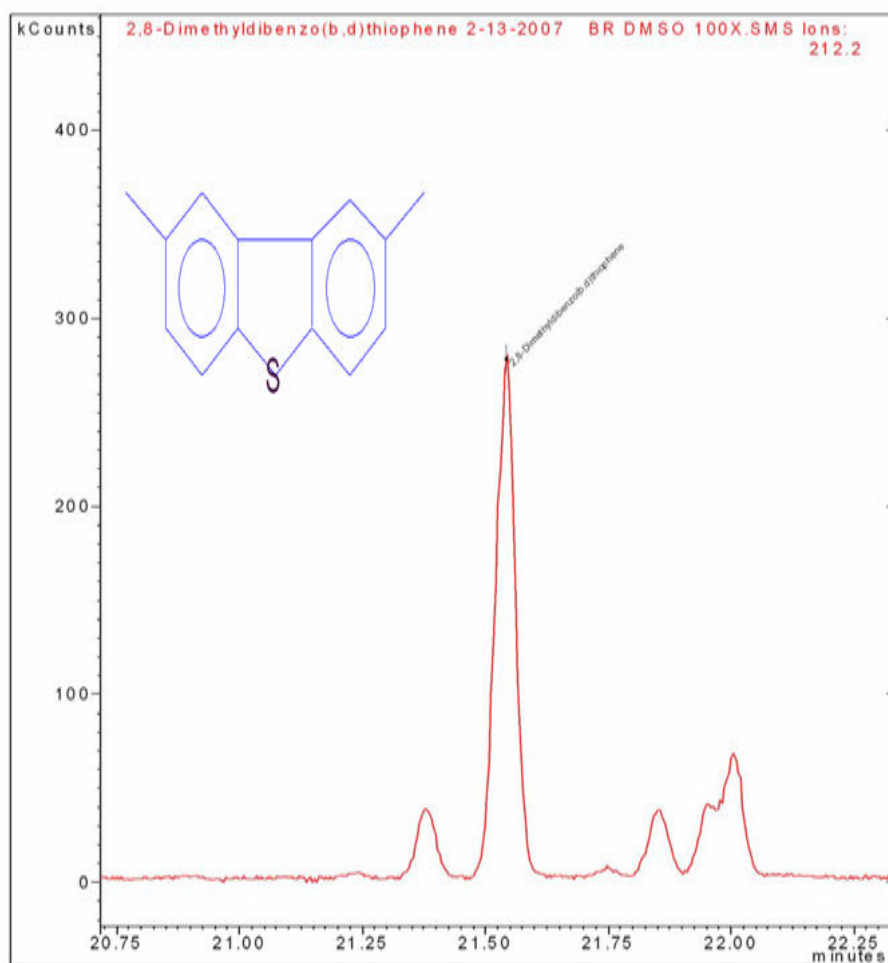
## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: THIOXANTHENE

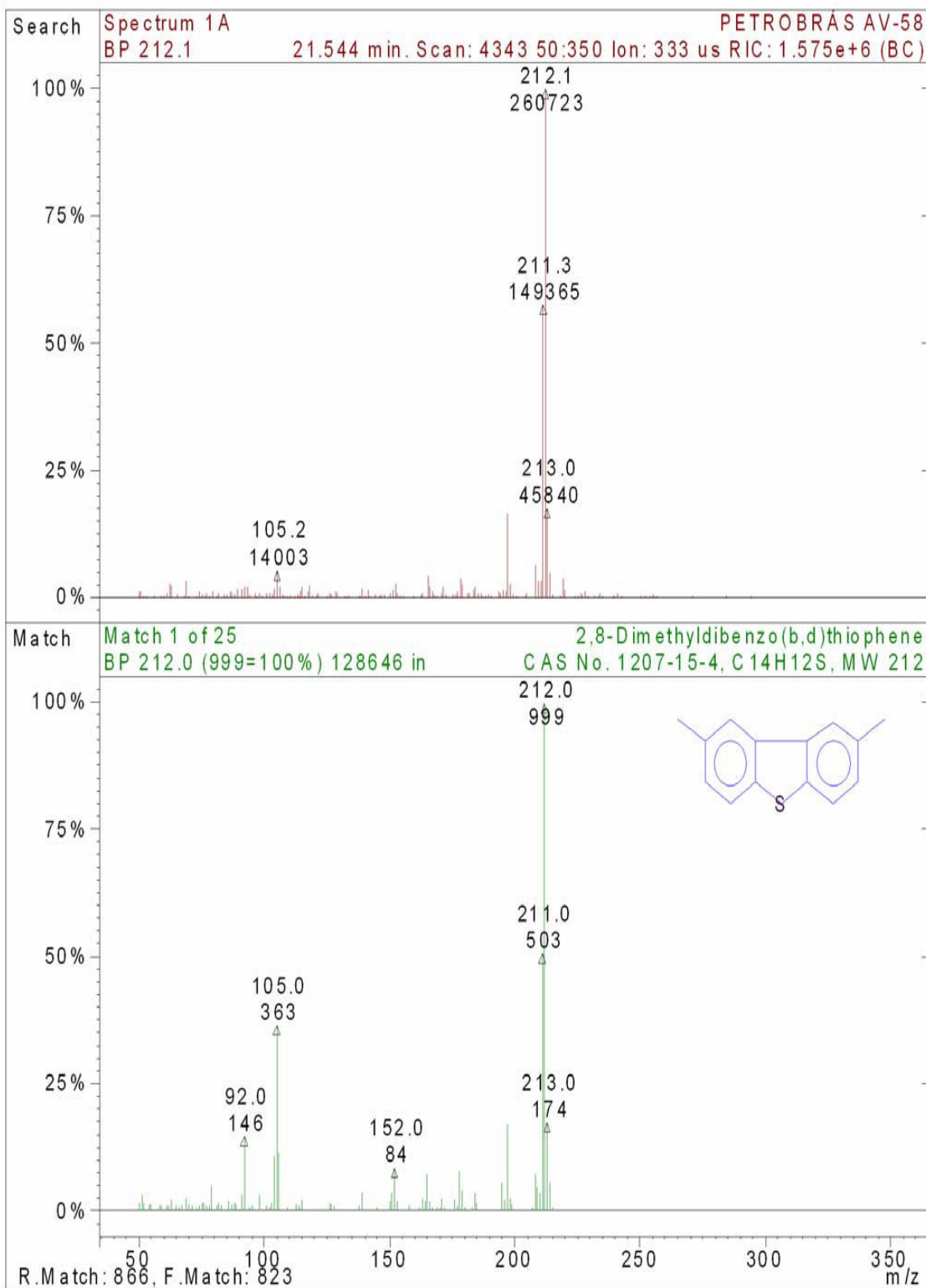




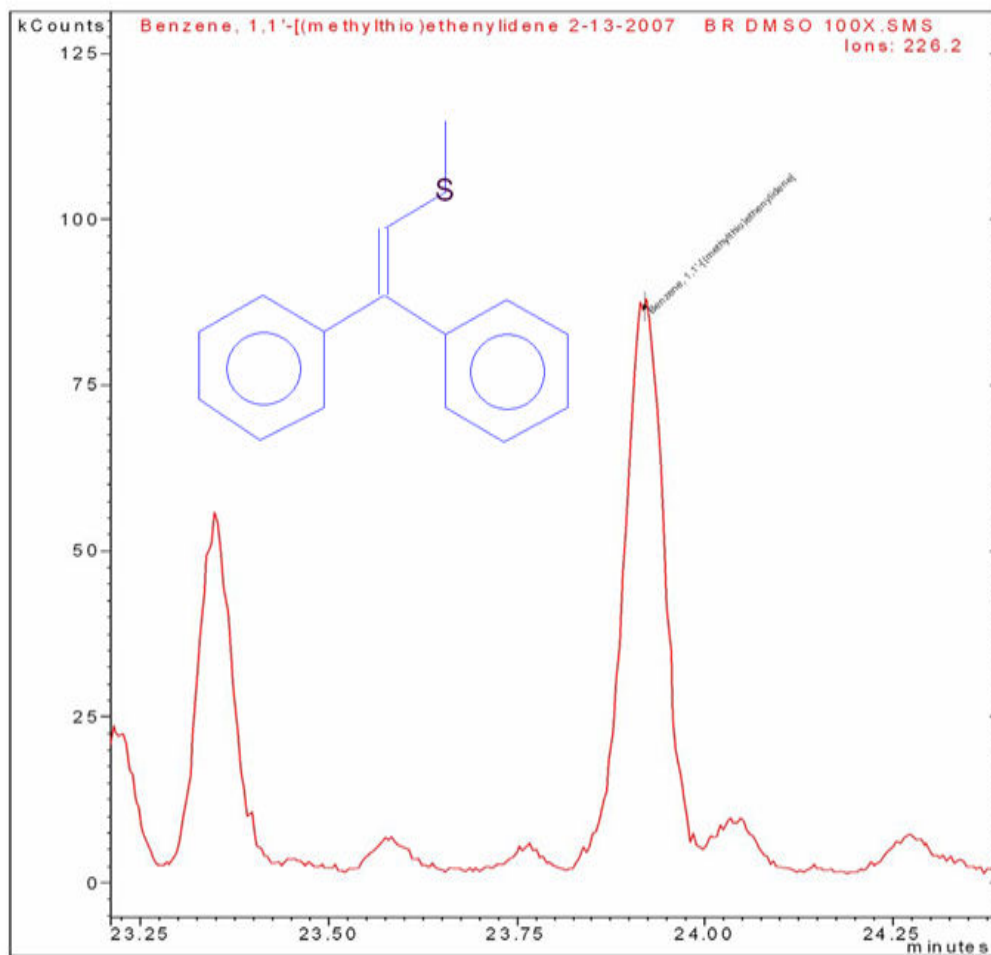


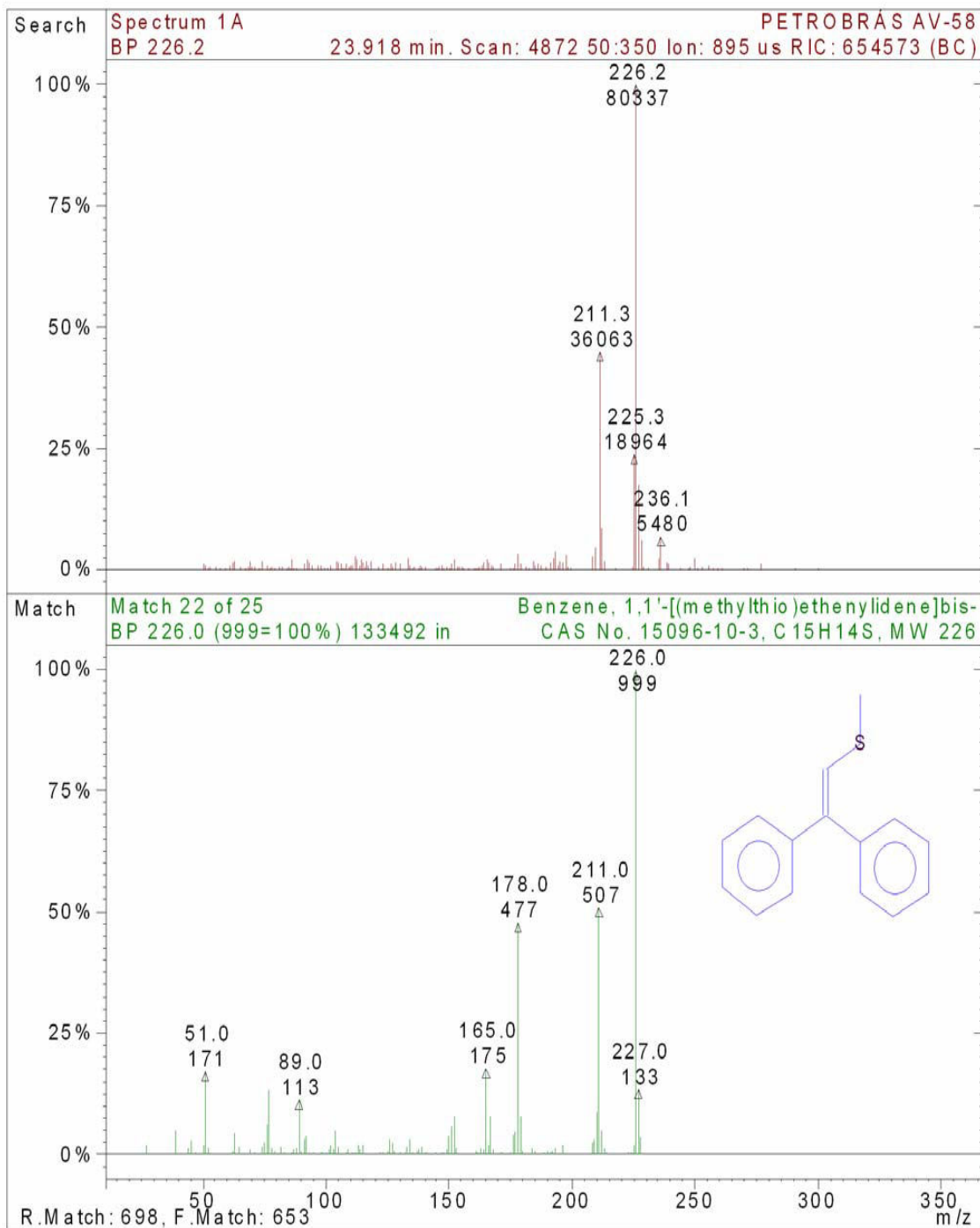
## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: 2,8-DIMETHYLDIBENZO (B,D) THIOPHENE



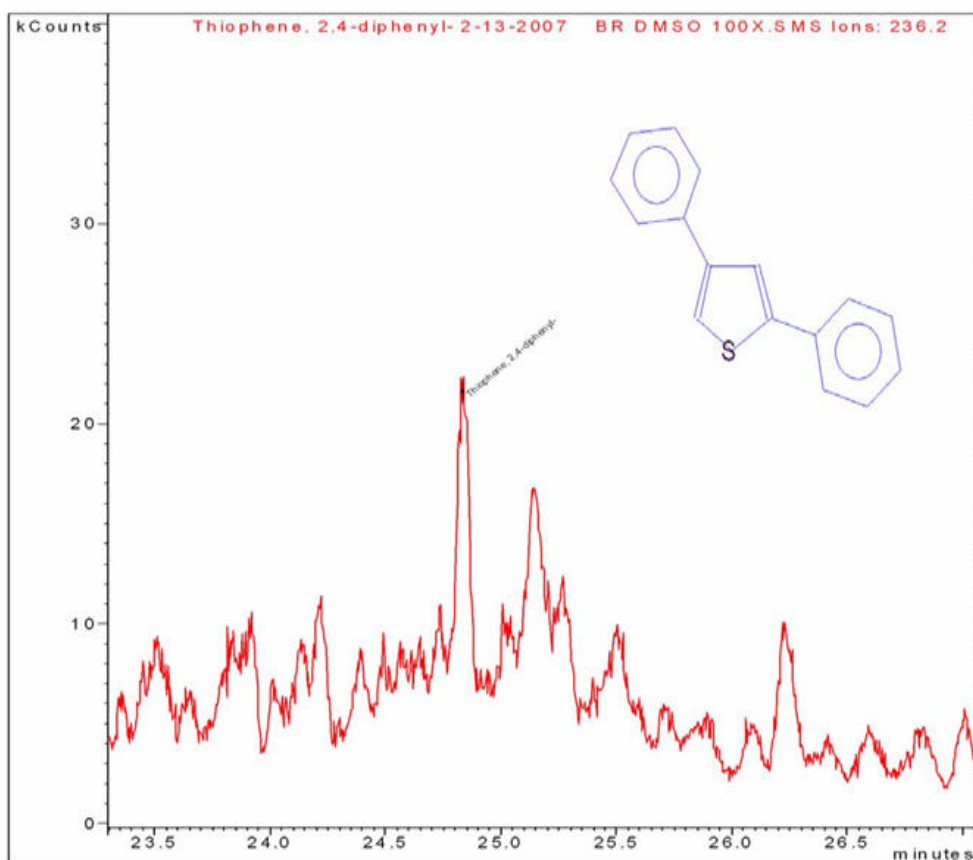


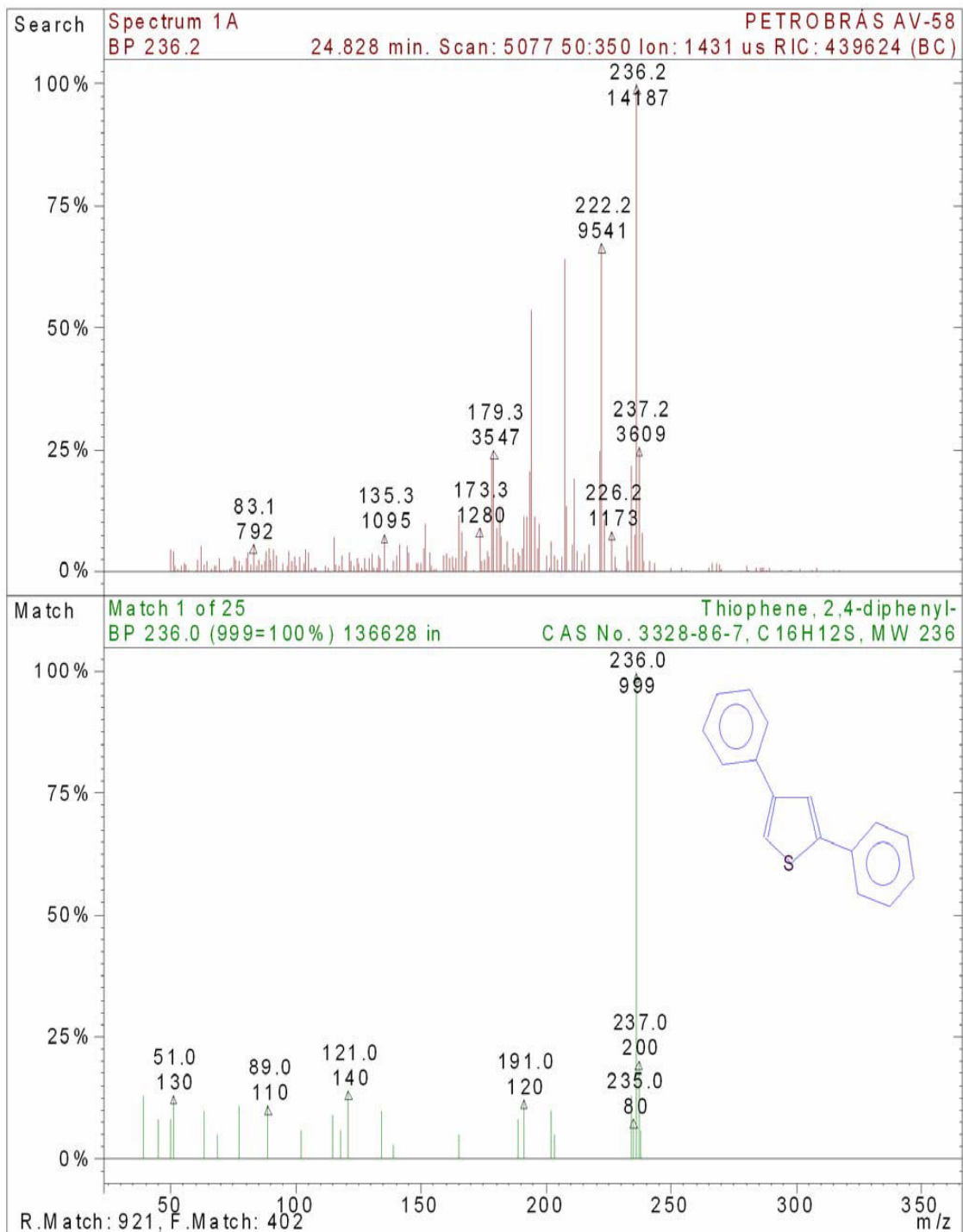
**CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: BENZENE, 1,1'-[(METHYLTHIO)ETHENYLIDENE]BIS-**



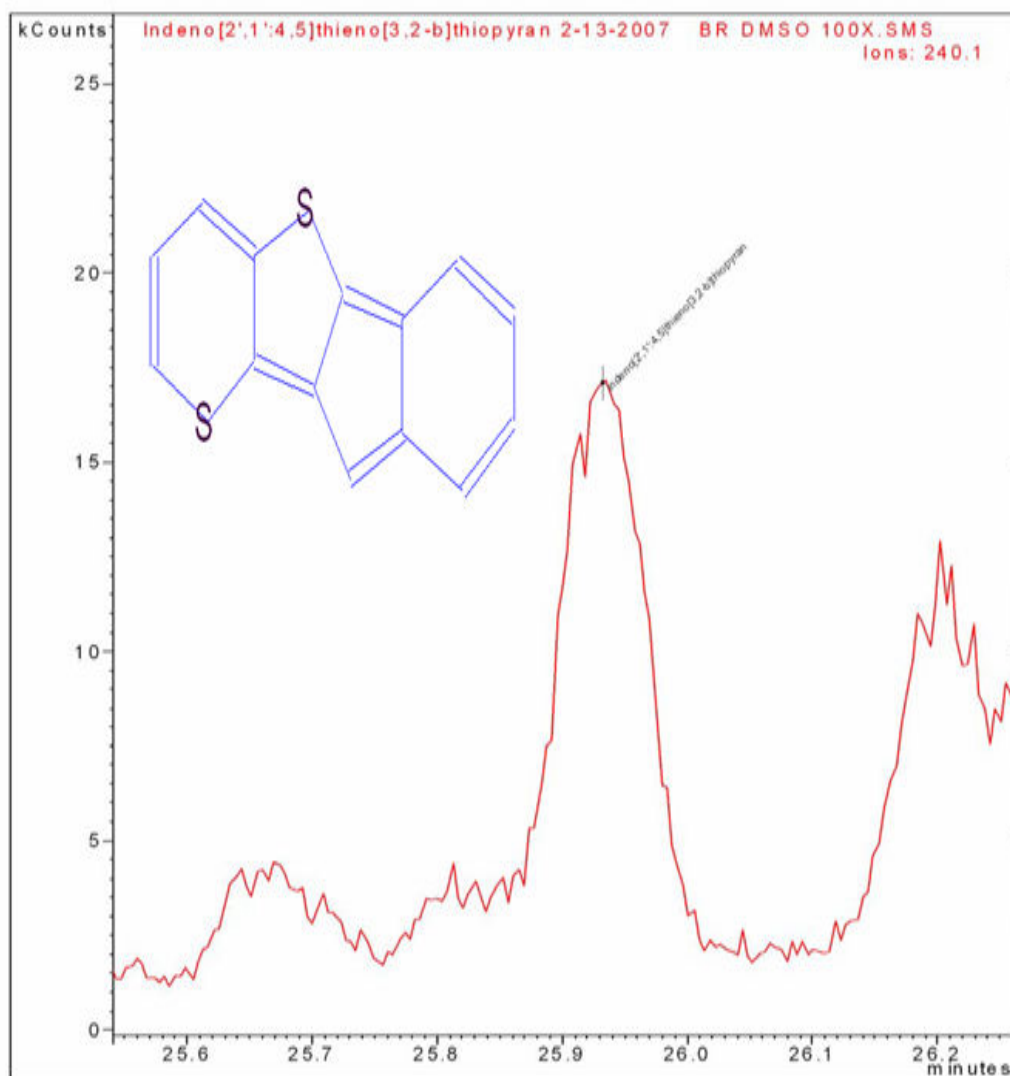


## CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: THIOPHENE, 2,4-DIPHENYL

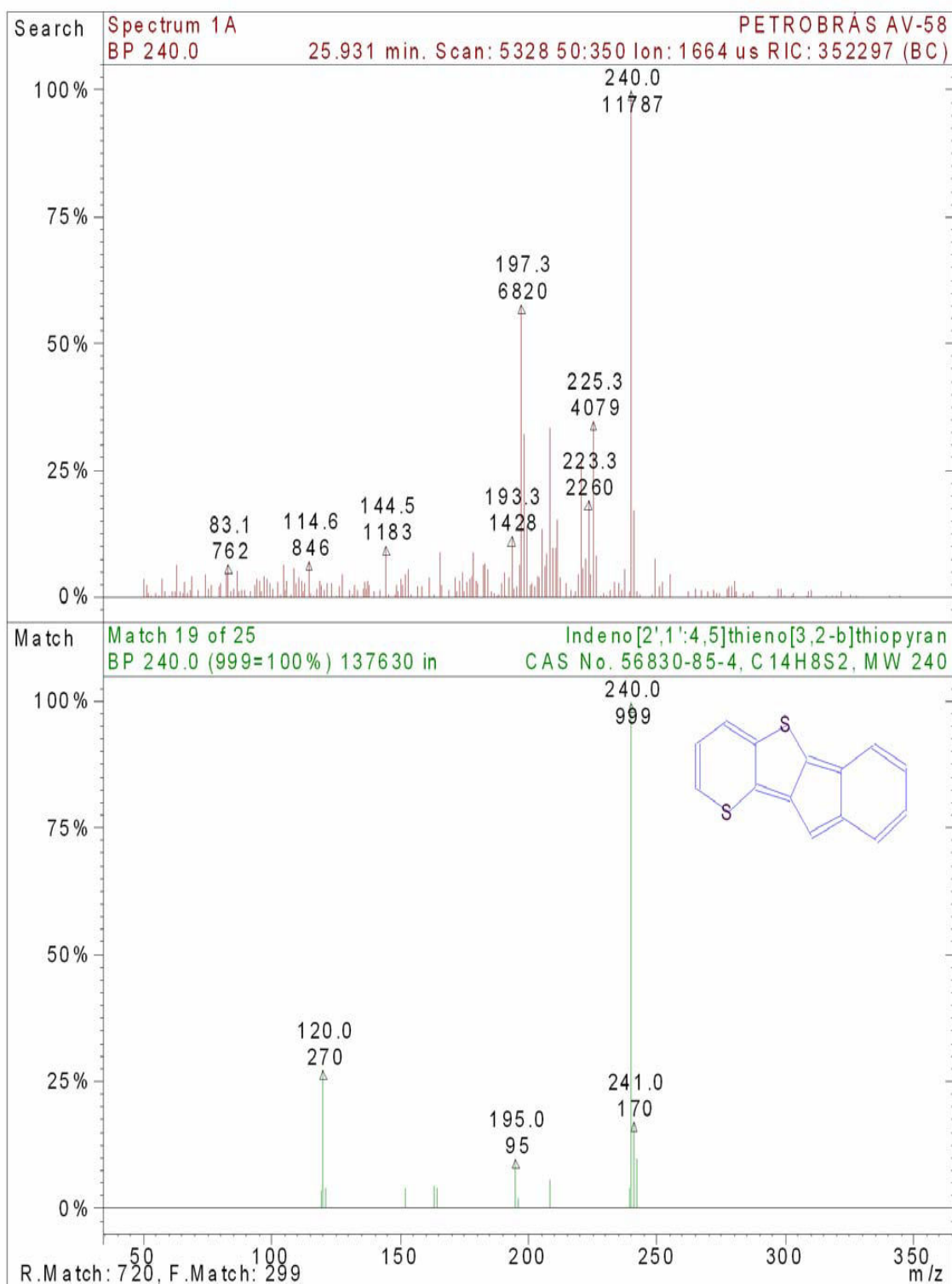


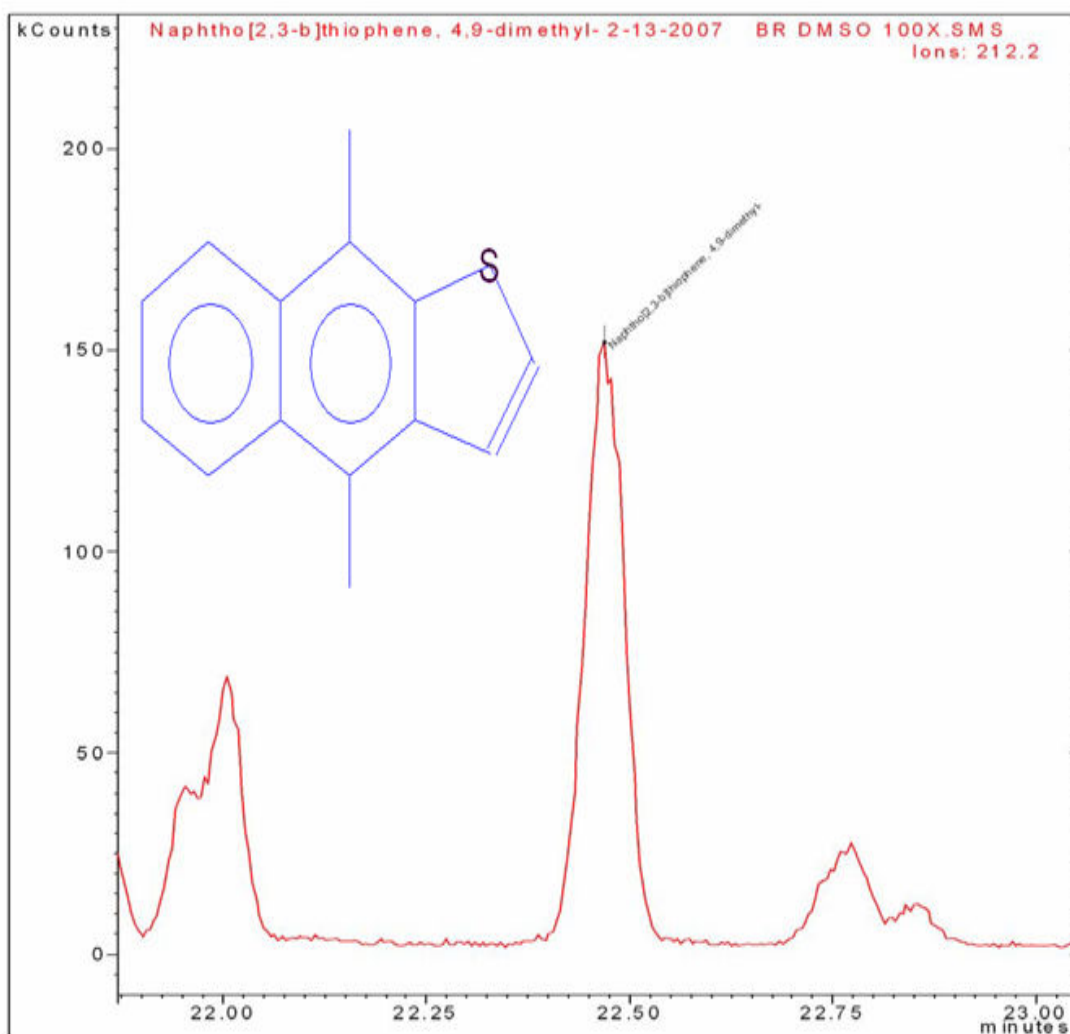


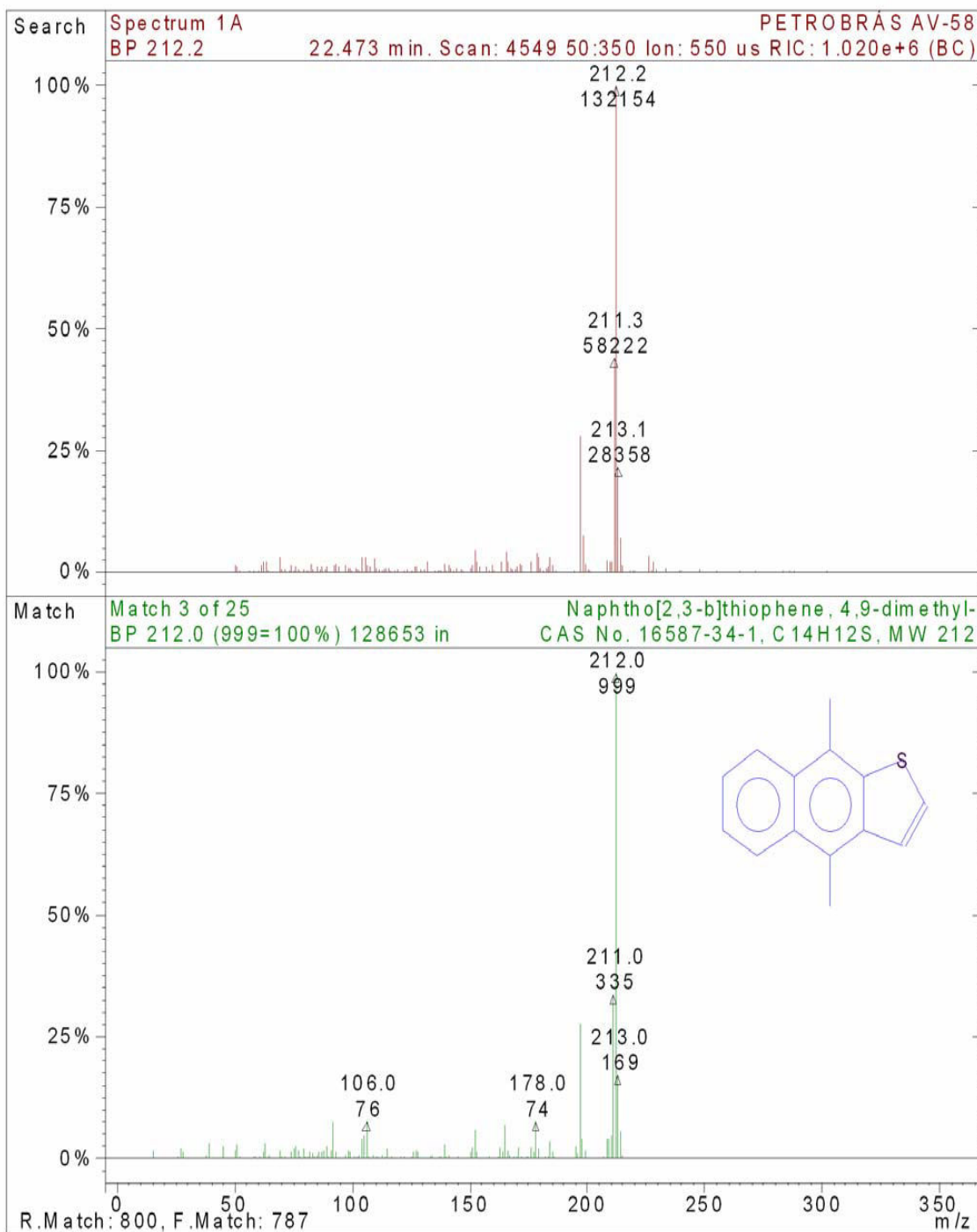
**CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO:  
INDENO[2',1':4,5]THIENO[3,2-B]THIOPYRAN**



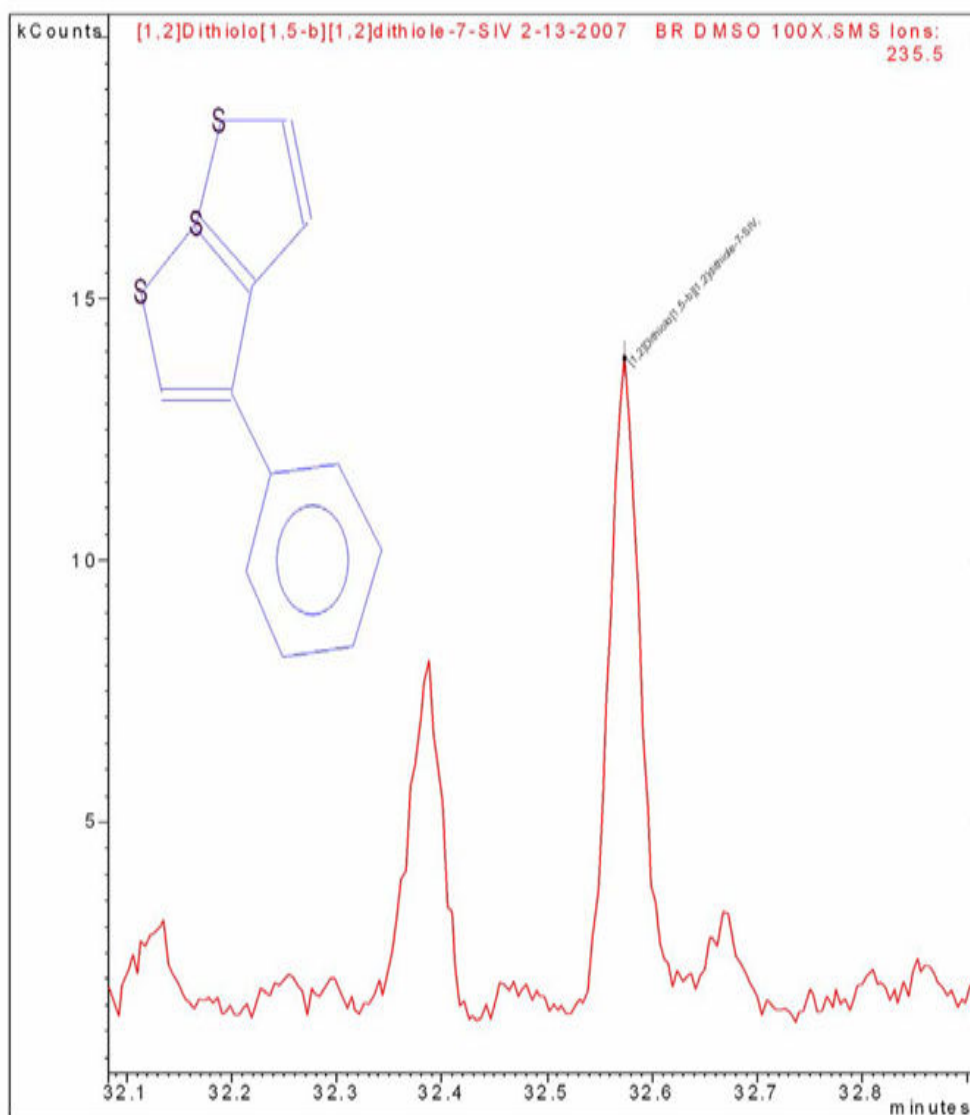


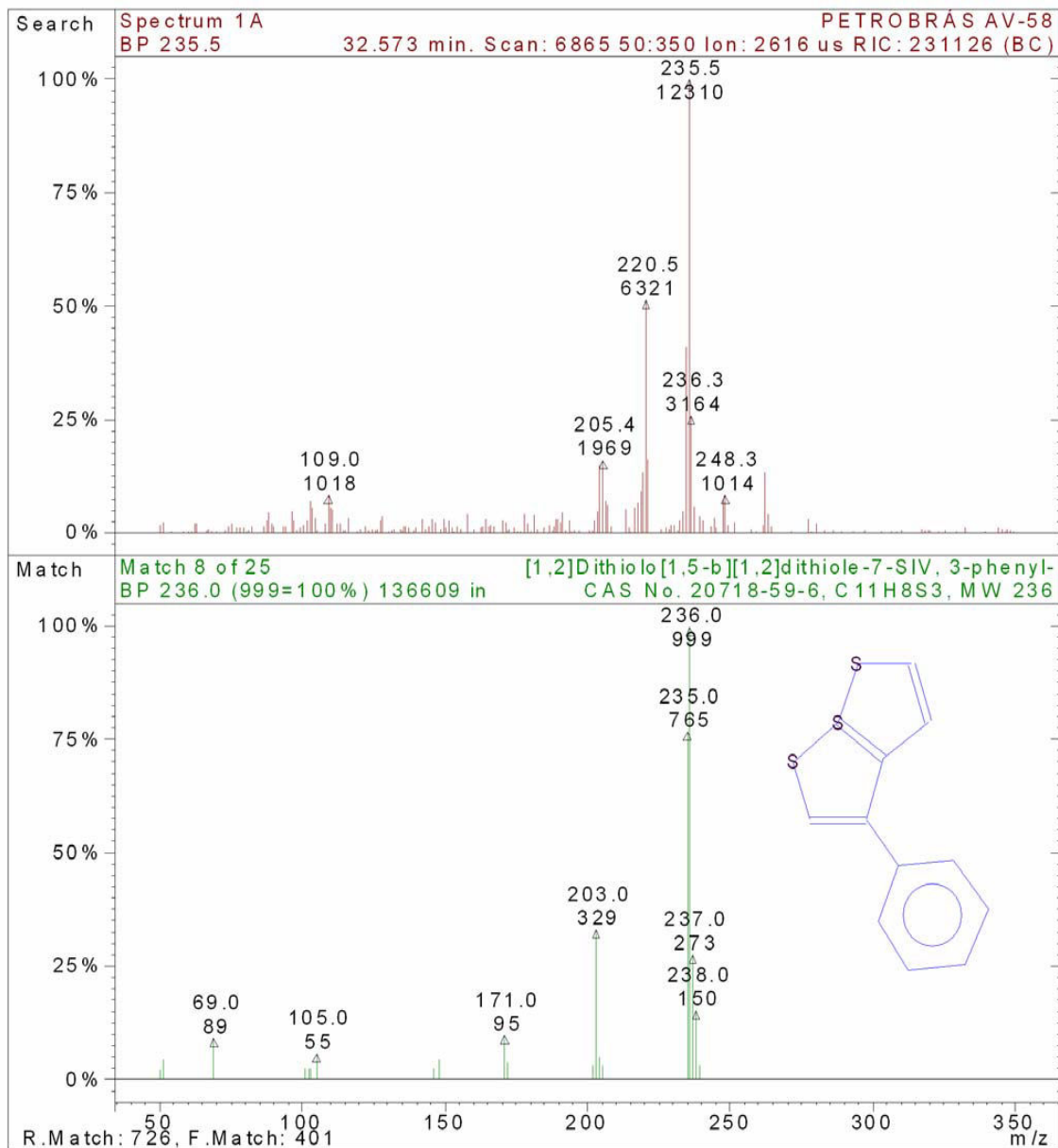


**CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO: NAPHTHO[2,3-B]THIOPHENE, 4,9-DIMETHYL**



**CROMATOGRAMA E ESPECTRO DE MASSAS DO COMPOSTO:  
[1,2]DITHIOLO[1,5-B][1,2]DITHIOLE-7-SIV, 3-PHENYL**





## ANEXO C - PROGRAMAÇÃO DO CROMATÓGRAFO

### PROGRAMAÇÃO DO GC- MS/MS

Parâmetros Cromatográficos		Valores/Situação	
Volume a injetar		0.5 µL	
Pressão da coluna		13.3 psi (pressão constante)	
Temperatura do Injetor		250°C (temperatura constante)	
<b>Programação do forno</b>			
Temperatura Inicial °C	Taxa de Aquecimento °C/min	Manter (min)	Total (min)
150 (Ver nota 1)	0.0	0.00	0.00
270	15.0	0.00	8.00
Divisor em modo Splitless (Com divisão de fluxo)			
Razão de Split: 1:10			
Tempo (min.)		Situação	
Inicial		On (Ligado)	
0,00		Off (Desligado)	
0,50		On (Ligado)	
<b>Amostrador automático</b>			
Parâmetros		Situação	
Syringe Size ( <b>Tamanho da seringa</b> ):		10 µL	
Injection Mode ( <b>Modo de injeção</b> ):		Std/Splitless	
Solvent Penetration Depth ( <b>Profundidade da seringa no solvente</b> )		95%	
Sample Penetration Depth ( <b>Profundidade da seringa na amostra</b> )		95%	
Observações: Limpeza feita com solvente (Metanol)			
Default Clean Vial ( <b>Padrão de limpeza frasco</b> )		I	
Default Clean Volume ( <b>Volume padrão de limpeza</b> )		5.0 µL	
Default Clean Drawup Speed: ( <b>Velocidade de despejo do solvente</b> )		5.0 µL/sec	
Clean Mode Pré-Inj Solvent Flushes ( <b>Limpeza da seringa antes da injeção</b> ):		3	
Clean Mode Pos-Inj Solvent Flushes ( <b>Limpeza da seringa após a injeção</b> ):		5	
Clean Mode Pre-Inj Sample Fluses ( <b>Ambientação da seringa com a amostra</b> ):		3	
Clean Mode Solvent Source ( <b>Posição da fonte de limpeza com solvente</b> ):		II	
Hot Needle time ( <b>Tempo de agulha quente no injetor</b> )		0,00	
Injection rate (µL/sec) ( <b>taxa de injeção</b> )		5,0	
Needle residence time (min.): ( <b>tempo de residência da agulha</b> )		0,00	

## PROGRAMAÇÃO DO GC- MS/MS

### MS METHOD SECTION REPORT

Parâmetros	Situação
Security Options Required ():	EI MS/MS
Mass Data Type ( <b>Tipo de arquivo de massa</b> ):	CENTROID
Method Start Time ( <b>Tempo de início do método</b> ):	0.00 minutes (0.00 minutos)
Number of segments ( <b>Número de segmentos</b> ):	2

#### Segment Number 1 (Segmento número 1)

Description ( <b>Descrição</b> ):	FIL/MUL DELAY (Filamento desligado)
Emission Current: ( <b>Corrente de Emissão</b> )	10 microamps
Mass Defect ():	0 mmu/100 $\mu$
Count Threshold ( <b>Começo da contagem</b> ):	1 Counts
Multiplier Offset:	0 Volts
Cal Gás:	OFF (Desligado)
Scan Time ( <b>Tempo de scaneamento</b> ):	1.000 seconds (1.000 segundos)
Segment Start Time ( <b>Tempo de início do segmento</b> ):	0.00 minutes (0.00 minutos)
Segment End Time ( <b>Tempo de término do segmento</b> ):	3.00 minutes (3.00 minutos)
Segment Low Mass ( <b>Menor segmento de massa</b> ):	40 m/z
Segment High Mass ( <b>Maior segmento de massa</b> ):	120 m/z
Ionization Mode ( <b>Modo de ionização</b> ):	NONE (Não)
Íon Preparation Technique ( <b>Técnica de preparação do íon</b> ):	NONE (Não)

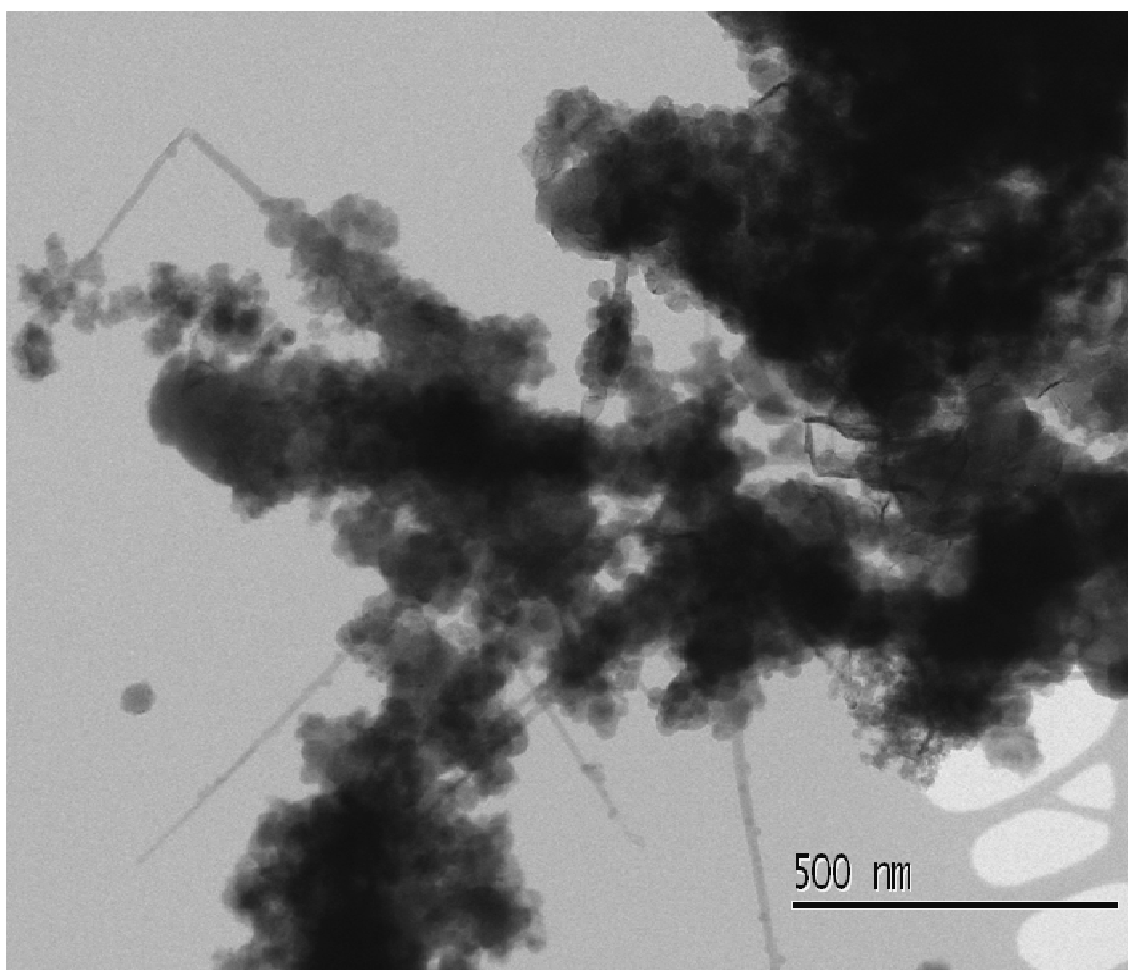
#### Segment Number 2 (Segmento número 2)

Description ( <b>Descrição</b> ):	DBDS
Emission Current: ( <b>Emissão de corrente</b> )	20 microamps
Mass Defect:	0 mmu/100 $\mu$
Count Threshold ( <b>Começo da contagem</b> ):	1 Counts
Multiplier Offset: ( <b>Voltagem da célula fotomultiplicadora</b> )	0 Volts
Cal Gás:	OFF (Desligado)
Scan Time ( <b>Tempo de scaneamento</b> ):	0.500 seconds (0.5 segundos)
Segment Start Time ( <b>Tempo de início do segmento</b> ):	3.00 minutes (3 minutos)
Segment End Time ( <b>Tempo de término do segmento</b> ):	8.00 minutes (8.00 minutos)
Segment Low Mass ( <b>Menor segmento de massa</b> ):	86 m/z

#### Programação do GC- MS/MS (continuação)

Segment High Mass ( <b>Maior segmento de massa</b> ):	96 m/z
Ionization Mode ( <b>Modo de ionização</b> ):	EI AGC
Íon Preparation Technique ( <b>Técnica de preparação do íon</b> ):	MS/MS

**Nota-1:** A temperatura inicial de 150°C é necessária para o uso de Splitless, pois o solvente não deve evaporar muito rapidamente pois causaria pressurização excessiva do detector prejudicando os efeitos de concentração dos analitos na cabeça da coluna e causando back-flush (contaminação das linhas nas proximidades do injetor).

**ANEXO D: MICROGRAFIA DO ADSORVENTE UTILIZADO**



**ANEXO E - ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO**

REIS, M. A. L.; SARAIVA A. F.; VIEIRA M, F, G.; DEL NERO J. **Study of Ink Paper Sensor Based on Aluminum/Carbon Nanotubes Agglomerated Nanocomposites**. Journal of nanoscience and nanotechnology. 2012.