



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Ronaldo Magno Rocha**

**IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO DBDS (DIBENZILDISULFETO) EM  
ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE REATORES E TRANSFORMADORES PELA  
TÉCNICA DE GC-MS/MS E TESTE DE EFICIÊNCIA DE PASSIVADOR DE  
METAL**

**Belém - PA  
2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Ronaldo Magno Rocha**

**IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DO DBDS (DIBENZILDISULFETO) EM  
ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE REATORES E TRANSFORMADORES PELA  
TÉCNICA DE GC-MS/MS E TESTE DE EFICIÊNCIA DE PASSIVADOR DE  
METAL**

ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone de Fátima Pinheiro Pereira.

Dissertação de mestrado apresentada no 2º semestre de 2008 ao programa de pós-graduação em Química, como requisito para obtenção do grau de mestre em Química.

**Belém - PA  
2008**



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CERTIFICADO DE AVALIAÇÃO**

**TÍTULO DO TRABALHO:** Identificação e quantificação do DBDS (Dibenzildisulfeto) em óleo mineral isolante de reatores e transformadores pela técnica de GC-MS/MS e teste de eficiência de passivador de metal.

**MESTRANDO:** Ronaldo Magno Rocha

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Profa. Dra. Simone de Fátima Pinheiro Pereira.

**ORIENTADORA**

---

Profa. Dra. Terezinha Ferreira de Oliveira.

**MEMBRO**

---

Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho

**MEMBRO**

**DATA DA APROVAÇÃO:** 19/12/2008

## **AGRADECIMENTOS**

- Antes de tudo gostaria de agradecer a Deus, a Jesus e a sua mãe Nossa Senhora de Nazaré por tudo que me proporcionaram ao longo dessa caminhada.
- À minha família maravilhosa, meus irmãos Cilene, Gleyce e Cid que abdicaram de muitas coisas em meu favorecimento, a meu pai Lourival, um guerreiro que venceu o câncer e em especial a minha maravilhosa mãe Norma uma mulher que nunca mediu esforços para nos criar, exemplo de mulher exemplo de mãe. À minha esposa Vanessa que sempre esteve ao meu lado me apoiando e me orientando nas dúvidas e nas dificuldades da vida, e por ter me dado à razão da minha vida meu filho Ronald que veio renovar minhas motivações e me tornar cada vez mais determinado a vencer na vida. Amo vocês.
- A minha tia do coração, minha incentivadora, meu espelho, Socorro Magno (“Baroa”) muito obrigado, sem você nada disso seria possível.
- Ao Centro de Tecnologia da Eletronorte cedendo suas instalações para o desenvolvimento deste trabalho e ao MSc. Augusto Saraiva por ter me dado à oportunidade de me redimir de alguns erros, pela confiança depositada e também pelas orientações experientes no enriquecimento do meu conhecimento ao longo deste trabalho.
- À Capes pela bolsa concedida.
- À Profa. Dra. Simone de Fátima Pinheiro Pereira pela compreensão e orientação neste trabalho.
- À Profa. Dra. Terezinha Ferreira de Oliveira pela orientação nos cálculos estatísticos e correções sugeridas e ao Prof. Dr. Geraldo Narciso da Rocha Filho pelas correções e participação na banca.
- Aos amigos da Eletronorte Maurício Araújo de Lima e Clauber dos Santos Bezerra pela ajuda fornecida no decorrer deste trabalho.
- Ao amigo Bruno (Soneca) que sempre me motivou, nunca me deixando desistir, sempre acreditando em meu potencial. Obrigado meu amigo meu irmão.
- E a todos meus amigos da graduação Carlos (Cumpadre), Aliane, Jôse, Itamar, Cris, Leide, Bruno Guimarães, Glayce, Ray, Milena, Macris, Francivaldo, Manoel (Dj.Maneco), Henrique (Madeira).

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim."

Chico Xavier

## RESUMO

O DBDS (dibenzildisulfeto) é um composto corrosivo para os enrolamentos de cobre da parte ativa dos reatores e transformadores do setor elétrico mundial. O produto originado desta corrosão  $\text{Cu}_2\text{S}$  (sulfeto de cobre) é extremamente condutor em relação ao óleo mineral isolante, podendo ocasionar falhas e explosões em reatores e transformadores.

Neste trabalho foi realizada uma avaliação dos equipamentos das principais concessionárias geradoras e transmissoras de energia elétrica no Brasil, (Eletronorte, Eletronuclear, Eletrosul, Chesf, Furnas e Itaipu) quanto à quantificação do DBDS usando a metodologia do GC-MS/MS.

A determinação do DBDS nos óleos minerais isolantes (OMI) envolveu uma extração líquido-líquido com DMSO (dimetilssulfóxido), seguida de sua injeção direta no cromatógrafo a gás com detector de massa (GC-MS/MS). Foi alcançada a linearidade para a faixa de trabalho de 3 - 15 mg/kg, com 0,39 mg/kg e 1,19 mg/kg como limites de detecção e quantificação respectivamente.

Os resultados mostraram que a maioria dos equipamentos avaliados estava com teores de DBDS acima do limite. Tendo em vista a grande contaminação dos OMI dos equipamentos com DBDS, a fabricante do óleo mineral isolante tipo N 10 sugeriu a mitigação dos mesmos a fim de se evitar mais explosões em equipamentos e interromper o processo corrosivo, com um passivador de metal chamado CIBA® Irgamet 39 ou TTA. No decorrer deste trabalho também foi verificada a ineficácia da passivação e outro método de correção foi utilizado, como a substituição do óleo contaminado por óleos não contaminados.

Sendo assim com os resultados obtidos neste trabalho as concessionárias de energia elétrica poderão tomar suas decisões em relação aos equipamentos contaminados com enxofre corrosivo (DBDS).

Palavras-chave: GC-MS/MS, DBDS e óleo mineral isolante.

## ABSTRACT

The DBDS (benzyl disulfide) is a corrosive compound for the windings of copper from active part of reactors and converters of the energy sector worldwide. The product of this corrosion caused  $\text{Cu}_2\text{S}$  (copper sulfide) is extremely conducted in relation to the mineral insulating oil, which can cause failures and explosions in reactors and transformers.

This work was performed an assessment of the main concessionaires generation equipment and transmitters of electricity in Brazil (Eletronorte, Eletronuclear, Eletrosul, Chesf, Furnas and Itaipu) on the quantification of DBDS using the GC-MS/MS methodology.

The determination of DBDS in mineral insulating oil (MIO) involved a liquid-liquid extraction with DMSO (dimethyl sulphoxide), followed by its direct injection in a gas chromatograph mass detector (GC-MS/MS). The linearity was achieved for the range of work from 3-15 mg/kg, with 0.39 mg/kg and 1.19 mg/kg and detection limits and quantification limits respectively.

The results showed that most equipment was evaluated with levels above the limit of DBDS. In view of the large contamination of equipment with DBDS MIO, the manufacturer of insulating mineral oil N 10 suggested to mitigate the same in order to avoid more explosions in equipment and stop the corrosion process, with a liability of metal called CIBA ® Irgamet 39 or TTA, in the course of this work was also verified the ineffectiveness of passivation and other method of prevention was used as the replacement of oil contaminated with oil not contaminated.

So with the results obtained in this work the concession of power may take its decisions in relation to equipment contaminated with corrosive sulfur (DBDS).

Keywords: GC-MS/MS, DBDS and Insulating Mineral Oil.

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iv
<b>RESUMO</b> .....	vi
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>SUMÁRIO</b> .....	viii
<b>ÍNDICE DE QUADROS</b> .....	xi
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	xiii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	xv
<b>ÍNDICE DE SIGLAS</b> .....	xvi
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	18
2.1. OBJETIVO GERAL.....	18
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	19
3.1. TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA .....	19
3.2. PETRÓLEO.....	20
<b>3.2.1. Histórico</b> .....	20
<b>3.2.2. Composição química</b> .....	22
<b>3.2.3. Hidrocarbonetos</b> .....	23
<b>3.2.4. Teor de enxofre no petróleo</b> .....	25
3.3. ISOLAMENTO LÍQUIDO - ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI) .....	31
<b>3.3.1. Utilização</b> .....	31
<b>3.3.2. Componentes do óleo mineral isolante</b> .....	32
<b>3.3.3. Classificação dos óleos minerais isolantes</b> .....	32
<b>3.3.4. Envelhecimento do óleo mineral isolante</b> .....	33
<b>3.3.5. Evolução da presença de enxofre no óleo mineral isolante</b> ... 34	
3.4. ENXOFRE CORROSIVO .....	34
<b>3.4.1. Definição</b> .....	34
<b>3.4.2. Problemas</b> .....	36
<b>3.4.3. Métodos de ensaio</b> .....	37
<b>3.4.4. Enxofre corrosivo (DBDS)</b> .....	38
3.5. PASSIVADOR DE METAL (TTA) .....	40
3.6. CROMATOGRAFIA.....	42

3.6.1. Origem e fundamentos .....	42
3.6.2. Classificação da cromatografia .....	43
3.6.3. Cromatografia gasosa.....	44
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>52</b>
4.1. INSTRUMENTOS UTILIZADOS.....	52
4.2. PADRÕES E SOLUÇÕES.....	52
4.3. ESCOLHA DA COLUNA CROMATOGRÁFICA .....	53
4.4. ESCOLHA DO DETECTOR .....	53
4.5. RESUMO DO FUNCIONAMENTO DO ION TRAP.....	53
4.5.1. Operação do detector em modo MS .....	54
4.5.2. Operação do detector em modo MS-MS.....	56
4.5.3. Representação simplificada da fragmentação do DBDS no íon trap.....	58
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
5.1. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA.....	63
5.1.1. Programação das condições cromatográficas .....	63
5.1.2. Extração do DBDS do óleo mineral isolante .....	63
5.1.2.1. DMSO.....	63
5.1.2.2. Método de extração do DBDS .....	65
5.1.2.3. Utilização do método de pré-concentração .....	66
5.2. TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....	66
5.2.1. Análise de variância da curva analítica .....	66
5.2.2. Estimativas dos coeficientes da curva analítica.....	67
5.2.3. Teste de linearidade da curva analítica .....	67
5.2.4. Validação do modelo de regressão linear .....	69
5.2.5. Cálculo dos limites de detecção e quantificação .....	70
5.2.5.1. Método visual .....	70
5.2.5.2. Método da relação sinal – ruído .....	70
5.2.5.3. Método baseado em parâmetros da curva analítica.....	71
5.3. RESULTADOS DO DBDS PARA O SETOR ELÉTRICO .....	71
5.3.1. Companhia hidrelétrica do São Francisco (Chesf) .....	71
5.3.2. Centrais elétricas do Norte do Brasil S/A (Eletronorte) .....	73
5.3.3. Centrais Elétricas S/A (Eletrosul).....	76
5.3.4. Eletrobrás Termonuclear S/A (Eletronuclear).....	77

<b>5.3.5. Furnas centrais elétricas S/A (Furnas)</b> .....	78
<b>5.3.6. Itaipu binacional (Itaipu)</b> .....	78
5.4. TRATAMENTO ESTATÍSTICO REATOR .....	79
5.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO TRANSFORMADOR.....	82
5.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO GERAL ELETRONORTE .....	86
5.7. TESTE DO PASSIVADOR DE METAL (TTA) FRENTE AO DBDS .....	89
5.8. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DE DBDS PARA QUE O ÓLEO MINERAL ISOLANTE SE TORNE POTENCIALMENTE CORROSIVO.....	94
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	98
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	100
<b>APÊNDICE 1 – NORMAS UTILIZADAS</b> .....	107
<b>APÊNDICE 2 – PROGRAMAÇÃO DO GC-MS/MS</b> .....	108

## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Composição do petróleo.....	22
<b>Quadro 2.</b> Frações obtidas na destilação do petróleo .....	24
<b>Quadro 3.</b> Classificação de óleos crus por tipo (%).....	26
<b>Quadro 4.</b> Estruturas químicas dos principais compostos contendo enxofre encontrados no petróleo .....	27
<b>Quadro 5.</b> Reatividade do enxofre elementar e de compostos de enxofre presentes no petróleo.....	37
<b>Quadro 6.</b> Classificação da cromatografia.....	44

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Presença de enxofre (% em peso) em alguns óleos crus e em seus resíduos de vácuo .....	28
<b>Tabela 2.</b> Óleos básicos adotados na fabricação de OMI.....	35
<b>Tabela 3.</b> Análise de variância da curva de regressão .....	66
<b>Tabela 4.</b> Estimativas dos coeficientes da curva analítica .....	67
<b>Tabela 5.</b> Concentração de DBDS em reatores da Chesf .....	72
<b>Tabela 6.</b> Concentração de DBDS em transformadores da Chesf.....	73
<b>Tabela 7.</b> Concentração de DBDS em reatores da Eletronorte .....	74
<b>Tabela 8.</b> Concentração de DBDS em transformadores da Eletronorte .....	74
<b>Tabela 9.</b> Concentração de DBDS em reatores da Eletrosul.....	76
<b>Tabela 10.</b> Concentração de DBDS em transformadores da Eletrosul .....	76
<b>Tabela 11.</b> Concentração de DBDS em transformadores da Eletronuclear.....	77
<b>Tabela 12.</b> Concentração de DBDS em reatores de Furnas.....	78
<b>Tabela 13.</b> Concentração de DBDS em transformadores de Itaipu .....	79
<b>Tabela 14.</b> Estatística descritiva reator .....	80
<b>Tabela 15.</b> Resultados dos testes de diferença de média e igualdade de variância do DBDS nos reatores por concessionárias.....	82
<b>Tabela 16.</b> Estatística descritiva transformador .....	84
<b>Tabela 17.</b> Resultados dos testes de diferença de média e igualdade de variância do DBDS nos transformadores .....	85
<b>Tabela 18.</b> Estatística descritiva para a concentração de DBDS nos transformadores e reatores da Eletronorte por regional.....	87
<b>Tabela 19.</b> Eficiência do Passivador (TTA) frente ao Enxofre Corrosivo (DBDS) 91	
<b>Tabela 20.</b> Degradação do passivador ao longo do tempo nos equipamentos da 2 <sup>o</sup> Etapa de Tucuruí.....	93
<b>Tabela 21.</b> Programação do GC-MS/MS .....	108

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Detalhe do núcleo de um transformador de potência.....	20
<b>Figura 2.</b> Depósito de sulfeto de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) sobre o condutor de cobre.....	37
<b>Figura 3.</b> Falha em transformador elevador 13,8 kv - 70 MVA (Volume de Óleo: 25.000 L, Tipo de óleo: N – 10) .....	39
<b>Figura 4.</b> Espessura da camada de sulfeto de cobre sobre o condutor de cobre	40
<b>Figura 5.</b> Derivado de tolutriazol – TTA, utilizado atualmente como passivador, N,N-bis 2-etilhexil-4-metil-1h-benzotriazol-1-metanamina (nome comercial Ciba®Irgamet 39) .....	42
<b>Figura 6.</b> Michael S. Tswett .....	43
<b>Figura 7.</b> Desenho esquemático para cromatografia gasosa .....	46
<b>Figura 8.</b> Injetor para cromatógrafo gasoso.....	48
<b>Figura 9.</b> Representação interna de uma coluna capilar .....	49
<b>Figura 10.</b> Desenho simplificado do ion trap .....	55
<b>Figura 11.</b> Ciclo MS .....	56
<b>Figura 12.</b> Função scan (um sub-ciclo) em modo MS-MS.....	57
<b>Figura 13.</b> Representação da fragmentação da molécula de DBDS .....	58
<b>Figura 14.</b> Formação de íons positivos da molécula de DBDS.....	59
<b>Figura 15.</b> Armazenamento de íons positivos (íon trap) .....	60
<b>Figura 16.</b> Análise (scan) .....	61
<b>Figura 17.</b> Fragmentograma da molécula de DBDS.....	62
<b>Figura 18.</b> Fim do ciclo .....	62
<b>Figura 19.</b> Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa (GC - 63MS/MS) .....	63
<b>Figura 20.</b> Curva analítica para quantificação de DBDS em OMI.....	68
<b>Figura 21.</b> Concentração do DBDS no reator (mg/kg).....	79
<b>Figura 22.</b> Concentração média, mínima e máxima de DBDS no reator (mg/kg)	81
<b>Figura 23.</b> <i>Box-plot</i> para a concentração de DBDS no reator - concessionária ..	81
<b>Figura 24.</b> Concentração do DBDS no transformador (mg/Kg) .....	83
<b>Figura 25.</b> Concentração média, mínima e máxima de DBDS no transformador (mg/Kg) .....	84
<b>Figura 26.</b> <i>Box-plot</i> para a concentração de DBDS no transformador.....	85

<b>Figura 27.</b> Concentração do DBDS no transformador e reator da Eletronorte (mg/Kg) .....	86
<b>Figura 28.</b> Concentração média, mínima e máxima de DBDS no transformador e reator da Eletronorte (mg/kg) .....	88
<b>Figura 29.</b> <i>Box-plot</i> para a concentração de DBDS nos transformadores e reatores da Eletronorte.....	89
<b>Figura 30.</b> Teste de corrosividade .....	90
<b>Figura 31.</b> Cromatograma de análise de DBDS .....	91
<b>Figura 32.</b> Consumo de TTA ao longo do tempo.....	92
<b>Figura 33.</b> Preparação das lâminas de cobre eletrolítico.....	95
<b>Figura 34.</b> Posição correta da lâmina na amostra. ....	95
<b>Figura 35.</b> Borbulhamento de nitrogênio na amostra. ....	96
<b>Figura 36.</b> Amostras após ensaio.. .....	96
<b>Figura 37.</b> Tabela utilizada na identificação de enxofre corrosivo (Método visual). .....	97
<b>Figura 38.</b> Avaliação da concentração mínima de DBDS.....	97

## ÍNDICE DE SIGLAS

ABNT - Agência Brasileira de Normas Técnicas  
AEPT - Altura equivalente a uma placa teórica  
ANP - Agência Nacional de Petróleo  
°API - Grau API do American Petroleum Institute (Grau API do Instituto Americano de Petróleo)  
ASTM - American Society for Testing and Materials  
BT - Benzotiofeno  
CGL - Cromatografia gás-líquido  
CGS - Cromatografia gás-sólido  
Chesf - Centrais Elétricas do São Francisco  
CID - Collision induced dissociation (Dissociação induzida por colisão)  
CV - Coeficiente de variação  
DBDS - Dibenzildisulfeto  
DBPC - Di-terc-butil-*p*-cresol  
DBT - Dibenzotiofeno  
DMSO - Dimetil Sulfóxido  
Eletronorte - Centrais Elétricas do Norte do Brasil S/A  
Eletronuclear - Eletrobrás termonuclear S/A  
Eletrosul - Centrais elétricas do sul do Brasil  
ELL - Extração líquido-líquido  
FE - Fase estacionária  
FM - Fase móvel  
Furnas - Furnas centrais elétricas S/A  
GC - Cromatografia Gasosa  
HA - Hidrocarbonetos Alifáticos  
HC - Hidrocraqueamento  
HDS - Hidrodessulfurização  
HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
HPLC - High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência)  
ITAIPU - Itaipu binacional  
LD - Limite de detecção

LMD - Limite mínimo de detecção

LQ - Limite de quantificação

MS - Mass Spectrometry (Espectrômetro de massa)

OMI - Óleo mineral isolante

POP - Poluentes Orgânicos Persistentes

RF - Rádio Frequência

SCOT - Support-coated open tubular (tubular aberta com suporte recoberto)

TTA - Tolutriazol

WCOT - Wall-coated open tubular (tubular aberta com parede revestida)

XRF - X-Ray Fluorescence (Fluorescência de raios-X)

## 1. INTRODUÇÃO

O óleo mineral isolante utilizado em aparelhos elétricos (transformadores, disjuntores, reatores, religadores etc.) é extraído do petróleo. Sua composição e características dependem da natureza do petróleo do qual foi extraído e do processo de refino utilizado na sua preparação.

O óleo mineral isolante é uma mistura de hidrocarbonetos em sua maioria, e de não hidrocarbonetos, também chamados de heterocompostos, em pequena proporção. Estima-se em cerca de 2900 o número de compostos existentes no óleo mineral isolante, dos quais 90% ainda não foram identificados (MILASCH, 1984).

Nos últimos 20 anos as falhas e/ou explosões ocorridas em transformadores e reatores, trouxeram grandes prejuízos. Análises de causas realizadas após os sinistros em diversas localidades do mundo apontaram à necessidade de estudar esse fenômeno e de verificar se as normas e métodos de análise existentes eram capazes de detectar o efeito do enxofre corrosivo no óleo mineral isolante nas espiras de cobre dos equipamentos.

Esses problemas com enxofre corrosivo têm sido estudados desde 1948 (CLARK & 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 eram considerados “não corrosivos” (SCATIGGIO, 2005), pois a maioria dos óleos passavam nos testes (LEWAND, 2003) assim houve necessidade de 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 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, sendo assim, após constatação, inspeção interna, de ataque ao cobre na parte superior dos enrolamentos pelo enxofre, ocasionando curto entre espiras pela formação do sulfeto de cobre. Tornou urgente a necessidade de se determinar o mecanismo

da falha e de se desenvolver metodologias para se diagnosticar e prevenir o processo.

Em um primeiro momento, o único fato comum era que estes reatores operavam em locais com temperatura ambiente extremamente elevada (sertão da Bahia e do Maranhão) fazendo supor que a temperatura estaria envolvida no processo (SIEMENS, 2005).

Enquanto o conteúdo total de enxofre nos óleos diminui desde o início dos anos 90, aparentemente nos últimos 10-15 anos, houve um aumento da presença de enxofre corrosivo (e de falhas relacionadas). Atualmente, muitos pesquisadores concordam que estão surgindo “novos” agentes corrosivos / mecanismos de corrosão, diferentes daqueles encontrados ocasionalmente no passado (NOVA TRANS & TSN, 2006). Neste contexto, este trabalho apresenta uma metodologia para identificar e quantificar o DBDS (Dibenzildissulfeto), principal composto organosulfurado corrosivo ao cobre, no óleo mineral isolante.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolvimento de Metodologia analítica para identificação e quantificação de DBDS (dibenzildissulfeto) em óleo mineral isolante pela técnica de GC-MS/MS – cromatografia gasosa com detector de massa.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Quantificar as concentrações de DBDS nos equipamentos das principais concessionárias de energia elétrica do Brasil.
- b) Avaliar o passivador de corrosão frente ao DBDS;
- c) Avaliar a concentração mínima de DBDS para que o óleo mineral isolante se torne potencialmente corrosivo.
- d) Sugerir possíveis soluções para o problema do enxofre corrosivo.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA

Transformadores de potência são equipamentos importantes e de alto custo no contexto dos sistemas elétricos de potência. São máquinas estáticas 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.

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

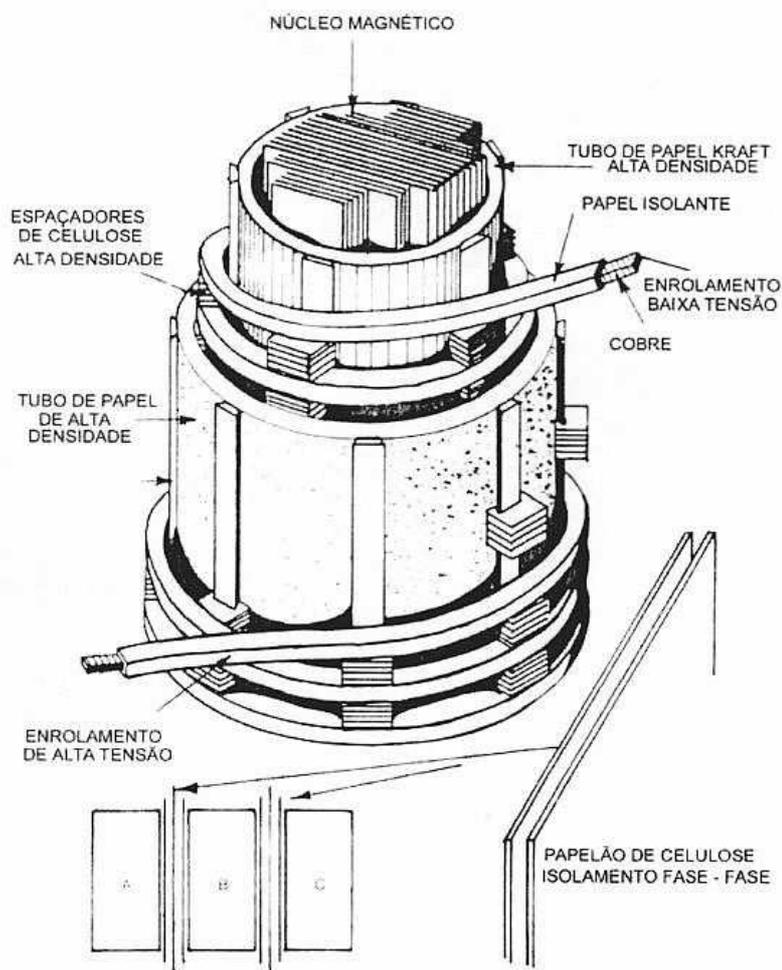
Também fazem parte do núcleo dos transformadores, resinas e fibras que são empregadas com a finalidade de fixar os componentes isolantes e magnéticos. Materiais elastoméricos e tintas compatíveis com o OMI são utilizados com a finalidade de promover a vedação e a proteção do equipamento (MYERS et al., 1981; KARSAI et al., 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, proporcionam um aumento na vida útil do equipamento em serviço (MORAIS, 1990).



**Figura 1.** Detalhe do núcleo de um transformador de potência.

Fonte: MYERS et al., 1981

## 3.2 PETRÓLEO

### 3.2.1 Histórico

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. Embora objeto de muitas discussões no passado, hoje se tem como certa a sua origem orgânica, sendo uma combinação de moléculas de carbono e hidrogênio (UNICAMP, 2006).

Trata-se de combustível fóssil resultante da transformação e decomposição de matéria orgânica de plantas aquáticas e animais pré-

históricos, que foram se acumulando ao longo de milhões de anos (de 15 a 500 milhões de anos) no fundo dos mares, lagos e pântanos (UNICAMP *apud* SILVA, 2005).

O petróleo é encontrado nas bacias sedimentares que são formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos e calcários, ocupando os poros rochosos, acumulando-se e formando as jazidas (SILVA, 2005).

Existem evidências de que o petróleo vem sendo utilizado desde a Antiguidade. Nabucodonosor usou o betume como material de liga nas construções dos Jardins Suspensos da Babilônia, os egípcios o utilizaram nas pirâmides e para embalsamar os mortos, enquanto os gregos e romanos o utilizaram com fins bélicos (UNICAMP, 2006).

Entretanto, somente a partir de 1859 é que o petróleo passou a ser explorado e utilizado comercialmente na indústria farmacêutica e de iluminação, com a descoberta do primeiro poço produtor na Pensilvânia, nos Estados Unidos. Como medicamento, serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais e seu uso externo combatia dores, câimbras e outras moléstias. As primeiras lâmpadas de querosene substituíram as velas de cera, lâmpadas de óleo de baleia e iluminação por gás e carvão, permitindo ao homem iluminação noturna para ler, escrever e trabalhar. Desse modo, tornou-se imprescindível às comodidades da vida cotidiana, além de produzir combustível e energia (SILVA, 2005).

Inicialmente, o petróleo era obtido a partir de poços naturais ou escavações manuais em terras ou águas rasas. Em 1886, a Pensilvânia era responsável por 60% da produção mundial de petróleo, o que correspondia a 28 milhões de barris por ano (PEDROZO *apud* SILVA, 2005). Hoje, o petróleo é obtido por métodos e processos mecânicos de perfuração e exploração de poços cada vez mais complexos e sofisticados tecnologicamente. Na costa brasileira são obtidos de poços submarinos localizados em lâminas d' água acima de 2000 metros de profundidade (SILVA, 2005).

### 3.2.2 Composição química

A composição química e a natureza física do petróleo 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, dentre estes: carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre, conforme observado no Quadro 1.

**Quadro 1.** Composição do Petróleo.

Elemento	%
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 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 deste obtêm-se diversas frações úteis que continuam sendo misturas de hidrocarbonetos, porém com menos componentes que o petróleo cru original (SILVA, 2005).

Componentes de diferentes pesos moleculares, em várias combinações, formam os petróleos, que são divididos em três grupos de acordo com o peso molecular (API *apud* SILVA, 2005): Componentes leves (baixo peso molecular), componentes intermediários (médio peso molecular), componentes pesados (alto peso molecular).

A quantidade de cada produto refinado vai depender do tipo de óleo a partir do qual foram obtidos e da complexidade da refinaria em que os mesmos são processados (SILVA, 2005).

### 3.2.3 Hidrocarbonetos

O petróleo em seu estado natural é uma mistura complexa de inúmeros compostos diferentes, sendo que, a maioria deles é formada apenas por carbonos e hidrogênio, os hidrocarbonetos.

Nas refinarias, o petróleo no estado natural é separado por processos de destilação em diferentes frações de compostos alifáticos, aromáticos e asfálticos durante o refinamento. É através do refino do óleo lubrificante que se obtém o OMI. No Quadro 2 são mostradas as frações obtidas na destilação do petróleo.

**Quadro 2.** Frações obtidas na destilação do petróleo.

Fração	Ponto de ebulição °C	Número de átomos de carbono	Uso direto
Gás	Abaixo de 20	C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub>	Aquecimento
Éter de Petróleo	20 - 60	C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	Solvente industrial
Nafta leve	60 - 100	C <sub>6</sub> - C <sub>7</sub>	Solvente industrial
Gasolina	40 - 200	C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub>	Combustível
Querosene	175 - 325	C <sub>11</sub> - C <sub>18</sub>	Combustível para aviação e solvente
Óleo lubrificante	Acima de 400	C <sub>15</sub> - C <sub>40</sub>	Lubrificante
Asfalto	Não volátil		Isolante e agregante para pavimentos

Fonte: Modificado de McCain *apud* DUARTE, 2003.

Segundo MEANS *et al.* (1980), tanto os hidrocarbonetos alifáticos (HA) quanto os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) podem ser originados por fontes naturais ou antropogênicas. Entre as fontes antropogênicas observam-se os derramamentos de petróleo ou combustíveis, a pirólise e combustão incompleta de gás, carvão, óleo e madeira. Os hidrocarbonetos alifáticos incluem os n-alcenos, alcenos ramificados, cicloalcenos e os alcenos e são originados principalmente por biossíntese, mas podem ser obtidos a partir de óleos e graxas.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos possuem grupos polinucleares do anel benzênico, altamente lipofílicos que podem ser formados naturalmente durante a queima incompleta de matas, como também são produzidos por combustão, pirólise e pirossíntese de qualquer material orgânico. Podem ainda apresentar pequenas concentrações no petróleo cru (não destilado). A presença de HPA pode estar associada ao processamento, combustão e derramamento de combustíveis fósseis (MEANS *et al.*, 1980).

### 3.2.4 Teor de enxofre no petróleo.

Segundo Gary (2001), o teor de enxofre, juntamente com o %API são duas das propriedades que tem maior influência sobre o valor do petróleo.

É possível classificar o petróleo em relação a cadeias e anéis ou em relação à natureza das moléculas. Essas classificações apresentam diferenças notáveis para o mesmo óleo cru.

Para esclarecer esses diferentes critérios, no Quadro 3 são apresentadas as quantidades relacionadas às duas principais classificações mencionadas anteriormente.

Com base na classificação dos óleos crus, parece que a porcentagem de cadeias parafínicas (lineares ou ramificadas) é a estrutura de hidrocarboneto mais freqüente na grande maioria dos óleos crus encontrados até hoje. Por outro lado, se a análise for baseada na caracterização que o anel naftênico dá à molécula como um todo, o hidrocarboneto mais freqüentemente encontrado é o anel naftênico ligado a cadeias parafínicas. Esta consideração não é válida para os óleos crus altamente parafínicos.

Petróleos com mais de 0,5% de enxofre, geralmente requerem maior processamento que aqueles com menor teor. Embora o termo “ácido” ou “azedo” (do inglês, *sour*) inicialmente tenha sido usado para referir-se aos petróleos que tinham elevada quantidade de H<sub>2</sub>S (sulfeto de hidrogênio), independente do teor de enxofre total, o termo é atualmente empregado para designar qualquer petróleo que tenha um teor de enxofre alto o suficiente que necessite um processamento especial.

**Quadro 3.** Classificação de óleos crus por tipo (%)

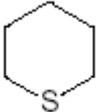
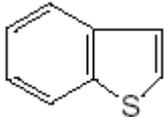
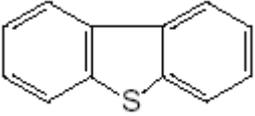
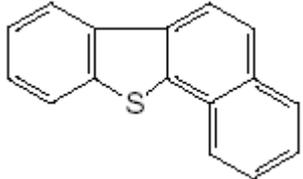
Tipo de hidrocarboneto	Óleos crus parafínicos	Óleos crus parafínico-naftênicos	Óleos crus naftênicos	Óleos crus aromáticos-naftênicos	Óleos crus aromáticos
Cadeias parafínicas	70 – 80	60 – 70	55 – 65	45 – 50	
Anéis naftênicos	20 – 15	30 – 25	35 – 30	35 – 25	
Anéis aromáticos (inclusive heteroátomos)	10 – 5	10 – 5	10 – 5	20 – 25	
Moléculas parafínicas	40 – 45	25 – 35	12 – 18	10 – 16	
Moléculas naftênicas	35 – 40	40 – 45	65 – 70	35 – 45	
Moléculas aromáticas	10 – 15	12 – 17	15 – 20	25 – 35	40 – 45
Resinas e asfaltenos	4 – 6	4 – 8	5 – 10	12 – 15	
	Pensilvânia	Venezuela	Venezuela	Califórnia	Bornéu
	Oriente médio, Líbia	Califórnia	Baku, Mar Cáspio		Urais

Fonte: CAMPI, 2007.

Compostos de enxofre estão entre os mais importantes contaminantes, sendo que este é o terceiro elemento de maior abundância encontrado no óleo bruto (ARRUDA & SANTELLI, 1997; BABICH & MOULIJN, 2003; BAILEY & GEHRING, 1961). Embora estes compostos estejam presentes em uma variedade de estruturas, as condições durante a formação e maturação de um reservatório podem provocar a existência preferencial de algumas formas. Dentre as principais formas de ocorrência, mostradas no Quadro 4, destacam-se as mercaptanas, os sulfetos e polissulfetos, os compostos de enxofre contendo anéis, tais como tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos, seus derivados alquilados, além de estruturas contendo também nitrogênio e oxigênio, H<sub>2</sub>S

(sulfeto de hidrogênio) e enxofre elementar, cuja ocorrência é rara (SPEIGHT, 2001).

**Quadro 4.** Estruturas químicas dos principais compostos contendo enxofre encontrados no petróleo.

Estruturas	Nome
RSH	Tióis (mercaptanas)
RSR'	Sulfetos
	Sulfetos Cíclicos
RSSR'	Dissulfetos
	Tiofeno
	Benzotiofeno
	Dibenzotiofeno
	Naftobenzotiofeno

Fonte: SPEIGHT, 2001.

Em termos gerais, compostos de enxofre estão presentes em todos os petróleos e, na maioria das vezes, é válida a tendência que, quanto maior a densidade do petróleo, maior o seu teor de enxofre (SPEIGHT, 2001).

No petróleo, a presença de compostos de enxofre contribui para a corrosão dos equipamentos nos processos de refino e provoca o envenenamento de catalisadores metálicos na indústria petroquímica (JAYARAMAN & SAXENA, 1995). Em produtos acabados, além do impacto sobre a poluição ambiental, a presença de compostos de enxofre é prejudicial,

contribuindo para a corrosividade dos mesmos. A conversão do enxofre a  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  durante a combustão e a posterior reação com água, leva à formação de ácido sulfúrico, que é responsável pela corrosão em equipamentos e pela incidência de chuva ácida (NADKARNI, 2000). Na tabela 1 é mostrada a concentração de enxofre (% em peso) de alguns óleos crus e em seus resíduos de vácuo.

**Tabela 1.** Presença de enxofre (% em peso) em alguns óleos crus e em seus resíduos de vácuo.

Tipo de óleo Cru	Gravidade específica a 15/4 °C	Teor sulfúrico no óleo Cru	Teor sulfúrico no resíduo de vácuo
Agha Jari (Irã)	0,845	1,36	2,5
Basrah (Iraque)		1,05	3,5
Kirku (Iraque)	0,842	1,98	n.a
Kuwait (Iraque)		2,54	4,4
Lagomar (Venezuela)		1,40	2,3
Lagunillas (Venezuela)	0,952	2,18	3,5
Qatar Marine (Catar)		1,29	3,9
Qatif (Arábia Saudita)	0,889	2,57	4,0
Tibu (Colômbia)	0,788	0,12	n.a
Zarzaitine (Argélia)		0,04	0,10

Fonte: CAMPI, 2007

O aumento do teor sulfúrico nos resíduos obtidos após a destilação a vácuo é uma tendência geral mesmo que uma quantidade notável de enxofre, como sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), componha os gases que fluem para fora da coluna de cima. Além disso, certa quantidade de  $\text{H}_2\text{S}$  também é dissolvida nos fluxos de líquidos mais leves que saem da parte superior da coluna de destilação como cortes laterais.

Uma observação notável é o fato de que esse resíduo de destilação a vácuo, juntamente com alguns cortes de gás óleo pesado, são as matérias-primas dedicadas à fabricação de óleos lubrificantes básicos: entre esses óleos,

os de viscosidade mais baixa são posteriormente refinados de modo a obter óleos minerais isolantes (CAMPI, 2007).

Na gasolina, por exemplo, compostos de enxofre promovem a corrosão de partes do motor e pistões, acúmulo de depósitos, além de retardar o desempenho de conversores catalíticos. Enxofre livre apresenta corrosividade similar a sulfetos, dissulfetos e tiofenos. Ainda, mercaptanas causam a corrosão do cobre na presença de ar (ANTON et al., 1995). No caso do diesel, a presença de compostos de enxofre, além de aumentar o desgaste do motor, contribui para a formação de depósitos na câmara de combustão e sobre os pistões, que podem causar diversas avarias nos veículos e emissão de particulados. Para os combustíveis de uso industrial, tais como os óleos lubrificantes, um alto conteúdo de compostos de enxofre pode reduzir a resistência à oxidação, aumentar a deposição de sólidos e, do ponto de vista ambiental, agrava a emissão de particulados (NADKARNI, 2000).

A distribuição dos compostos de enxofre nas várias frações do petróleo varia de acordo com a origem do petróleo, sendo que, de maneira geral, a proporção de enxofre presente em uma dada fração aumenta com o seu ponto de ebulição. No entanto, frações destiladas de ponto de ebulição médio podem, eventualmente, conter mais compostos de enxofre que frações de ponto de ebulição mais alto devido à decomposição de moléculas de alto peso molecular durante a destilação. Durante o processamento dos petróleos, moléculas de H<sub>2</sub>S presentes, tendem a se concentrar nas frações mais leves, devido ao seu baixo peso molecular (SPEIGHT, 2001).

Frações com pontos de ebulição mais altos contêm, relativamente, mais compostos de enxofre e, além disso, estes compostos possuem peso molecular mais elevado. Enquanto que nas frações de baixo ponto de ebulição predominam, principalmente, estruturas alifáticas, nas frações com ponto de ebulição mais elevado são encontradas, principalmente, compostos que contêm anéis tiofênicos e estruturas condensadas, mais difíceis de serem degradados. As frações mais pesadas presentes na gasolina e no diesel apresentam, basicamente, benzotiofenos (BT) alquilados, dibenzotiofenos (DBT) e alquil-dibenzotiofenos (BABICH & MOULIJN, 2003).

Alguns dos compostos sulfurados sofrem reações térmicas em temperaturas relativamente baixas. No caso do enxofre elementar, em temperaturas próximas a 150 °C, em ambiente redutor ou na presença de hidrogênio, inicia-se a evolução de H<sub>2</sub>S. Acima de 260 °C, alguns compostos orgânicos de enxofre de peso molecular intermediário também podem liberar H<sub>2</sub>S. No entanto, compostos de enxofre organicamente ligados, de estruturas condensadas e elevado peso molecular, não reagem nem mesmo quando altas temperaturas são aplicadas nos processos de tratamento (JAYARAMAN & SAXENA, 1995). Geralmente, os compostos de enxofre mais voláteis, presentes nas frações de ponto de ebulição intermediário, podem ser removidos nos processos de tratamento, como a hidrodessulfurização, enquanto que os compostos de estrutura mais complexa, como benzotiofenos, tendem a se concentrar no resíduo de destilação. Diferenças de corrosividade, reatividade, estabilidade térmica e à oxidação, são atribuídas às diferentes estruturas em que os compostos de enxofre podem ocorrer. Quanto à reatividade, verifica-se que esta varia muito, dependendo da estrutura da molécula e do ambiente em torno de átomo de enxofre (SPEIGHT, 2001).

Um alto conteúdo de compostos de enxofre em produtos de petróleo é considerado nocivo e a remoção destes ou sua conversão para estruturas menos danosas é um importante aspecto do processo de refino. Nesse sentido, a dessulfurização torna-se um processo importante no refino do petróleo. Avanços nas tecnologias de dessulfurização existentes tem se tornado importante área de pesquisa, devido às mudanças na legislação em muitos países que exigem a redução do teor de enxofre em derivados do petróleo (SAMPANTHAR et al., 2006). Para a remoção de enxofre, o processo catalítico convencional empregado nas refinarias é a hidrodessulfurização (HDS). Neste processo, a remoção de enxofre do petróleo bruto e suas frações é conduzida a alta temperatura sob pressão de hidrogênio e com o uso de catalisadores do tipo Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocorrendo a conversão de compostos sulfurados a H<sub>2</sub>S e hidrocarbonetos. A principal limitação do processo HDS é que o mesmo não é igualmente efetivo para todos os compostos organosulfurados, tendo em vista suas diferenças de reatividade e estabilidade química frente ao processo,

em especial, para o caso dos compostos que apresentam anéis condensados e contendo substituintes alquílicos (BABICH & MOULIJN, 2003).

Tendo em vista a importância da determinação de enxofre, várias organizações como a *American Society for Testing and Materials* (ASTM), nos Estados Unidos e o *Institute of Petroleum* (IP), no Reino Unido, tem se dedicado a correlacionar e padronizar métodos de inspeção e avaliação de petróleo e produtos de petróleo. Dentre as metodologias mais amplamente empregadas destacam-se a fluorescência de raios-X (XRF) e a combustão seguida de detecção por infra-vermelho (IR) ou iodométrica do SO<sub>2</sub> liberado (KELLY et al., 1994; NADKARNI, 2000; OSTERMANN et al., 2002). Além das metodologias oficiais, diversos procedimentos estão disponíveis na literatura, tanto envolvendo a determinação direta, como utilizando procedimentos de preparação da amostra previamente a etapa de decomposição. A escolha de um determinado método depende, sobretudo, da matriz da amostra em questão, da concentração de enxofre na amostra da instrumentação disponível e da precisão desejada.

A determinação da concentração de enxofre no petróleo e seus derivados é uma etapa importante do processo produtivo, pois além das regulamentações, a qualidade e conseqüentemente o preço do petróleo estão diretamente relacionados à quantidade de enxofre presente. Dessa forma, a determinação do enxofre no petróleo não é somente de interesse da química analítica, mas, sobretudo, de importância industrial e econômica (BARMAN et al., 2001; HEILLMANN et al., 2004; KELLY et al., 1994)

### 3.3. ISOLAMENTO LÍQUIDO – ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI)

#### 3.3.1 Utilização

O OMI utilizado em equipamentos elétricos como transformadores e reatores é obtido a partir do refino de uma fração dos hidrocarbonetos coletados durante a destilação do petróleo e corresponde à fração obtida entre 300 °C e 400 °C, e suas características variam conforme sua procedência e tecnologia empregadas (CLARK, 1962; LIPSTEIN & SHAKNOVISH, 1970).

### 3.3.2 Componentes do óleo mineral isolante

É uma mistura de compostos na qual a maioria das moléculas é constituída por carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos) e, em pequenas quantidades, por compostos que apresentam nitrogênio, enxofre e oxigênio em sua estrutura (WILSON, 1980).

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).

### 3.3.3 Classificação dos óleos minerais isolantes

A classificação do OMI em parafínico ou naftênico é, normalmente, realizada segundo a norma ASTM D 2140-91, através de 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 com cadeias parafínicas ( $C_P$ ), carbonos naftênicos ( $C_N$ ) e carbonos aromáticos ( $C_A$ ).

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 ( $C_P$ ). Óleos com  $C_P$  inferiores à 50% são considerados naftênicos enquanto que aqueles com  $C_P$

iguais ou superiores à 56% são classificados como parafínicos. Os óleos com valores de  $C_P$  entre 50 e 56% são classificados como óleos intermediários (NYNAS, 2004).

### **3.3.4 Envelhecimento do óleo mineral isolante**

Durante a operação do transformador o óleo passa por um processo de envelhecimento, resultado da elevação de temperatura, ação do oxigênio e do contato com materiais presentes na sua construção, como metais (cobre e ferro). Como consequência, ocorre a deterioração das propriedades isolantes do óleo. Além disso, os subprodutos oriundos da degradação do OMI promovem a aceleração do processo degradativo do isolamento sólido e a formação de borra.

O processo que rege a oxidação dos hidrocarbonetos é o mecanismo de peroxidação, levando a formação de hidroperóxidos. Após a formação destes compostos, muitos subprodutos de oxidação são formados, os quais diferem de acordo com a espécie que lhes deu origem (LIPSTEIN & SHAKNOVISH, 1970).

Os subprodutos formados, também chamados de produtos intermediários, são álcoois, aldeídos e cetonas, os quais, na presença de oxigênio, geram ácidos carboxílicos. Devido à sua natureza polar e ácida, os ácidos carboxílicos são agentes agressivos ao papel isolante e demais materiais presentes no transformador.

Na etapa final do processo oxidativo do OMI ocorrem reações de polimerização, onde, várias moléculas reagem formando compostos de alto peso molecular que se depositam na forma de borra. Esta borra, insolúvel e de característica ácida, deposita-se sobre os enrolamentos, prejudicando a transferência de calor do cobre para o óleo, elevando a temperatura do papel isolante e, atacando-o quimicamente (MILASCH, 1984; FERNANDES, 1999).

Nos transformadores isolados a OMI, o desgaste químico deste material isolante é, normalmente, monitorado por ensaios químicos e físico-químicos em laboratórios especializados, sendo este acompanhamento realizado por praticamente todas as concessionárias do setor elétrico. São bastante conhecidos a eficiência técnica e o retorno financeiro deste monitoramento, garantindo eficácia na geração, transmissão e distribuição de energia elétrica.

A partir do momento em que as propriedades físico-químicas do OMI em uso no transformador não atenderem mais às características de dielétrico, ou seja, o fluido apresenta um alto grau de deterioração oxidativa e térmica, este é substituído por um novo fluido ou submetido a um processo regenerativo.

A substituição ou a regeneração de um OMI que não atende às características de dielétrico é extremamente importante para evitar a degradação prematura do isolamento sólido do transformador.

O setor elétrico nacional dispõe de metodologias de monitoramento programado do OMI, baseadas na realização de ensaios normalizados, visando avaliar parâmetros indicadores da boa funcionalidade e da eficiência do sistema isolante líquido, servindo também como indicadores do estado geral do equipamento no qual o fluido se encontra (MORAIS, 1990).

### **3.3.5 Evolução da presença de enxofre nos óleos minerais isolantes.**

Na Tabela 2 é apresentada uma lista de alguns tipos de óleos básicos adotados durante as últimas décadas na fabricação de óleos minerais isolantes.

Na primeira coluna, as letras N e P indicam, respectivamente, a natureza do hidrocarboneto (naftênico ou parafínico); a segunda letra indica o método de refino (A = Ácido, S = Solvente, H = Hidrogenação). Para o Hidrocraqueamento, foi utilizado o símbolo HC.

Sobre o teor sulfúrico, não se menciona aqui qualquer método de análise, pois foram utilizados métodos diferentes: as quantidades repetidas podem, assim, ser comparadas, desde que se leve essa observação em consideração.

## **3.4. ENXOFRE CORROSIVO**

### **3.4.1 Definição**

Denomina-se de 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. 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 os danos.

**Tabela 2 . Óleos básicos adotados na fabricação de OMI (continua)**

<b>Óleo básico Óleo isolante</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Ano de referência</b>	<b>Viscosidade (cst a 40°C)</b>	<b>S% em massa</b>
LVI 50 (N-S)	Shell RU	1965	22,0	0,40
NSR 45 (N-S/H)	Shell RU	1968	15,5	0,11
MVIN 40 (N-S)	Shell Curaçao	1968	8,52	0,2
1501 Óleo Spindle (N-S)	Am. Petr.Co. (EUA)	1974	14,0/16,5	0,25
B1 L ("65 PALE") (N-A)	Rondine (IT)	1978	16,0	1,80
100 S.N. (P-S)	Omar (IT)	1982	25/28	0,24
MVIN 45 (N-H)	Deutsche Shell	1986	8,52	0,25
100 S.N. (P-S)	Jordan Refinery (Beiji - Jordânia)	1996	18,5/21,0	0,46
S 14 (N-S)	Nynas (S)	1996	13,1/14,3	0,03
GB Nytrafo 11 (N-H)	Izla Curaçao Nynas (S)	1998	9,67	< 0,01
Univolt 52 (P-H)	Exxon (França)	1998	7,7	0,1
VOC 70 HT (P-S)	Enoc (Dubai)	1999	11,0/13,0	0,1
HT 60 (HC)	Petrocanada	1999	9,98	< 2 mg/kg
HT 80 (HC)	Petrocanada	1999	14,78	< 2 mg/kg
SN 70 (P-S/H)	Agip Petroli (IT)	2000	11,77	< 0,4
SN 80 (P-S/H)	Agip Petroli (IT)	2000	14,0	< 0,4
TRAFO 10X (HC)	Neste Oil (FIN)	2000	7,2	< 1 mg/kg
T-1500 (P-S)	Gulf (Índia)	2001	11	(Gost) 0,3

**Tabela 2 . Óleos básicos adotados na fabricação de OMI (conclusão)**

<b>Óleo básico Óleo isolante</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Ano de referência</b>	<b>Viscosidade (cst a 40°C)</b>	<b>S% em massa</b>
Diala AX (N-S/H)	Deutsche Shell	2002	9,3	0,07
SN 150 (P)	Amoc (Egito)	2003	28,12	0,17
SN 70 (P-S/H)	Ina Rijeka (Cro)	2004	11,0/16	0,40
SN 90 (P-S)	M.O. Hellas (GR)	2005	14,5/16,5	0,46
STAR 2 (P-H)	Motiva (EUA)	2005	9,0/11,0	< 0,03
STAR 3 (P-H)	Motiva (EUA)	2005	10,9/13,6	< 0,03

Fonte: CAMPI, 2007

Se todas as reações com o enxofre corrosivo ou reativo ocorrerem na vizinhança imediata do condutor de cobre, o sulfeto de cobre será encontrado somente no papel isolante. 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).

### 3.4.2 Problemas

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)

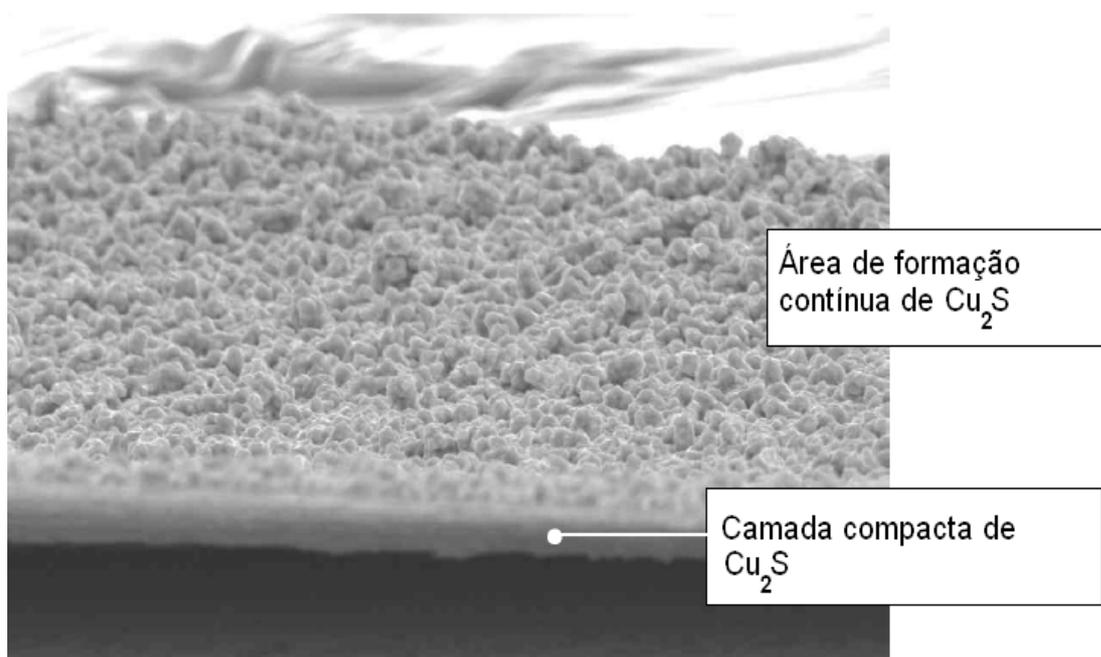
O efeito provocado pelo enxofre corrosivo em sistemas do transformador pode ser severo a respeito da falha do instrumento. Os problemas com enxofre corrosivo têm sido estudados desde 1948, quando F.M. Clark e E.L. Raab emitiram um relatório a respeito do assunto para o desenvolvimento do método dentro das 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 (Quadro 5).

### 3.4.3 Métodos de ensaio

No Brasil, a norma ABNT NBR 10505 (ABNT, 1988) usada para determinação de enxofre corrosivo, é adotada, onde se 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.



**Figura 2.** Depósito de sulfeto de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) sobre o condutor de cobre.

Fonte: LEWAND & PAUL, 2006

**Quadro 5 .** Reatividade do enxofre elementar e de compostos de enxofre presentes em petróleo.

Grupo	Fórmula química	Reatividade
Enxofre elementar	S	Muito reativo
Mercaptanas (thiois)	R-SH	Muito reativo
Sulfetos (thio-éteres)	R-S-R <sub>1</sub>	Reativo
Disulfetos	R-S•S-R	Reativo
Thiofenos	Cinco-membered anel contendo enxofre	Muito estável

Fonte: LEWAND, 2003

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 N 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 realiza-se 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.

#### 3.4.4 Enxofre corrosivo (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<sub>14</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub> com peso molecular de 246,4 u.m.a, com relação ao percentual de seus elementos na molécula está na seguinte composição C 68.24%, H 5.73%, S 26.03%.

Preparado por uma reação de “Cloreto de benzil” com “Disulfeto sodio ou Polisulfeto de sódio, com ponto de fusão 71-72°C, decompõe-se em >270°C é

praticamente insolúvel em água. Solúvel em éter, benzeno, metanol aquecido e etanol aquecido.

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 bensiico” (SCATIGGIO et al., 2006).

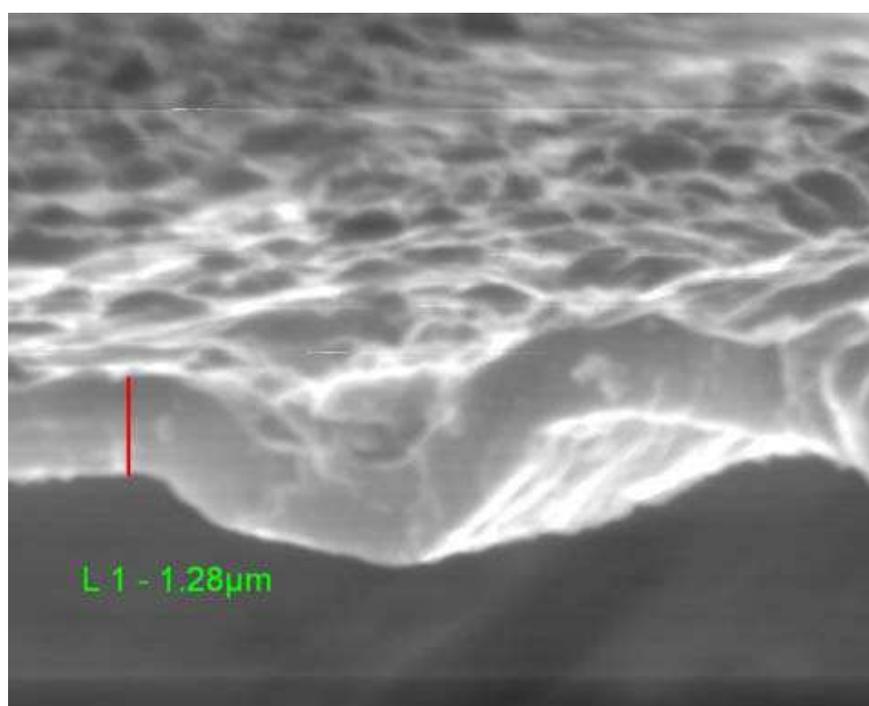
Há alguns anos têm ocorrido muitas falhas em grandes transformadores e reatores de potência associadas com a presença do enxofre corrosivo em OMI (figura 3). Estes problemas ocorreram com OMI associados ao problema do enxofre corrosivo e estes foram especificados como não corrosivos dentro da ASTM D1275 (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 resistência dielétrica do isolamento do condutor é excedida pela tensão de voltagem que pode ser influenciada por voltagens transitórias (LEWAND, 2006).



**Figura 3.** Falha em transformador elevador 13,8 kv - 70 MVA (Volume de Óleo: 25.000 L, Tipo de óleo: N – 10)

Fonte: WANDERLEY, 2005

Um interesse importante é que há uma população de transformadores e reatores que estão em serviço com óleos que tem enxofre corrosivo excessivo ou uma propensão formá-lo. Muitas das falhas parecem ter ocorrido nos últimos anos com equipamentos que estiverem em serviço de 1-7 anos. Durante este período de tempo, o número de unidades com óleo duvidoso que foram colocadas em serviço podia representar um grande valor monetário mesmo sendo uma porcentagem pequena das unidades totais em serviço, só não está aí o custo do aparelho, há também perda de renda e possíveis multas reguladoras se o transformador não é entregue como especificado em contratos (LEWAND, 2006).



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

Fonte: LEWAND & PAUL, 2006

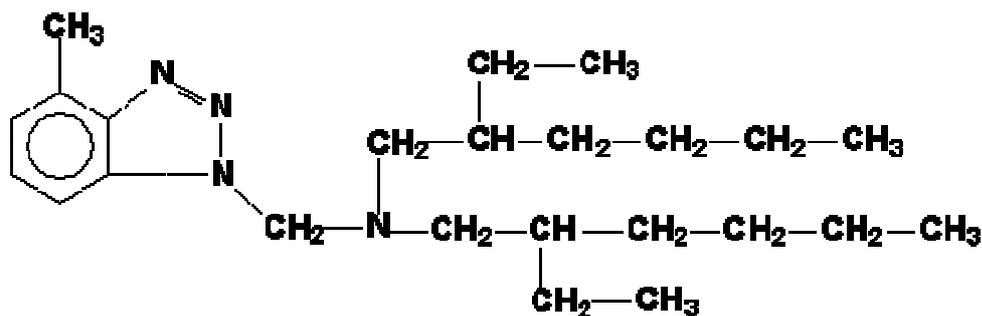
### 3.5. PASSIVADOR DE METAL (TTA)

Os passivadores (figura 5) são compostos químicos que, quando adicionados ao meio corrosivo, diminuem a sua agressividade. Após a adição do passivador no óleo o mesmo tende a migrar para as superfícies de cobre dos condutores. Com isso há a proteção do cobre em relação à corrosão pelo

enxofre. Sendo que, o processo de passivação resulta em diminuição do teor de passivador dissolvido no óleo isolante, o que pode resultar em teste positivo de corrosão no ensaio realizado em laboratório. Dessa forma, foi feito um estudo dos desempenhos dos passivadores, o tempo de vida útil e a efetividade de suas utilizações (LEWAND, 2006).

Este interesse sobre enxofre corrosivo dirigiu vários fabricantes de transformador e refinadoras de OMI a recomendar o uso de passivadores de metal. Há diferentes tipos de passivadores que podem ser usados, mas o que foi recomendado para o problema do enxofre corrosivo foi o TTA onde é aconselhável ter uma concentração em torno de 100 mg/kg. Então o que são exatamente passivadores? Embora passivadores terem sido usados durante muito tempo na indústria de lubrificação seu uso é relativamente novo na indústria elétrica. Passivadores, também conhecido como desativadores de metal, reage com superfícies reativas de metal e metais dissolvidos tal como cobre e prata e reduzem seu índice de reação com compostos presentes no óleo. Isto inclui reações de oxidação com compostos orgânicos e reações com enxofre corrosivo (LEWAND, 2006).

Os passivadores são compostos de dois tipos básicos, a base de enxofre e base de nitrogênio. O primeiro uso sugerido de passivadores em óleo de transformador foi em 1967 por J.J. Melchior e I.W. Mills da Companhia de óleo de Sol. O artigo que eles escreveram falava da estabilidade de oxidação de óleos de transformador em resposta a oxidação acelerada (fator de poder oxidação estimada), os resultados dos testes que eles executaram sugeriram que o uso de um desativador de metal (passivador) revestiria a superfície do cobre, que foi usado como um catalisador na experiência. O passivador diminuiu o efeito catalítico do cobre e a quantidade de íons cobre dissolvido no óleo, este reduziu a oxidação do óleo e a formação de produtos secundários danosos. O passivador foi usado em alguns casos para este propósito. O passivador também foi usado por alguns fabricantes de transformadores no Japão para supressão estática (LEWAND, 2006).



**Figura 5.** . Derivado de tolutriazol – TTA, utilizado atualmente como passivador, N,N-bis 2-etilhexil-4-metil-1h-benzotriazol-1-metanamina (nome comercial Ciba®irgamet 39)Fonte: SIEMENS, 2005.

### 3.6. CROMATOGRAFIA

#### 3.6.1 Origem e fundamentos

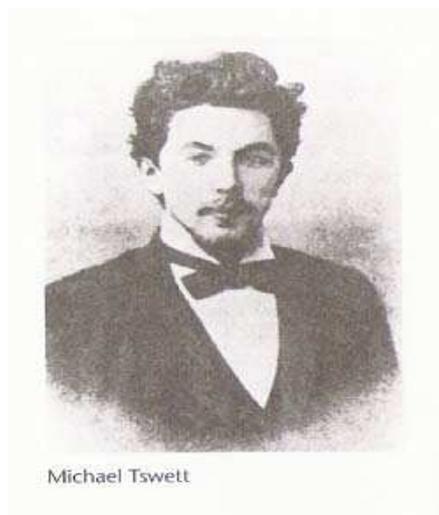
A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis: a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de composição entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação (DEGANI et al., 1998).

A descoberta da cromatografia como uma técnica analítica, é, geralmente, atribuída ao botânico russo M. Tswett (Figura 6) o qual, no início deste século, conseguiu separar pigmentos de cloroplastos contidos em folhas verdes de plantas utilizando um tubo de vidro cheio com carbonato de cálcio. Apesar do fato de que D.T. Day separou frações de petróleo utilizando esta técnica na mesma época, Tswett foi o primeiro a compreender e interpretar o processo cromatográfico como hoje é aceito, empregado o termo cromatografia para descrever as zonas coloridas que se moviam dentro da coluna de vidro (COLLINS & BRAGA, 1987).

O botânico russo, ao descrever suas experiências na separação dos componentes de extratos de folhas, demonstrou que a passagem do éter de petróleo (fase móvel) através de uma coluna de vidro preenchida com carbonato de cálcio (fase estacionária), à qual se adicionou o extrato, levou à separação dos componentes em faixas coloridas.

Apesar deste estudo e de outros anteriores, que também poderiam ser considerados precursores do uso dessa técnica, a cromatografia foi praticamente ignorada até a década de 30. A teoria da cromatografia em fase gasosa encontra-se bem estabelecida desde o início dos anos 60, quando foi redescoberta (LANÇAS, 1993). A partir daí, diversos trabalhos na área possibilitaram seu aperfeiçoamento e, em conjunto com os avanços tecnológicos, levaram-na a um elevado grau de sofisticação, o qual resultou no seu grande potencial de aplicação em muitas áreas.

A cromatografia pode ser utilizada para identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos compostos de uma mistura (DEGANI et al., 1998).



**Figura 6.** Michael S. Tswett

Fonte: Fundação Oswaldo Cruz, 2005.

### **3.6.2 Classificação da Cromatografia**

A cromatografia, em geral, é classificada em função de sua fase móvel, e ainda seu mecanismo de separação ou tipo de equilíbrio envolvido. No Quadro 6 está representado um resumo da classificação da cromatografia.

**Quadro 6 . Classificação da cromatografia.**

Classificação	Fase móvel	Fase estacionária	Método específico	Tipo de equilíbrio
Líquida	Líquido	Líquido	Líquido-líquido	Partição entre líquidos imiscíveis
		Sólido	Líquido-sólido	Adsorção
		Resina de troca iônica	Troca iônica	Troca iônica
Gasosa	Gás	Líquido	Gás-líquido	Partição entre gás e líquido
		Sólido	Gás-sólido	Adsorção

Fonte: Fundação Oswaldo Cruz, 2005.

### 3.6.3 Cromatografia gasosa

Dentre os métodos modernos de análise química, a cromatografia ocupa um nicho importante no que se refere à separação, identificação (através do tempo de retenção) e quantificação de compostos químicos. As terminologias e símbolos deste importante método de análise foram normatizadas no Brasil por Lanças e McNair (PICELI, 2005).

A cromatografia é definida por CIOLA (1985) como sendo 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.

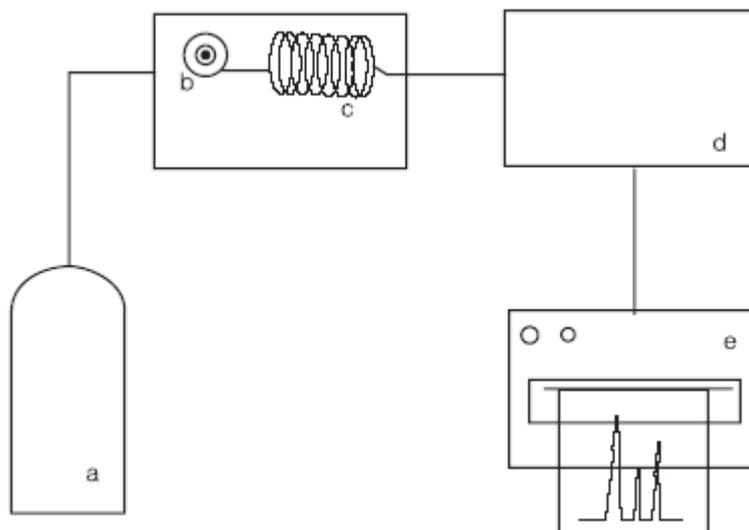
A interação entre a FE e FM deve ser nula. O hélio é muito utilizado como FM, sendo considerado o gás de arraste mais utilizado em cromatografia seguido pelo nitrogênio. O hidrogênio é melhor, porém mais caro (HELMING *apud* PICELI, 2005).

Neste trabalho iremos nos deter à experiência apenas com a cromatografia gasosa. A cromatografia gasosa é um método físico de separação dos compostos de uma mistura através de uma fase gasosa móvel sobre um sorvente estacionário. 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, isto é, os analitos a serem separados devem apresentar uma razoável pressão de vapor à temperatura de separação. 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.

#### A - Aparelhagem para 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 7 é apresentada a aparelhagem de um sistema para cromatografia gasosa.



**Figura 7.** 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, 1998.

#### A.1 - Gás de arraste

O gás de arraste usado é o hélio, o nitrogênio, o 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 à gás emprega-se mais comumente o nitrogênio (e a um custo mais elevado o hélio) (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

#### A.2 - Injetor

Na CG, a seção do cromatógrafo à 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 microseringas hipodérmicas. Amostras sólidas podem ser dissolvidas em um

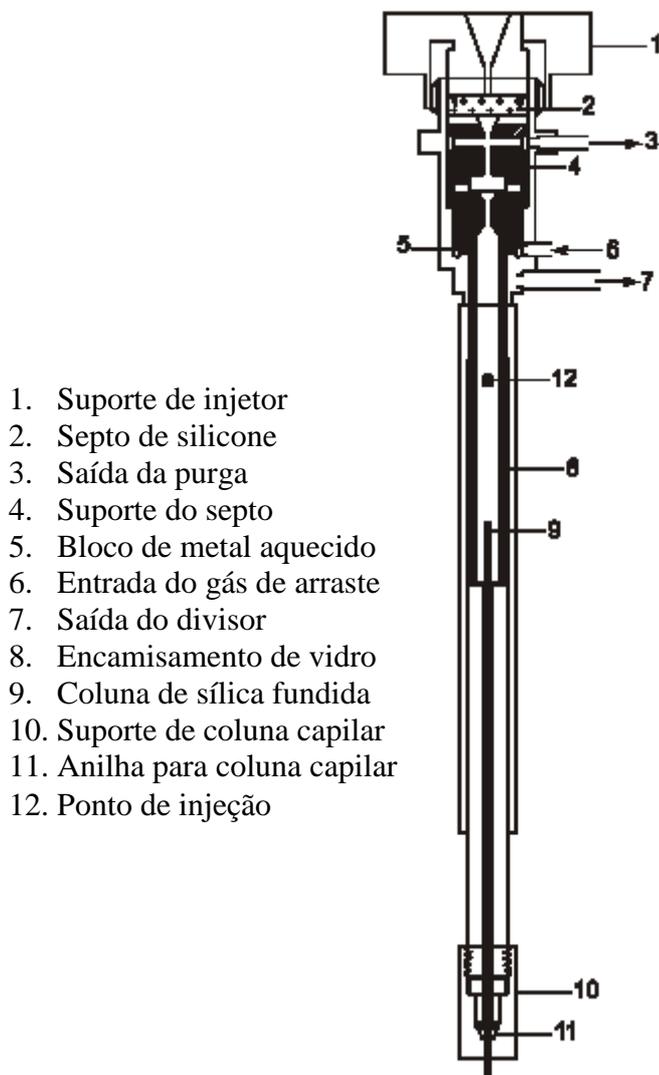
solvente adequado. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra. A amostra deve entrar na coluna num pequeno volume, para evitar alargamento dos picos. Na figura 8 é apresentado um injetor para cromatógrafo gasoso (AQUINO NETO & NUNES, 2003).

### A.3 – Colunas:

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 8.** Injetor para cromatógrafo gasoso.

Fonte: Varian, 2003.

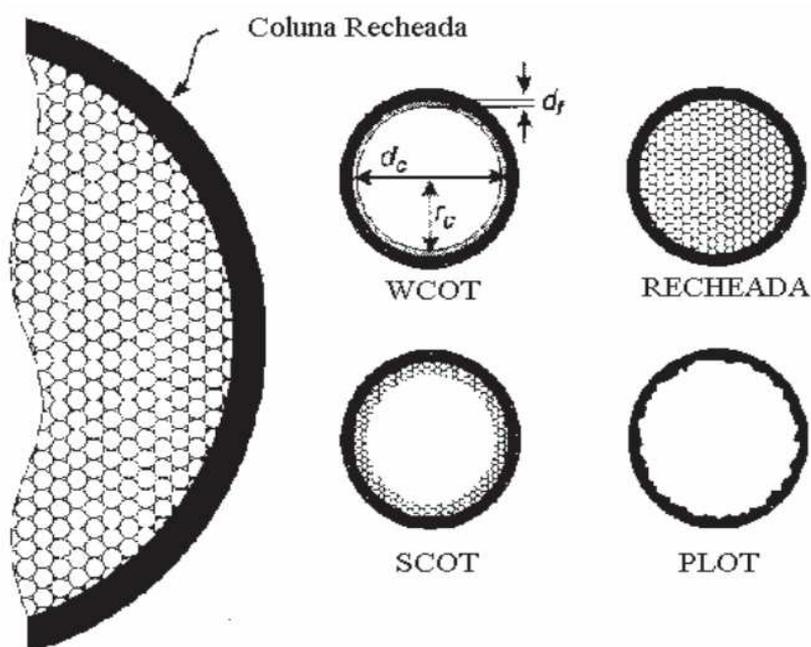
É possível eliminar o suporte granular usando um longo capilar de metal, vidro ou polímero orgânico, onde as paredes agem como suporte para fase líquida estacionária. Dimensões típicas são 0,25mm de diâmetro interno por 50m de comprimento, com uma altura equivalente a uma placa teórica de menos de 1mm.

Skoog et al.; 1998 classifica as colunas capilares como:

- *Wcot (wall-coated open tubular)*: tubular aberta com parede revestida. São simplesmente tubos capilares recobertos com uma fina camada de fase estacionária (figura 9).
- *Scot (support-coated open tubular)*: 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 9).

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 9.** Representação interna de uma coluna capilar

Fonte: Denise et al., 2005

#### A.4 – 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. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. 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 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.

### 4.2. 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 100 $\mu$ L e 1000 $\mu$ L.

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

a. *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.

b. *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.

#### 4.3. ESCOLHA DA COLUNA CROMATOGRÁFICA

A possibilidade de mais de 2000 compostos presentes na composição de óleos minerais isolantes com pesos moleculares relativamente altos e por serem formados basicamente por carbono e hidrogênio com cadeias longas e anéis aromáticos; 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.

#### 4.4. ESCOLA DO 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.

#### 4.5. RESUMO DO FUNCIONAMENTO DO ION TRAP

A espectrometria de massas (MS-MS) oferece um método de alta especificidade para determinação de DBDS, haja vista que o OMI apresenta inúmeros compostos organosulfurados em sua composição onde a intensidade de sinal de acúmulo de fragmentos iônicos específicos é monitorado por um pequeno período de tempo. A técnica MS-MS reduz interferências de íons com mesma massa (interferência isobárica) uma vez que a segunda fragmentação gerará fragmentos que poderão caracterizar melhor o composto de interesse, o que não ocorre quando se trabalha apenas com MS. A especificidade é aumentada com as duas fragmentações e duas separações de massa por carga, o que é na verdade uma redução de ruído e interferências. A

préconcentração que ocorre na câmara permite obter um melhor limite de detecção que na técnica do quadrupolo (VARIAN, 2003).

#### 4.5.1 Operação do detector em modo MS

O sistema ion trap (Figura 10) confina íons em uma mesma região espacial onde estes íons experimentam campos eletromagnéticos variáveis com o tempo. As etapas que ocorrem em processo MS são:

1. Introdução da amostra (saída da coluna capilar).
2. Ionização dos compostos por impacto de elétrons provenientes de um filamento e cessação da emissão destes elétrons;
3. Fragmentação dos compostos. A depender da estrutura original e do excesso de energia de desestabilização (interna) presente na estrutura, o composto ionizado (íon ou molécula) se fragmenta. Este processo forma íons e fragmentos neutros.
4. Acúmulo de íons: Os íons (moleculares e fragmentos) após produzidos são armazenados e estabilizados na cavidade do íon trap onde ficam movimentando-se em órbitas definidas.
5. Análise de íons: Aplica-se uma voltagem crescente (RF) no eletrodo anel que circula a câmara do íon trap, quando os íons são seqüencialmente ejetados de acordo com a relação massa/carga. A voltagem na qual um íon é ejetado da cavidade é chamada voltagem de ressonância. Nesta voltagem ou acima dela os íons formam feixes colimados para cima e para baixo. Os íons que seguem para baixo chocam-se com o multiplicador de elétrons sendo detectados.

Todos estes processos ocorrem em frações de segundos, sendo que um processo completo (um scan) geralmente dura entre 0,2 e 1 segundo.

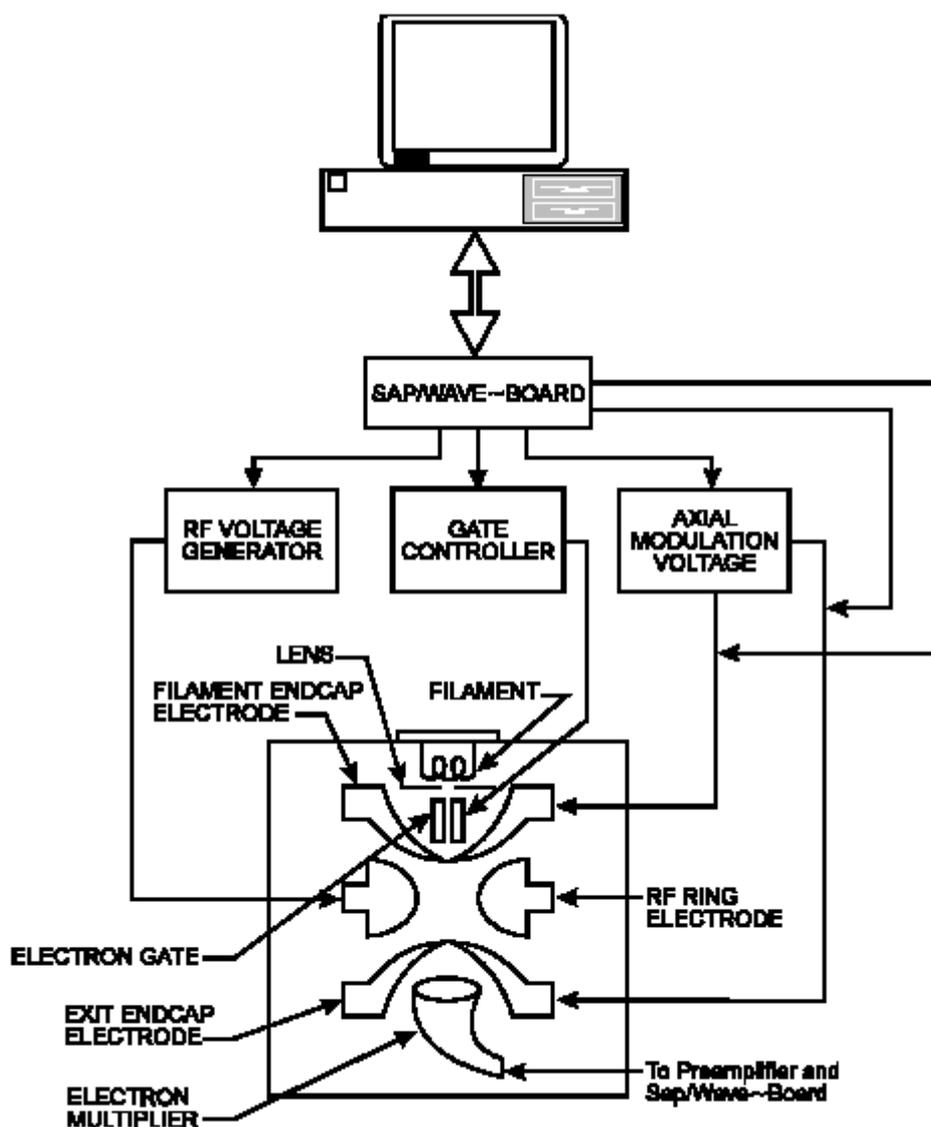
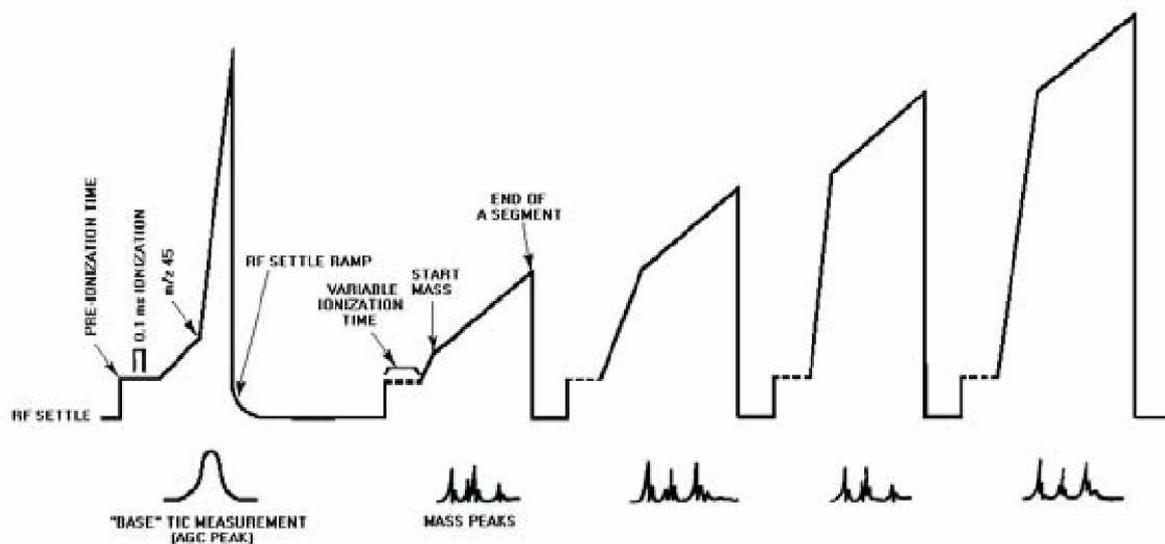


Figura 10. Desenho simplificado do ion trap

Fonte: Varian, 2003

**MODO MS:** Na figura 11 é mostrada toda a função de scan com auto ganho no sistema ion trap Varian. Observar o rápido pré-scan no início, que visa mudar (reduzir) o tempo de ionização nos scans, evitando “saturação” do trap. Observar também que após o pré-scan um ciclo (scan) é sempre dividido em 04 sub-ciclos com faixas crescentes de massas, sendo que cada sub-ciclo é

composto por “ionização/fragmentação/armazenamento” e análise dos íons (voltagem crescente).



**Figura 11.** Ciclo MS

Fonte: Varian, 2003

#### 4.5.2 Operação do detector em modo MS–MS

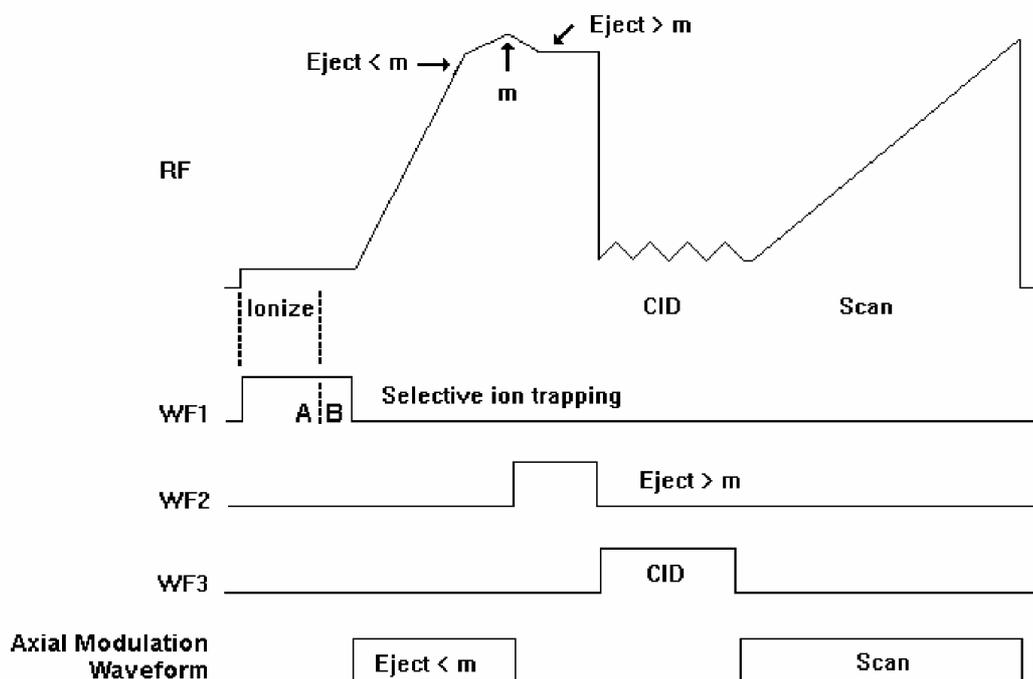
Na técnica MS-MS, usando impacto de elétrons, a etapa de ionização é acompanhada de uma etapa de ejeção dos outros compostos da matriz (ou seja, pesos bem maiores e bem menores que o do analito) através da aplicação de ondas de multifrequência.

A etapa de acúmulo de íons é acompanhada por um processo em duas etapas, onde na primeira aumentando o valor de voltagem RF no eletrodo anel que circula a câmara do ion trap ejetam-se os íons com massas abaixo da do analito. Na segunda etapa uma onda de multifrequência expulsa os íons com massa maior que a do analito. Ainda nesta etapa podem se produzir íons (fragmentação do íon molecular) por colisão (CID = collision induced dissociation) com o gás hélio (gás de arraste). Neste momento uma segunda fragmentação pode ser facilitada de duas maneiras que aumentam a energia cinética dos íons:

- Excitação não-ressonante (mais usada): um campo dipolo suplementar de baixa frequência é aplicado entre as extremidades do trap;
- Excitação ressonante: um campo dipolo suplementar de alta frequência é aplicado entre as extremidades do trap. Neste caso a frequência deve coincidir com a frequência de oscilação do íon trapeado. O uso deste tipo de excitação permite maior seletividade por ter especificidade com a faixa de massa sendo excitada, mas exige que se otimize mais variáveis de programação do ciclo MS-MS.

O desenvolvimento e adaptação de métodos é uma etapa crítica e que demanda muito tempo. A otimização do GC-MS-MS para os diversos tipos de compostos organosulfurados exige bom conhecimento da técnica e do software do cromatógrafo.

Na figura 12, é apresentado um esquema da função Scan (um sub-ciclo) em modo MS-MS (ver figura 11 para comparar com o sub-ciclo MS).



*MS/MS Scan Function*

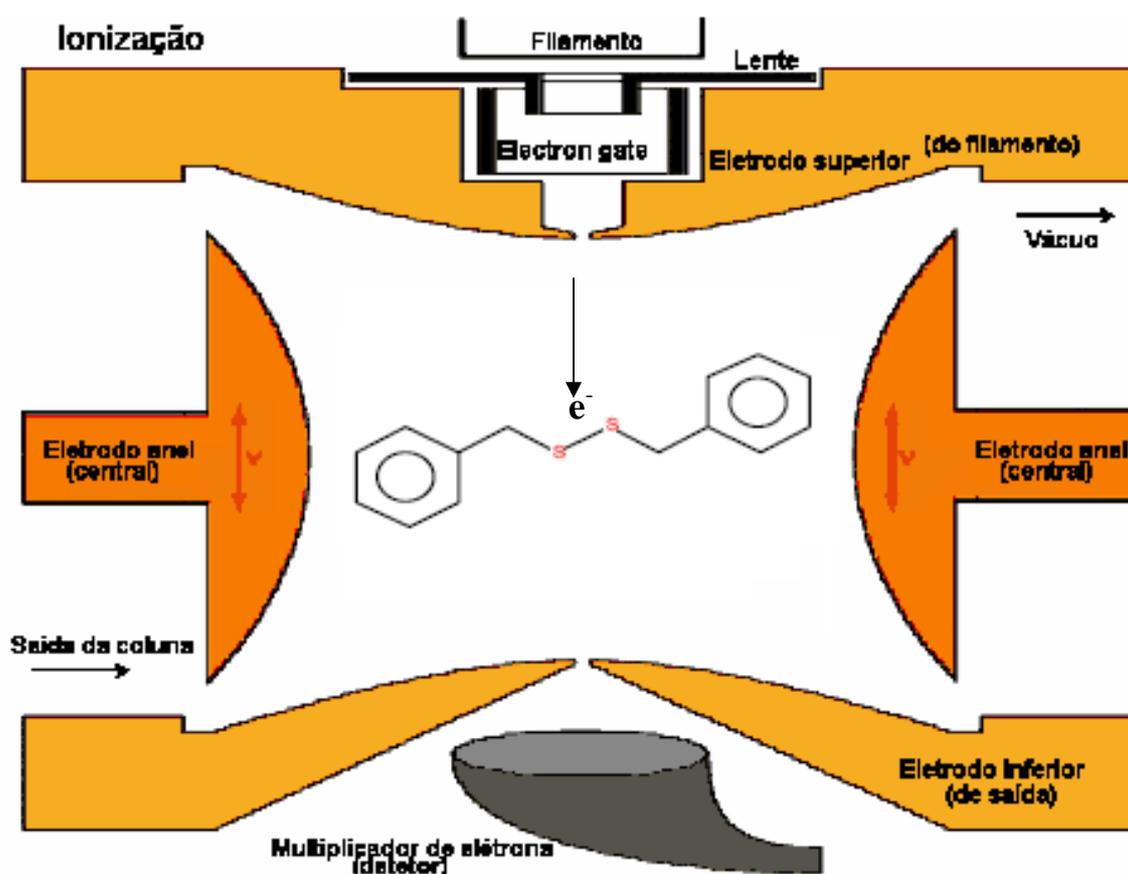
**Figura 12.** Função scan (um sub-ciclo) em modo MS-MS.

Fonte: Varian, 2003

Observar que na etapa CID (Collision induced dissociation) ocorre a segunda fragmentação dos íons selecionados na primeira etapa, e que é induzida por uma voltagem ressonante ou não-ressonante.

#### 4.5.3. Representação simplificada da fragmentação do DBDS no ion trap.

Na figura 13 é mostrada a representação do início da fragmentação da molécula de DBDS através de impacto de elétrons de 70 eV equivalente a 600 k/Joule, capaz de fragmentar a maioria das moléculas, haja vista que a maioria das moléculas possuem uma energia em suas ligações em torno de 200 K/joule.



**Figura 13.** Representação da fragmentação da molécula de DBDS.

Fonte: Modificado de Oliveira, 2002.

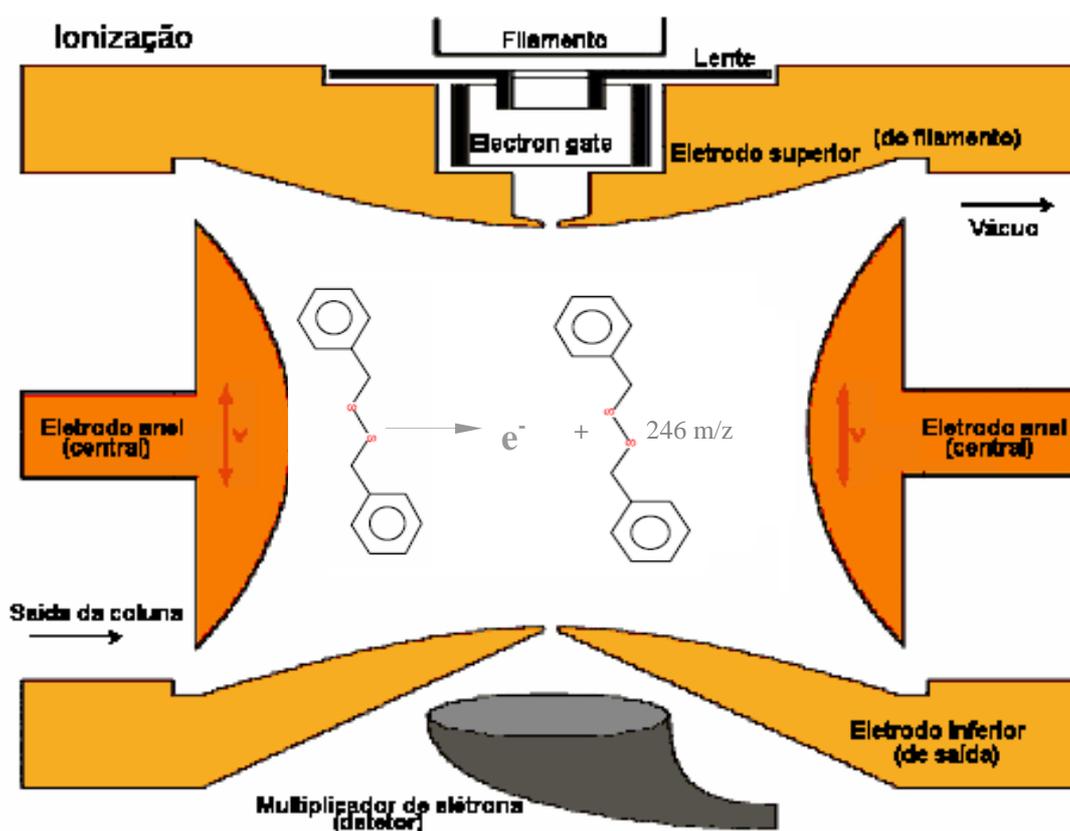
Na figura 14 pode-se observar que os elétrons acelerados colidem com as moléculas presentes no ion trap e removem elétrons destas moléculas

formando íons positivos (íons moleculares). Podem formar-se também íons negativos, mas a proporção é muito baixa.

Os íons positivos, muitas vezes sem estabilidade, fragmentam-se formando outros íons.

A maior parte dos íons formados tem apenas uma carga positiva, embora possam formar-se íons com mais de uma carga.

Em moléculas que formam íons moleculares muito instáveis, geralmente por ausência de átomos eletronegativos e de ligações ressonantes, como os hidrocarbonetos alifáticos, os íons moleculares quase não são percebidos nos fragmentogramas visto a rapidez com que se fragmentam.

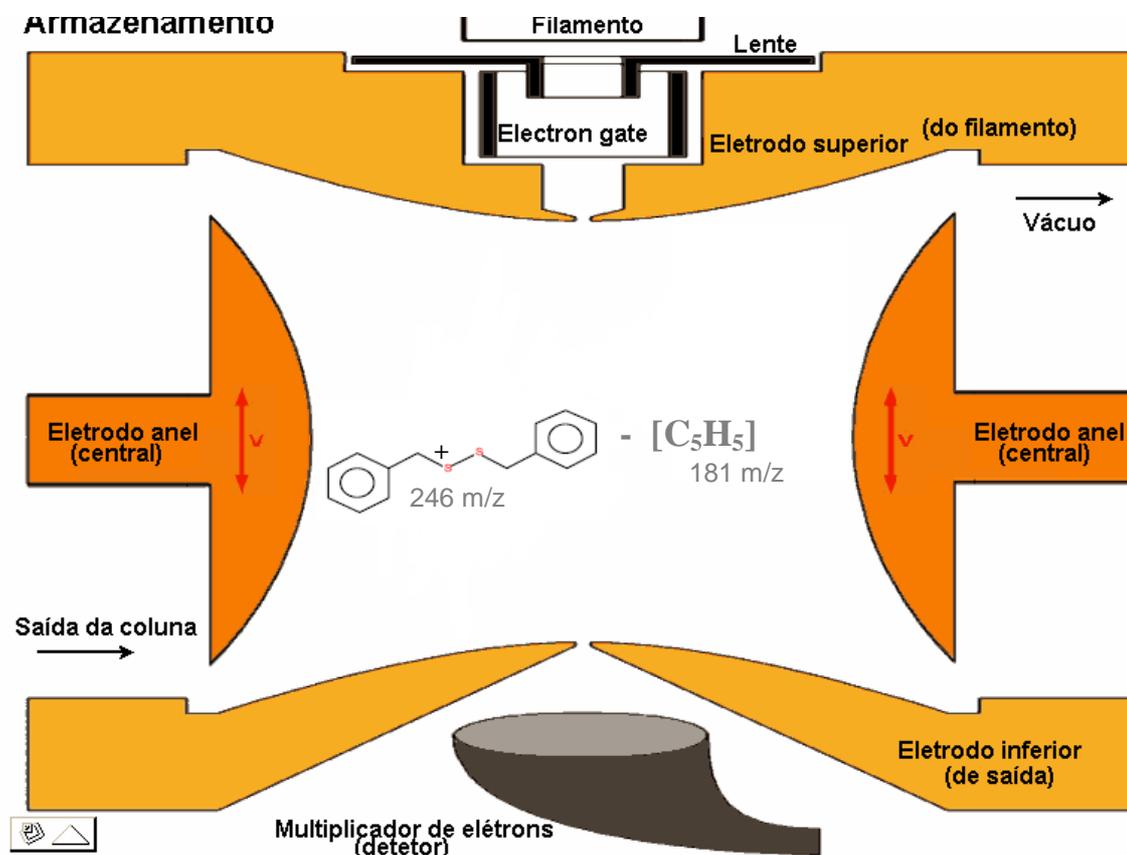


**Figura 14.** Formação de íons positivos da molécula de DBDS

Fonte: Modificado de Oliveira, 2002.

Na figura 15 é mostrada a aplicação de uma baixa voltagem alternada (de rádio frequência ou RF) no eletrodo central onde se consegue manter os íons positivos oscilando em órbitas no centro do íon trap. Por uma questão de inércia

os íons mais leves (menor relação massa/carga) oscilam em órbitas maiores e os íons mais pesados (maior relação massa/carga) oscilam em órbitas menores.



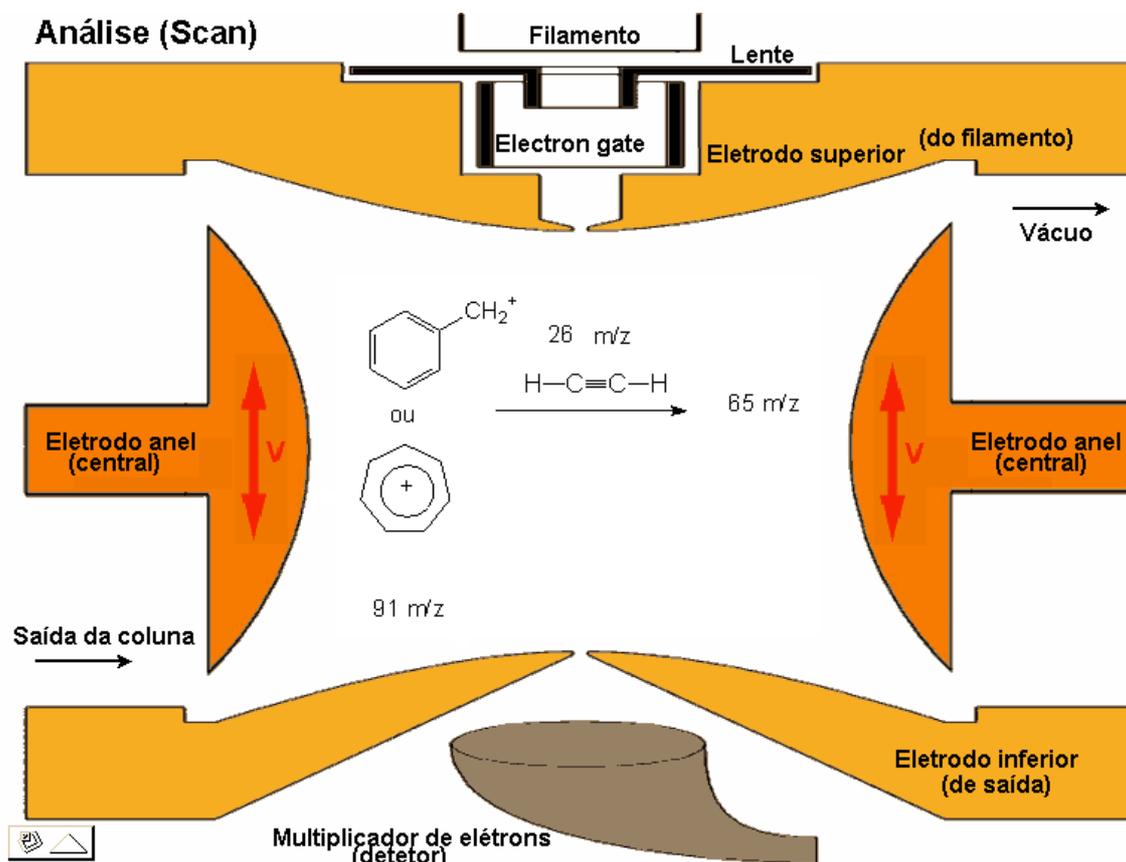
**Figura 15.** Armazenamento dos íons positivos (íon trap).

Fonte: Modificado de Oliveira, 2002.

Na figura 16 observa-se que a voltagem alternada (RF) do eletrodo anel vai aumentando gradualmente. Cada valor de voltagem equivale à desestabilização de íons com uma certa relação massa/carga. Cada íon ao atingir a voltagem que lhe desestabiliza (sua voltagem ressonante) é ejetado verticalmente do ion trap. Os íons ejetados para cima são neutralizados no filamento. Os íons ejetados para baixo chocam-se com o multiplicador de elétrons sendo detectados.

No espectro de massas ou fragmentograma (figura 17) é possível verificar cada massa que se choca com a multiplicadora de elétrons. Um scan dura frações de segundo.

O íon trap é previamente calibrado (geralmente semanalmente) com um composto químico conhecido, de forma automática: A cada íon (massa/carga) que se forma normalmente na ionização deste composto o software associa uma voltagem gerando internamente uma curva de voltagem X massa.



**Figura 16.** Análise (scan)

Fonte: Modificado de Oliveira, 2002.

Na figura 18, o íon trap ao atingir uma voltagem elevada (geralmente acima de 3.000V, que equivale a massas em torno de 600 u.m.a.) o íon trap está limpo e o ciclo se reinicia.

Quando o ciclo é do tipo MS/MS, a etapa de armazenamento é modificada e nela faz-se uma seleção dos íons de interesse, e a seguir uma ionização induzida por colisões que é favorecida pela aplicação de uma segunda voltagem alternada (ressonante ou não ressonante) entre os eletrodos superiores e inferiores. A seguir a etapa de scan é feita normalmente.

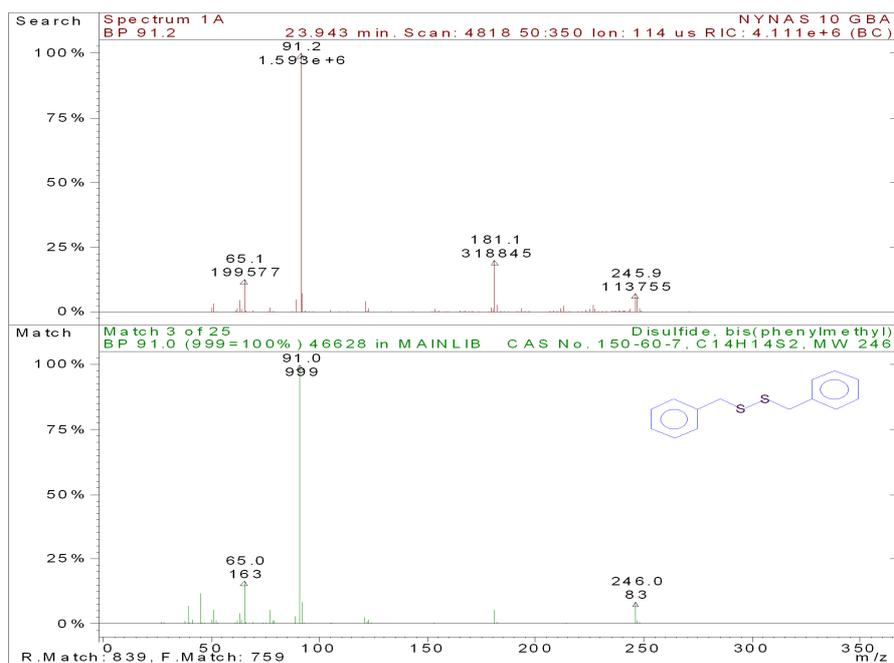


Figura 17. Fragmentograma da molécula de DBDS

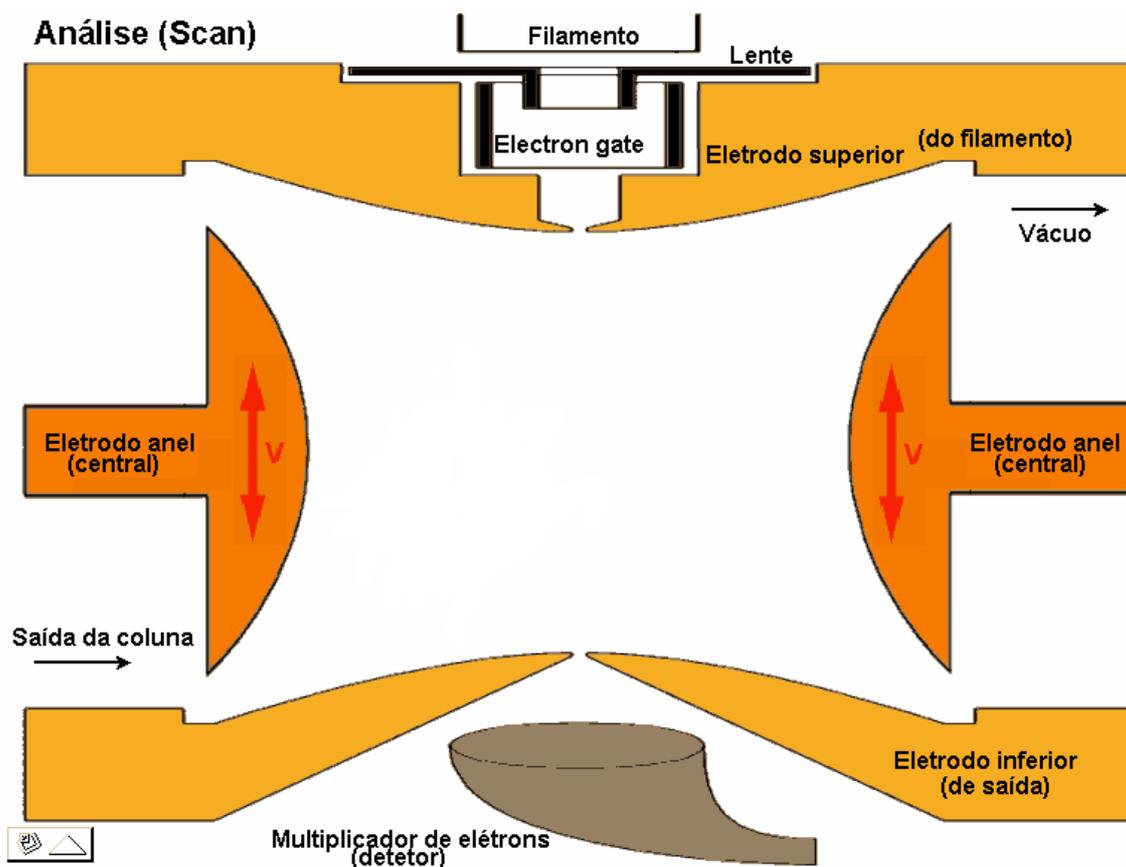


Figura 18. Fim do ciclo

Fonte: Oliveira, 2002

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA ANALÍTICA

#### 5.1.1 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 (Figura 19) foi desenvolvida com base em literaturas que utilizam a técnica de GC-MS/MS para identificação de organosulfurados em diversas matrizes.



**Figura 19.** Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massa (GC-MS/MS)

No apêndice 1 (Tabela 21) é apresentada a programação utilizada no cromatógrafo em todos os ensaios efetuados.

#### 5.1.2 Extração do DBDS do óleo mineral isolante

##### 5.1.2.1 DMSO

O Dimetil Sulfoxido ou DMSO é um composto altamente polar, alto ponto de ebulição, aprótico, miscível em água, líquido orgânico higroscópico. É

essencialmente inodora, 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 freqüentemente 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 de baixo 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 forte (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).

#### 5.1.2.2. 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 na etapa limitante das 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 e PASQUINI, 1998).

### 5.1.2.3. Utilização do método de pré-concentração

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  $\mu$ L 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.

## 5.2. TRATAMENTO ESTATÍSTICO

### 5.2.1 Análise de variância da curva analítica

Na Tabela 3 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 3.** Análise de variância da curva de regressão.

<b>Causa de Variação</b>	<b>gl</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>p</b>
Regressão	1	2468685546,50	2468685546,50	18254,88	<b>0,0000</b>
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					

Valor em negrito considerado significativo ao nível  $\alpha=5\%$

### 5.2.2 Estimativas dos coeficientes da curva analítica

As estimativas dos coeficientes da curva analítica são apresentadas na Tabela 4 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 4.** Estimativas dos coeficientes da curva analítica.

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

Valor em negrito considerado significativo ao nível  $\alpha=5\%$

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

(±209,61)
(±22,79)

### 5.2.3. 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 *et al.*, 2001). Um exemplo de curva analítica do método proposto pode ser visto na figura 20. 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.

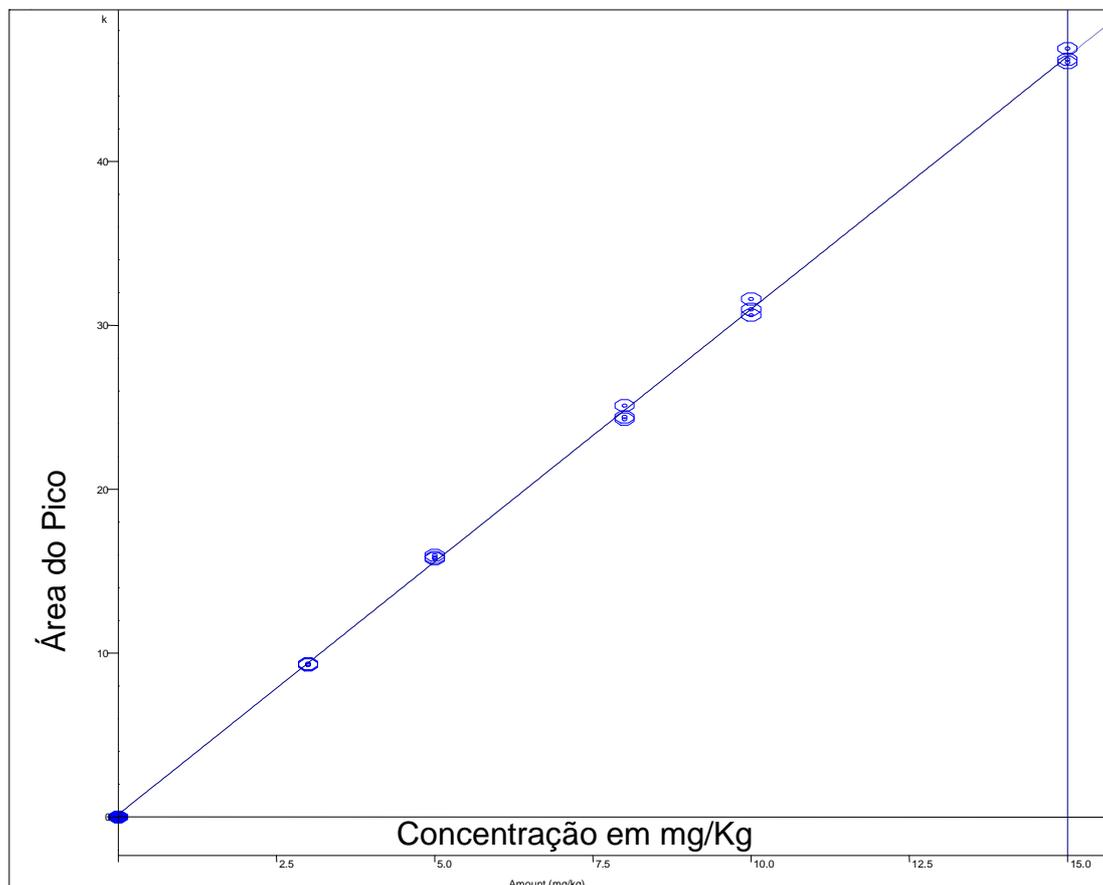
Curva de Calibração

Detector 2200 Espectrômetro de massa

DBDS

Curva Linear, Ponto incluído  
 $y=3038,8 + 152,1x$

Fator de resposta. Desvio Padrão relativo (RSD): 1,498%  
Coeficiente de determinação: 99,9419%



**Figura 20.** Curva analítica para quantificação de DBDS em OMI

Para testar a linearidade da curva analítica utilizou-se o teste F por meio da decomposição do resíduo da regressão (BARROS NETO et al., 2001) obtido da Tabela 4, 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%.

#### 5.2.4. 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 et al., 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 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.

#### **5.2.5. Cálculo dos limites de detecção e quantificação**

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (ICH, 1995; INMETRO, 2003). O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica.

##### **5.2.5.1. Método visual**

É utilizado para determinar o limite de detecção utilizando a matriz com adição de concentrações conhecidas da substância de interesse, de tal modo que se possa distinguir entre ruído e sinal analítico pela visualização da menor concentração visível (detectável). Este procedimento também pode ser feito através do instrumento utilizando parâmetros de detecção no método de integração.

##### **5.2.5.2. Método da relação sinal - ruído**

Este método pode ser aplicado somente em procedimentos analíticos que mostram o ruído da linha de base. Para determinar a relação sinal-ruído, é feita a comparação entre a medição dos sinais de amostras em baixas concentrações conhecidas do composto de interesse na matriz (GARP *apud* RIBANI et al., 2004) e um branco (matriz isenta do composto de interesse) destas amostras. Assim, é estabelecida uma concentração mínima na qual a substância pode ser facilmente detectada. A relação sinal-ruído pode ser de 3:1 ou 2:1, proporções geralmente aceitas como estimativas do limite de detecção.

### 5.2.5.3. Método baseado em parâmetros da curva analítica.

O mínimo valor detectável ou limite de detecção é dado por:

$$x_D = \frac{3,29S}{B} = \frac{3,29 \times (367,74)}{3079,02} = 0,39 \text{ mg/kg}$$

com

$$\hat{y}_D = 201,51 + 3079,02 [0,39] \approx 1411,38 \quad (1)$$

onde S é a raiz quadrada do quadrado médio do resíduo (Tabela 3) e B é o coeficiente angular da curva analítica (Equação 1).

Os mesmos critérios de LD podem ser adotados para o LQ, utilizando a relação 10:1, ou seja, o LQ pode ser calculado utilizando o método visual, a relação sinal-ruído ou a relação entre a estimativa do desvio padrão da resposta (S) (que é a raiz quadrada do Quadrado Médio do Resíduo) e a inclinação da curva analítica (B), em níveis próximos ao LQ, a partir da equação:

$$x_Q = \frac{10 \times (367,74)}{3079,02} = 1,19 \text{ mg/kg}$$

com

$$\hat{y}_Q = 201,51 + 3079,02 [1,19] \approx 3878,93 \quad (2)$$

## 5.3. RESULTADOS DO DBDS PARA O SETOR ELÉTRICO

Nas tabelas 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13 são mostrados os resultados de alguns equipamentos do grupo Eletrobrás (Chesf, Eletronorte, Eletrosul, Eletronuclear, Furnas e Itaipu) respectivamente, contaminados com DBDS.

### 5.3.1 Companhia hidrelétrica do São Francisco (Chesf)

Para a Companhia Hidrelétrica do São Francisco (Chesf) foram analisados óleos de 40 equipamentos (reatores e transformadores) dos quais 87,5% apresentam-se contaminados com DBDS. A média encontrada para os reatores da Chesf (Tabela 5) foi de 96,16 mg/kg ( $\pm 68,06$  mg/kg) de DBDS com um mínimo de 0,00 e um máximo de 218,05 mg/kg, enquanto que para os

transformadores da Chesf (Tabela 6) o DBDS encontrado foi, em média, de 129,18 mg/kg ( $\pm 61,59$  mg/kg) com um mínimo de 38,68 e um máximo de 232,75 mg/kg.

**Tabela 5.** Concentração de DBDS em reatores da Chesf

<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>	<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>
CPE	Reator	0,00	MLG	Reator	137,70
FTZ	Reator	120,21	MLG	Reator	189,50
JCR	Reator	0,00	MLG	Reator	86,87
JDM	Reator	27,15	MLG	Reator	98,39
LEZ	Reator	218,05	MLG	Reator	116,45
LEZ	Reator	164,75	QXA	Reator	78,02
LEZ	Reator	108,35	QXA	Reator	80,43
LEZ	Reator	0,00	QXA	Reator	39,85
MLG	Reator	62,15	QXA	Reator	92,15
MLG	Reator	69,36	QXA	Reator	94,12
MLG	Reator	0,00	RLD	Reator	198,70
MLG	Reator	0,00	STJ	Reator	203,55
MLG	Reator	95,84	STJ	Reator	118,35
MLG	Reator	196,30			
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
27	96,16	0,00	218,05	68,06	70,78

Comparando-se os dois equipamentos verificou-se que em termos de coeficiente de variação os reatores da Chesf apresentaram uma maior variação na concentração de DBDS em relação aos transformadores.

**Tabela 6.** Concentração de DBDS em transformadores da Chesf

<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>	<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>
CPE	Transformador	86,27	SBT	Transformador	95,55
JDM	Transformador	86,37	SBT	Transformador	103,12
PCD	Transformador	38,68	TSD	Transformador	215,60
PCD	Transformador	232,75	TSD	Transformador	136,25
SBD	Transformador	101,30	TSD	Transformador	198,20
SBT	Transformador	60,16	TSD	Transformador	139,35
SBT	Transformador	185,70			
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
13	129,18	38,68	232,75	61,59	47,68

### 5.3.2. Centrais elétricas do Norte do Brasil S/A (Eletronorte)

Para as Centrais Elétricas do Norte do Brasil S/A (Eletronorte) foram analisados os óleos de 107 equipamentos onde 53% dos equipamentos encontra-se ou encontravam-se contaminados com DBDS, como a Eletronorte já começou o processo de substituição de óleos contaminados por óleos não contaminados, este número tende a variar. Vale ressaltar que onze equipamentos da segunda etapa da hidrelétrica de Tucuruí estão 100% contaminados, configurando um quadro preocupante com perigo de danos irreparáveis a estes equipamentos. A média encontrada para os reatores da Eletronorte (Tabela 7) foi de 72,39 mg/kg ( $\pm 94,94$  mg/kg) de DBDS com um mínimo de 0,00 e um máximo de 247,20 mg/kg, enquanto que para os transformadores da Eletronorte (Tabela 8) a concentração de DBDS encontrado foi, em média, de 51,69 mg/kg ( $\pm 91,73$  mg/kg) com um mínimo de 0,00 e um máximo de 278,14 mg/kg. Comparando-se os dois equipamentos verificou-se que em termos de coeficiente de variação os transformadores da Eletronorte apresentaram uma maior variação nas concentrações de DBDS em relação aos reatores.

**Tabela 7.** Concentração de DBDS em reatores da Eletronorte

<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>	<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>
B. do Peixe	Reator	112,59	P. Dutra	Reator	246,20
Colinas	Reator	168,46	P. Dutra	Reator	247,20
Coxipó	Reator	0,00	P. Dutra	Reator	242,50
Coxipó	Reator	0,00	Rio Branco	Reator	155,50
Coxipó	Reator	0,00	Rio Branco	Reator	8,48
Coxipó	Reator	0,00	Rio Branco	Reator	0,00
Coxipó	Reator	3,70	Rondonópolis	Reator	172,80
Coxipó	Reator	2,60	Rondonópolis	Reator	62,12
Jauru	Reator	4,80	Rondonópolis	Reator	1,76
Jauru	Reator	4,62	SEJP	Reator	0,00
MR	Reator	1,40	SINOP	Reator	157,92
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
22	72,39	0,00	247,20	94,94	131,15

**Tabela 8.** Concentração de DBDS em transformadores da Eletronorte (continua)

<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>	<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>
Abuna	Transformador	0,00	Jauru	Transformador	0,00
Abunã	Transformador	222,53	Jauru	Transformador	7,63
Abunã	Transformador	195,20	Jauru	Transformador	7,49
Abunã	Transformador	209,70	Jauru	Transformador	Óleo trocado
Abunã	Transformador	138,57	Marabá	Transformador	0,00
Altamira	Transformador	141,65	Marabá	Transformador	0,00
CH	Transformador	0,00	Marabá	Transformador	0,00
CH	Transformador	2,70	Marabá	Transformador	0,00
CMAU	Transformador	0,00	Marabá	Transformador	1,24
CMAU	Transformador	0,00	Marabá	Transformador	1,27
CMAU	Transformador	0,00	Marabá	Transformador	1,43
CMAU	Transformador	0,00	Marabá	Transformador	1,03
CMAU	Transformador	0,00	Marabá	Transformador	0,00

**Tabela 8.** Concentração de DBDS em transformadores da Eletronorte  
(conclusão)

<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>	<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>
CMAU	Transformador	0,00	Marabá	Transformador	0,00
CMAU	Transformador	0,00	Marabá	Transformador	1,40
Coxipó	Transformador	0,00	MR	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	0,00	MR	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	0,00	MR	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	0,00	MR	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	0,00	P. Dutra	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	0,00	P. Dutra	Transformador	8,20
Coxipó	Transformador	0,00	P. Dutra	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	6,54	P. Dutra	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	0,00	P. Dutra	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	0,00	P. Dutra	Transformador	0,00
Coxipó	Transformador	0,00	P. Dutra	Transformador	6,78
Coxipó	Transformador	0,00	P. Dutra	Transformador	0,00
P. Dutra	Transformador	0,00	Equatorial	Transformador	19,12
P. Dutra	Transformador	0,00	Equatorial	Transformador	23,50
P. Dutra	Transformador	0,00	UHE Tuc	Transformador	4,24
P. Dutra	Transformador	0,00	UHE Tuc	Transformador	213,80
P. Dutra	Transformador	8,90	UHE Tuc	Transformador	254,20
P. Dutra	Transformador	0,00	UHE Tuc	Transformador	11,28
R. Branco	Transformador	9,37	UHE Tuc	Transformador	222,60
Santana	Transformador	166,92	UHE Tuc	Transformador	238,80
Santana	Transformador	185,00	UHE Tuc	Transformador	278,14
São Luiz	Transformador	0,00	UHE Tuc	Transformador	236,20
São Luiz	Transformador	187,46	UHE Tuc	Transformador	243,00
SEJP	Transformador	2,10	UHE Tuc	Transformador	266,20
SEJP	Transformador	0,00	UHE Tuc	Transformador	216,60
SEJP	Transformador	0,00	UHE Tuc	Transformador	223,80
SESQ	Transformador	10,08	UHE Tuc	Transformador	213,80
Sta Maria	Transformador	1,77	UHE Tuc	Transformador	203,80
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
85	51,69	0,00	278,14	91,73	177,46

### 5.3.3. Centrais Elétricas S/A (Eletrosul)

Em relação a Centrais Elétricas S/A (Eletrosul) foram analisados os óleos de 34 equipamentos, 10 reatores (Tabela 9) e 24 transformadores (Tabela 10) onde 100% apresentam-se contaminados com enxofre corrosivo (DBDS).

**Tabela 9.** Concentração de DBDS em reatores da Eletrosul

<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>	<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>
CAX	Reator	233,60	MBR	Reator	130,00
CAX	Reator	232,20	MBR	Reator	215,10
STA	Reator	165,66	MBR	Reator	226,20
CAX	Reator	252,40	MBR	Reator	227,90
CAX	Reator	244,40	MBR	Reator	223,60
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
10	215,11	130,00	252,40	37,90	17,62

**Tabela 10.** Concentração de DBDS em transformadores da Eletrosul

<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>	<b>Instalação</b>	<b>Tipo de equipamento</b>	<b>Concentração DBDS(mg/kg)</b>
ARE	Transformador	193,55	LON	Transformador	166,15
BLU	Transformador	10,06	LON	Transformador	228,85
CAX	Transformador	175,40	LON	Transformador	179,60
CAX	Transformador	147,00	LON	Transformador	198,85
CAX	Transformador	179,95	LON	Transformador	224,80
CAX	Transformador	196,20	STA	Transformador	203,85
CNO	Transformador	216,40	STA	Transformador	202,45
CNO	Transformador	157,75	STA	Transformador	205,90
CNO	Transformador	228,25	STA	Transformador	168,20
CNO	Transformador	242,40	STA	Transformador	173,15
DOU	Transformador	11,64	STA	Transformador	178,75
JOI	Transformador	80,83	STA	Transformador	141,65
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
24	171,32	10,06	242,40	60,14	35,10

A média encontrada para os reatores da Eletrosul foi de 215,11 mg/kg ( $\pm 37,90$  mg/kg) de DBDS com um mínimo de 130,00 e um máximo de 252,40 mg/kg.

Para os transformadores da Eletrosul o DBDS encontrado foi, em média, de 171,32 mg/kg ( $\pm 60,14$  mg/kg) com um mínimo de 10,06 e um máximo de 242,40 mg/kg. Comparando-se os dois equipamentos verificou-se que em termos de coeficiente de variação os transformadores da Eletrosul apresentaram uma maior variação nas concentrações de DBDS em relação aos reatores.

#### 5.3.4. Eletrobrás Termonuclear S/A (Eletronuclear)

Foram analisados os óleos de 12 transformadores da Eletrobrás Termonuclear S/A (Eletronuclear) com 50% dos equipamentos contaminados com DBDS.

A média encontrada para os transformadores da Eletronuclear (Tabela 11) foi de 14,54 mg/kg ( $\pm 28,46$  mg/kg) de DBDS com um mínimo de 0,00 e um máximo de 100,08 mg/kg.

**Tabela 11.** Concentração de DBDS em transformadores da Eletronuclear

Instalação	Tipo de equipamento	Concentração DBDS(mg/kg)	Instalação	Tipo de equipamento	Concentração DBDS(mg/kg)
Angra 1	Transformador	23,26	Angra 2	Transformador	100,08
Angra 1	Transformador	0,00	Angra 2	Transformador	13,36
Angra 1	Transformador	0,00	Angra 2	Transformador	0,00
Angra 1	Transformador	19,19	Angra 2	Transformador	0,00
Angra 1	Transformador	18,55	Angra 2	Transformador	0,00
Angra 1	Transformador	0,00	Angra 2	Transformador	0,00
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
12	14,54	0,00	100,08	28,46	195,74

### 5.3.5. Furnas centrais elétricas S/A (Furnas)

Para Furnas Centrais Elétricas S/A (Furnas) foram avaliados 29 reatores onde 100% apresentam-se contaminados com enxofre corrosivo (DBDS).

A média encontrada para os reatores de Furnas (Tabela 12) foi de 162,73 mg/kg ( $\pm 42,17$  mg/kg) de DBDS com um mínimo de 68,56 e um máximo de 214,80 mg/kg.

### 5.3.6. Itaipu binacional (Itaipu)

Itaipu apresentou 72% dos equipamentos contaminados com DBDS. A média encontrada para os transformadores de Itaipu (Tabela 13) foi de 133,49 mg/kg ( $\pm 88,19$  mg/kg) de DBDS com um mínimo de 0,00 e um máximo de 217,40 mg/kg.

**Tabela 12.** Concentração de DBDS em reatores de furnas

Instalação	Tipo de equipamento	Concentração DBDS(mg/kg)	Instalação	Tipo de equipamento	Concentração DBDS(mg/kg)
NI	Reator	201,60	NI*	Reator	193,56
NI	Reator	197,08	NI*	Reator	198,76
NI	Reator	214,80	NI*	Reator	193,10
NI	Reator	195,04	NI*	Reator	182,78
NI	Reator	183,04	NI*	Reator	132,12
NI	Reator	201,80	NI*	Reator	85,08
NI	Reator	168,92	NI*	Reator	77,92
NI	Reator	68,56	NI*	Reator	164,20
NI	Reator	76,06	NI*	Reator	166,96
NI	Reator	160,16	NI*	Reator	157,57
NI	Reator	197,72	NI*	Reator	161,60
NI	Reator	167,22	NI*	Reator	147,21
NI	Reator	185,44	NI*	Reator	155,45
NI	Reator	103,26	NI*	Reator	193,52
NI	Reator	188,68			
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
29	162,73	68,56	214,80	42,17	25,91

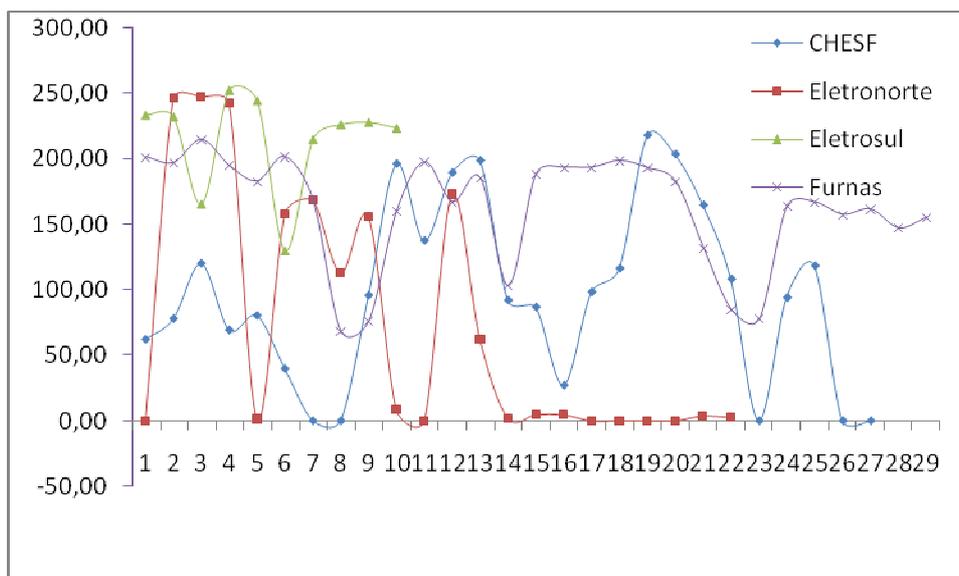
NI: Não informado

**Tabela 13.** Concentração de DBDS em transformadores de Itaipu

Instalação	Tipo de equipamento	Concentração DBDS(mg/kg)	Instalação	Tipo de equipamento	Concentração DBDS(mg/kg)
UG01 FR	Transformador	217,40	UG18A FB	Transformador	206,90
UG01 FS	Transformador	0,00	UG18A FC	Transformador	206,30
UG01 FT	Transformador	0,00	UG9A FR	Transformador	179,90
UG07 FR	Transformador	0,00	UG9A FS	Transformador	181,80
UG08 FT	Transformador	150,25	UG9A FT	Transformador	169,20
UG18A FA	Transformador	156,60			
<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Máximo</b>	<b>Desvio</b>	<b>CV (%)</b>
11	133,49	0,00	217,40	88,19	66,06

#### 5.4. TRATAMENTO ESTATÍSTICO REATOR

Na Figura 21 é apresentada a relação do número de reatores x concentração de DBDS por concessionária observa-se uma variação bastante elevada, que seja provavelmente influenciada por temperatura, umidade, tipo de óleo etc.

**Figura 21.** Concentração do DBDS no reator (mg/kg)

Na Tabela 14 é mostrada a divisão das 88 amostras por concessionária e algumas estatísticas descritivas para efeito comparativo. Observa-se que a maior média das concentrações para reator foi obtida na Eletrosul com Coeficiente de Variação de 17,62 %, seguida de Furnas e Chesf. A Eletronorte apresentou a menor concentração em termos de média (72,39 mg/kg), mas um grande Coeficiente de Variação, 131,15 %.

**Tabela 14.** Estatística descritiva reator

	N	Média (mg/kg)	Mínimo (mg/kg)	Máximo (mg/kg)	Desvio (mg/kg)	CV (%)
Chesf	27	96,16	0,00	218,05	68,06	70,78
Eletronorte	22	72,39	0,00	247,20	94,94	131,15
Eletrosul	10	215,11	130,00	252,40	37,90	17,62
Furnas	29	162,73	68,56	214,80	42,17	25,91

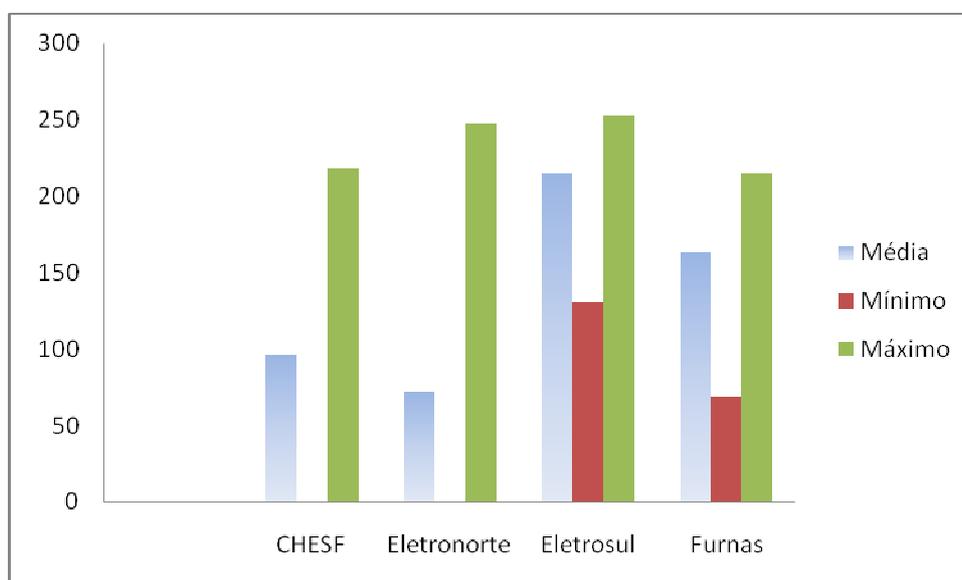
\*- Coeficiente de variação

Na Figura 22 é apresentada a distribuição das concentrações do DBDS nos reatores das concessionárias: Chesf, Eletronorte, Eletrosul e Furnas. Observa-se que a Chesf e Eletronorte apresentaram variações de concentrações de 0 mg/kg até 247,2 mg/kg, enquanto que Eletrosul e Furnas a menor concentração encontrada foi de 130 mg/kg e 68,56 mg/kg respectivamente, evidenciando um alto comprometimento dos reatores em relação ao enxofre corrosivo, tais equipamentos estão na iminência de sofrer um sinistro, ou seja, com perigo de explosão.

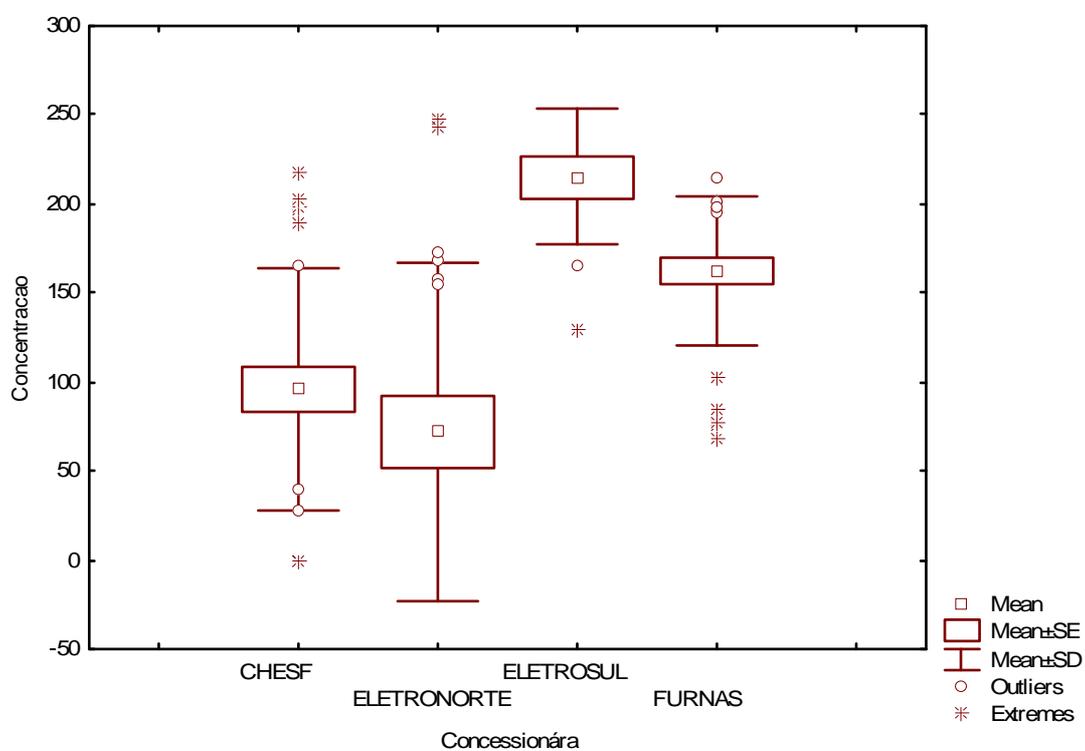
Na Figura 23 são exibidos os *Box-plots* com as médias da concentração de DBDS de reatores por concessionária, onde foi possível verificar que as concessionárias que apresentaram maior variabilidade foram a Eletronorte seguida da Chesf e Eletrosul. Furnas apresentou a menor variabilidade. Com relação aos outliers e extremes eles mostram que alguns equipamentos estão com uma concentração de DBDS muito elevada extrapolando as médias das concentrações encontradas.

Na intenção de validar as considerações obtidas por meio da estatística univariada, foi utilizada a análise de variância que analisa as variáveis por meio

do emprego de uma medida dependente que compara as amostras com base em uma variável independente.



**Figura 22.** Concentração média, mínima e máxima de DBDS no reator (mg/kg)



**Figura 23.** Box-plot para a concentração de DBDS no reator

Na Tabela 15, foi utilizado o teste t de Student onde são exibidos os valores de t e F com os respectivos valores de p para o teste de diferenças de médias e igualdade de variância. Pelos resultados observados nesta tabela, pode-se concluir que as médias consideradas estatisticamente semelhantes em relação às concentrações de DBDS com as variâncias consideradas iguais  $p=0,1082$  ficaram para a Chesf e Eletronorte.

**Tabela 15.** Resultados dos testes de diferença de média e igualdade de variância do DBDS nos reatores por concessionárias.

Concessionárias	Médias		Variâncias	
	t	p	F	p
<i>Chesf &amp; Eletronorte</i>	1,019	0,3133	1,946	0,1082
Chesf & Eletrosul	-5,205	0,0000	3,224	0,0710
Chesf & Furnas	-4,434	0,0000	2,604	0,0148
Eletronorte & Eletrosul	-4,558	0,0001	6,273	0,0075
Eletronorte & Furnas	-4,574	0,0000	5,067	0,0001
Eletrosul & Furnas	3,469	0,0013	1,238	0,7740

#### 5.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO TRANSFORMADOR

Na Figura 24 é apresentada a relação do número de transformadores x concentração de DBDS por concessionária, as concentrações mostram-se com uma variação bastante elevada, é observado na Eletronorte um grande número de equipamentos com concentração igual a zero, demonstrando o valor do controle efetivo da qualidade do óleo feito por técnicas instrumentais avançadas.

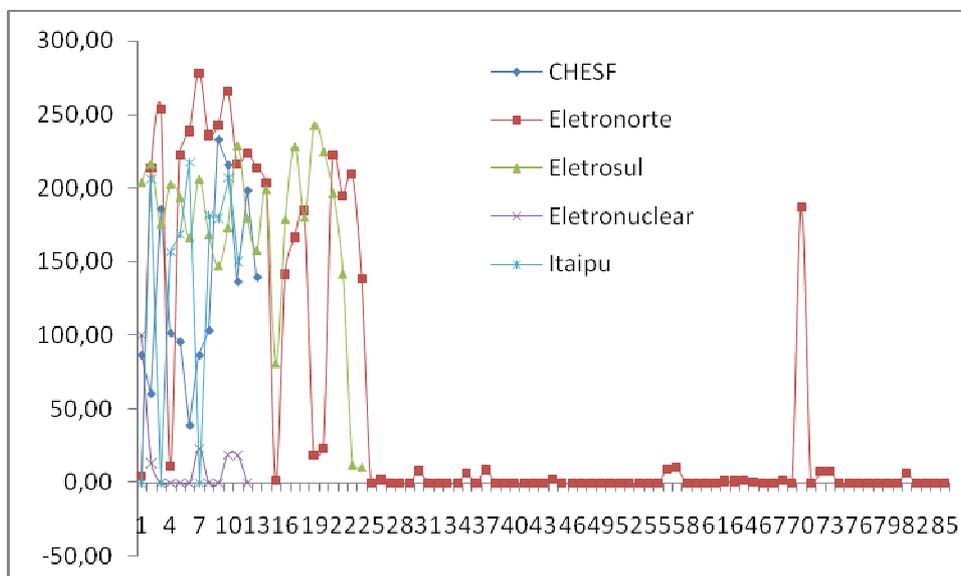
Na tabela 16 é apresentada a distribuição das 145 amostras por concessionária e algumas estatísticas descritivas. Observa-se que a maior média das concentrações foi obtida pelos equipamentos da Eletrosul com coeficiente de variação de 35,10%, seguida de Itaipu e Chesf. A Eletronuclear apresentou a menor concentração média, mas um grande coeficiente de variação (195,81%). A Eletronorte apresentou a maior concentração de DBDS

em um de seus transformadores 278,14 mg/kg, sendo necessária uma maior atenção para este equipamento.

Na Figura 25 observa-se a distribuição da concentração do DBDS nos reatores das concessionárias: Chesf, Eletronorte, Eletrosul, Eletronuclear e Itaipu. Observou-se que a Eletronorte, Eletronuclear e Itaipu apresentaram variações de concentrações de 0 mg/kg até 278,14 mg/kg, enquanto que Eletrosul e Chesf a menor concentração encontrada foi de 10,06 mg/kg e 38,68 mg/kg respectivamente, evidenciando um auto comprometimento dos reatores em relação ao enxofre corrosivo, tais equipamentos encontram-se na iminência de sofrer um sinistro, ou seja, com perigo de explosão.

Na Figura 26 é mostrado o *Box-plot* com as médias da concentração de DBDS por concessionária, foi possível verificar que as concessionárias que apresentaram maior variabilidade foram Chesf e Itaipu seguida da Eletronorte e Eletrosul. A Eletronuclear apresentou a menor variabilidade.

A maior concentração de outliers e extremes apresentam-se na Eletronorte mostrando uma grande variedade nas concentrações de DBDS.



**Figura 24.** Concentração do DBDS no Transformador (mg/kg)

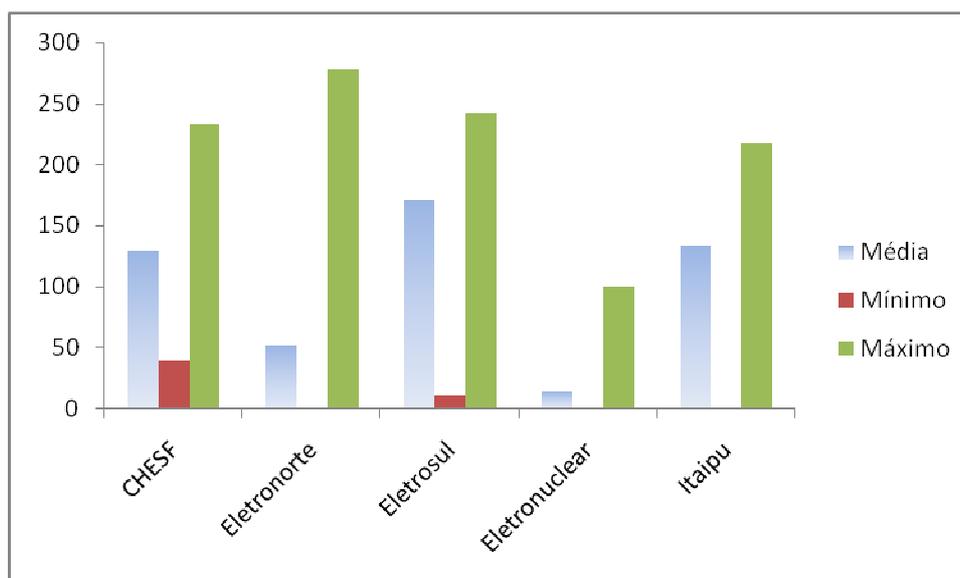
**Tabela 16.** Estatística descritiva transformador

	<b>N</b>	<b>Média (mg/kg)</b>	<b>Mínimo (mg/kg)</b>	<b>Máximo (mg/kg)</b>	<b>Desvio (mg/kg)</b>	<b>CV* (%)</b>
Chesf	13	129,18	38,68	232,75	61,59	47,68
Eletronorte	85	51,69	0,00	278,14	91,73	177,46
Eletrosul	24	171,32	10,06	242,40	60,14	35,10
Eletronuclear	12	14,54	0,00	100,08	28,46	195,74
Itaipu	11	133,49	0,00	217,40	88,19	66,06

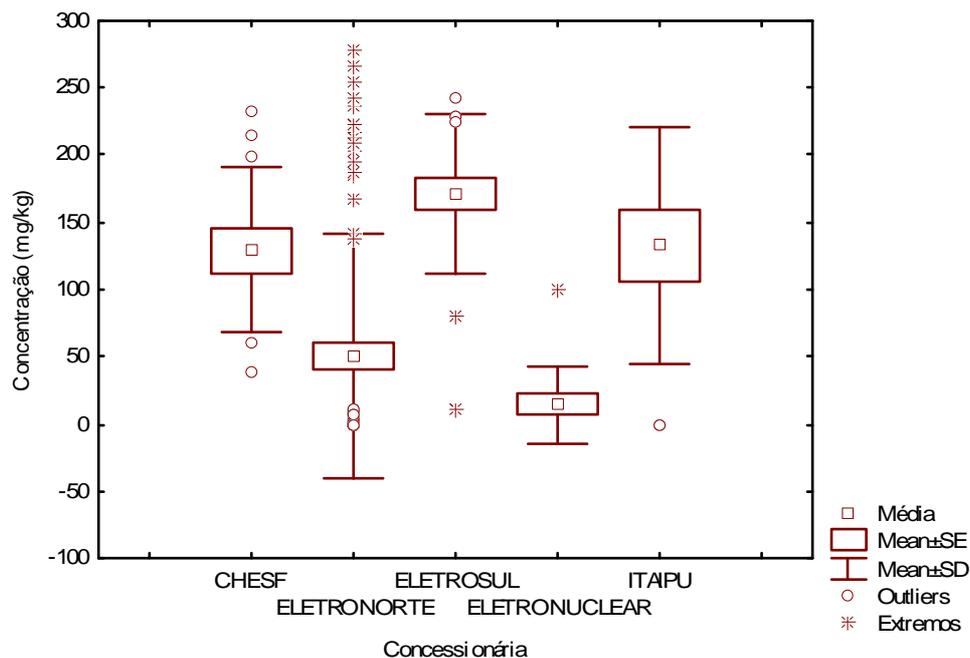
\*- Coeficiente de variação.

Na Tabela 17 são apresentados os valores de t e F com os respectivos valores de p para o teste de diferenças de médias e igualdade de variância.

Foi utilizado o teste t de Student onde se observou que são consideradas estatisticamente semelhantes às médias das concentrações de DBDS da Chesf e Eletrosul com as variâncias consideradas iguais  $p=0,8834$ ; Chesf e Itaipu com as variâncias consideradas iguais  $p=0,2389$  e Eletrosul e Itaipu com  $p=0,1250$ . Neste caso da igualdade entre as médias entre Eletrosul e Itaipu é possível considerar que o clima (temperatura e umidade) além do tipo de óleo pode estar influenciando na similaridade entre as médias já que as duas concessionárias se encontram na região sul do País. A Chesf que abrange o Nordeste e parte do Sudeste pode estar sendo influenciada apenas pelo tipo de óleo utilizado.



**Figura 25.** Concentração média, mínima e máxima de DBDS no transformador (mg/Kg)



**Figura 26.** Box-plot para a concentração de DBDS no transformador

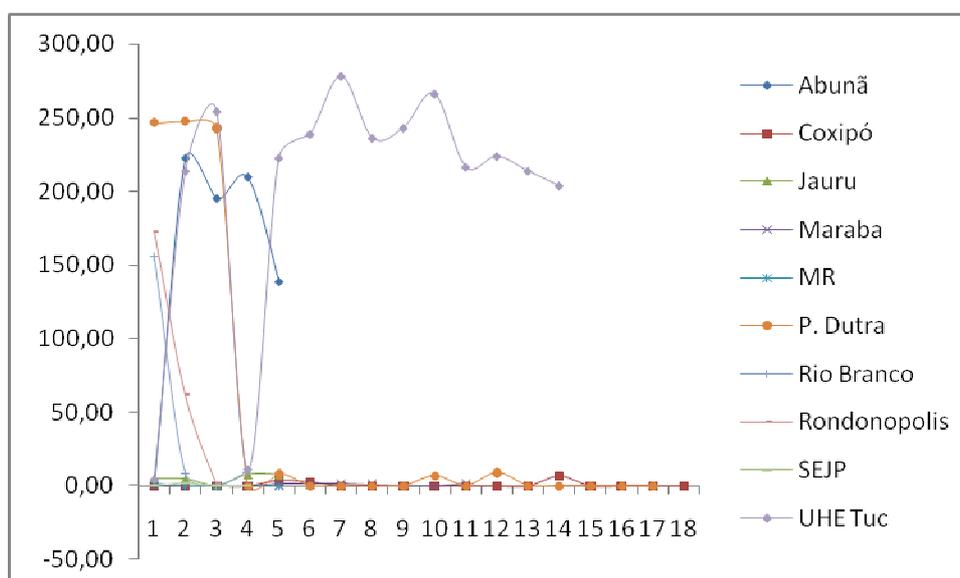
**Tabela 17.** Resultados dos testes de diferença de média e igualdade de variância do DBDS nos transformadores.

Concessionária	Médias		Variâncias	
	t	p	F	p
Chesf & Eletronorte	2,974	0,0037	2,200	0,1295
Chesf & Eletronuclear	5,886	0,0000	4,682	0,0157
<i>Chesf &amp; Eletrosul</i>	<i>-2,018</i>	<i>0,0513</i>	<i>1,049</i>	<i>0,8834</i>
<i>Chesf &amp; Itaipu</i>	<i>-0,141</i>	<i>0,8895</i>	<i>2,050</i>	<i>0,2389</i>
Eletronorte & Eletronuclear	1,371	0,1734	10,301	0,0002
Eletronorte & Eletrosul	-6,079	0,0000	2,307	0,0254
Eletronorte & Itaipu	-2,827	0,0057	1,073	0,9828
Eletronuclear & Eletrosul	-8,520	0,0000	4,464	0,0133
Eletronuclear & Itaipu	-4,435	0,0002	9,599	0,0008
<i>Eletrosul &amp; Itaipu</i>	<i>1,488</i>	<i>0,1463</i>	<i>2,150</i>	<i>0,1250</i>

## 5.6. TRATAMENTO ESTATÍSTICO GERAL ELETRONORTE

Com o objetivo de verificar a situação dos equipamentos da concessionária Eletronorte realizamos o estudo estatístico dos resultados obtidos para os reatores e transformadores de forma geral sem levar em consideração a divisão dos equipamentos.

A relação do número de equipamentos (transformadores e reatores) x concentração de DBDS por regional da Eletronorte é mostrada na Figura 27, as concentrações não se mostram tão elevadas quando comparadas com as variações das concessionárias do grupo Eletrobrás com exceção para P. Dutra, Abunã e Tucuruí.



**Figura 27.** Concentração do DBDS no transformador e reator da Eletronorte (mg/kg)

Na Tabela 18 é apresentada a divisão das 61 amostras de óleos de diferentes equipamentos (transformadores e reatores) por concessionária e algumas estatísticas descritivas. Observa-se que a maior média das concentrações foi obtida na UHE – Tucuruí com 201,89 mg/kg com coeficiente de variação de 42,06%, e a menor média foi encontrada em MR com 0,28 e coeficiente de variação de 250%. Estas diferenças de média e coeficiente de variação de concentrações são exclusivamente oriundas da aquisição de diferentes tipos de OMI pelos fabricantes dos transformadores ou talvez os equipamentos já estejam sendo atacados pelo DBDS. Com relação à segunda

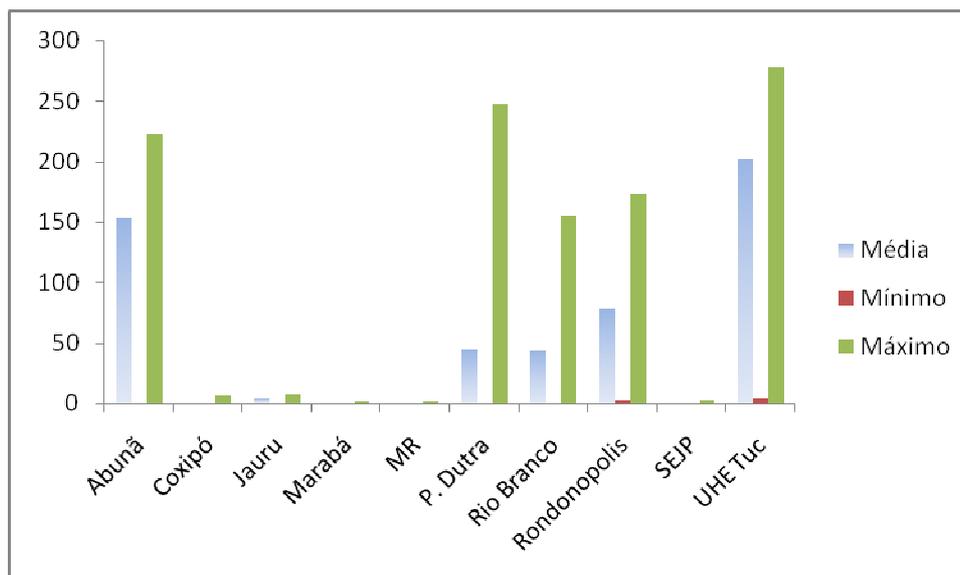
etapa UHE – Tucuruí todos os equipamentos (transformadores) de fabricantes como Siemens e ABB apresentam óleo do tipo 10 GBA/GBN com concentrações acima de 200,0 mg/kg, com exceção de um equipamento que possui uma mistura de OMI P-58 e N - 10 com concentração de 4,24 mg/kg.

**Tabela 18.** Estatística descritiva para a concentração de DBDS nos transformadores e reatores da Eletronorte por regional.

	<b>N</b>	<b>Média (mg/kg)</b>	<b>Mínimo (mg/kg)</b>	<b>Máximo (mg/kg)</b>	<b>Desvio (mg/kg)</b>	<b>CV* (%)</b>
Abunã	5	153,20	0,00	222,53	91,44	59,69
Coxipó	18	0,71	0,00	6,54	1,78	250,70
Jauru	5	4,91	0,00	7,63	3,09	62,93
Marabá	11	0,58	0,00	1,43	0,67	115,52
MR	5	0,28	0,00	1,40	0,63	250
P. Dutra	17	44,69	0,00	247,20	95,77	214,30
Rio Branco	4	43,34	0,00	155,50	74,89	172,80
Rondonópolis	3	78,89	1,76	172,80	86,74	109,95
SEJP	4	0,53	0,00	2,10	1,05	198,11
UHE Tuc	14	201,89	4,24	278,14	84,91	42,06

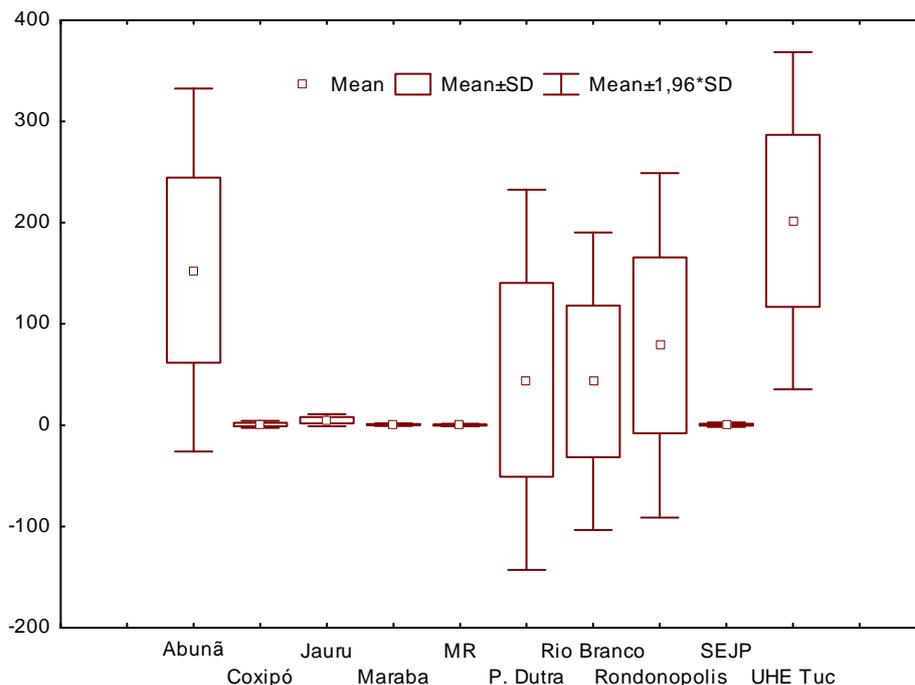
\*- Coeficiente de variação

Na Figura 28 é mostrado como estão distribuídas as concentrações do DBDS nos reatores das seguintes regionais Abunã, Coxipó, Jauru, Marabá, MR, Presidente Dutra, Rio Branco, Rondonópolis, SEJP e UHE Tucuruí. Observa-se que a UHE Tucuruí aparece como a regional com uma concentração muito elevada, seguida de Presidente Dutra e Abunã, enquanto que Rio Branco e Rondonópolis estão com concentrações variando entre 150 a 200 mg/kg de DBDS, Eletrosul e Chesf a menor concentração encontrada foi de 10,06 mg/kg e 38,68 mg/kg respectivamente, evidenciando um auto comprometimento dos reatores em relação ao enxofre corrosivo, tais equipamentos encontram-se na iminência de sofrer um sinistro, ou seja, com perigo de explosão.



**Figura 28.** Concentração média, mínima e máxima de DBDS no transformador e reator da Eletronorte (mg/kg)

Na Figura 29 são exibidos os *Box-plots* com as médias da concentração de DBDS por regional da Eletronorte, foi possível verificar que as regionais que apresentaram maior variabilidade foram Abunã, Presidente Dutra, Rio Branco, Rondonópolis e UHE - Tucuruí, enquanto que em Coxipó, Jauru, Marabá, MR e SEJP apresentaram as menores variabilidades. Estas pequenas variabilidades indicam um só tipo de OMI utilizado com pequenas concentrações de DBDS que não ameaçam a integridade dos equipamentos, haja vista que o trabalho aqui exposto prova que um OMI para se tornar potencialmente corrosivo é de  $\geq 10$  mg/kg de DBDS.



**Figura 29.** Boxplot para a concentração de DBDS nos transformadores e reatores da Eletronorte.

### 5.7 TESTE DO PASSIVADOR DE METAL TTA FRENTE AO DBDS.

Foram feitos teste de estabilidade do passivador de metal (TTA) frente ao potencial corrosivo do DBDS, foi utilizado um óleo não corrosivo (P - 58) dopado com 200 mg/kg de DBDS e 100 mg/kg de (TTA) Passivador “CIBA® Irgamet 39” foi submetido a um ensaio de corrosividade do cobre (NBR –10505) por um extenso período de tempo (ABNT, 1988).

Após 216 horas a 150 °C todo passivador é consumido e o DBDS começa a atuar com seu poder de corrosão sobre o cobre (Figura 30).

Foi utilizado o método visual para identificação do enxofre corrosivo nos ensaios realizados através da norma ASTM D130 e comparados com a escala de corrosividade da mesma (Figura 37) utilizada na identificação de enxofre corrosivo (Método Visual).



**Figura 30.** Teste de corrosividade.

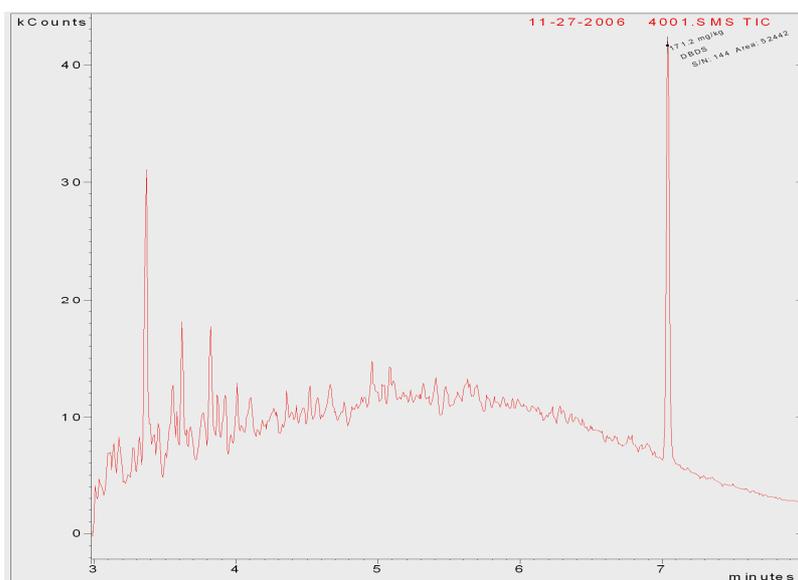
Na Tabela 19 é mostrado o resultado das concentrações em mg/kg do passivador de metal frente ao DBDS, em 48 h, 96h, 144h e 216h. Foram utilizados frascos de DBO para os teste de estabilidade do TTA (Tolutriazol). Todos os testes foram feitos em duplicata utilizando a fim de se evitar possíveis erros de visualização das lâminas de cobre, partindo-se de uma concentração de 200 mg/kg de DBDS para 100 mg/kg de TTA.

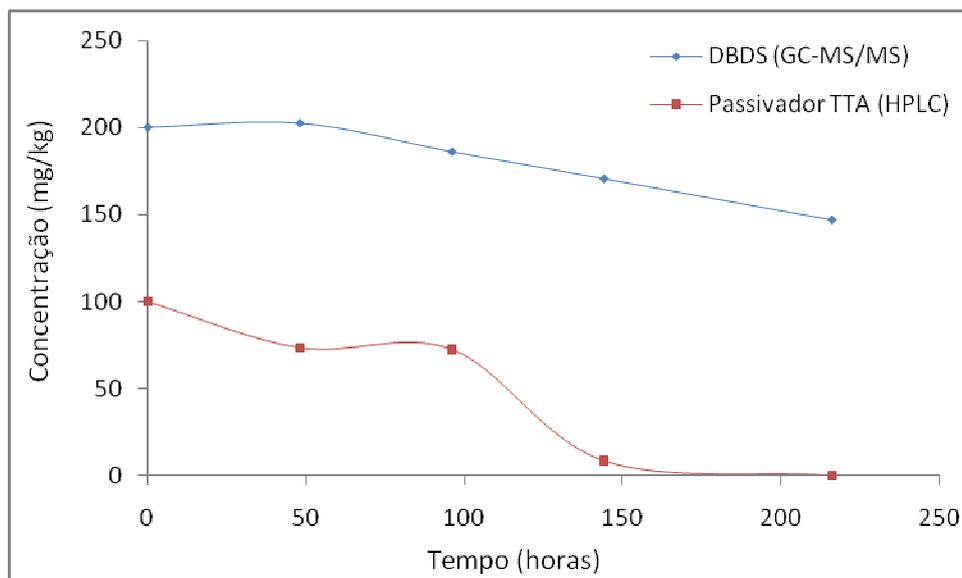
A identificação e a quantificação das concentrações das amostras ensaiadas foram feitas no GC – MS/MS como mostrado na Figura 31.

Foi utilizada a norma NBR 10505 (ABNT, 1998), as amostras foram submetidas à temperatura de 150 °C por um longo período de tempo. Nas primeiras 48 horas de ensaio foram retiradas amostras do frasco nº 0 e analisadas em HPLC e foi verificado um decréscimo na concentração do passivador em torno de 27%. Passadas 96 horas foram feitas novamente as análises em HPLC e a concentração se manteve constante, em 144 horas a depleção do passivador foi bastante acentuada (Figura 32) em torno de 92%, em fim após 216 horas todo passivador foi consumido e/ou degradado.

**Tabela 19.** Eficiência do Passivador (TTA) frente ao Enxofre Corrosivo (DBDS)

DBDS (GC-MS/MS)			Passivador – TTA (HPLC)		
Frasco	Concentração	Tempo	Frasco	Concentração	Tempo
0	200,00	0 h	0	100,00	0 h
0	200,00	0 h	0	100,00	0 h
1	202,80	48h	1	73,54	48h
1	201,90	48h	1	73,36	48h
2	186,20	96h	2	72,43	96h
2	185,80	96h	2	72,62	96h
3	169,20	144h	3	8,14	144h
3	171,20	144h	3	8,63	144h
4	146,60	216h	4	0,00	216h
4	147,20	216h	4	0,00	216h

**Figura 31.** Cromatograma de análise de DBDS.



**Figura 32.** Consumo do TTA ao longo do tempo

Na Tabela 20 é mostrada a degradação do passivador ao longo do tempo nos equipamentos da UHE Tucuruí.

**Tabela 20.** Degradação do Passivador ao longo do tempo nos equipamentos da 2º Etapa de Tucuruí

Nº DE SÉRIE	ÓLEO	VOL. (L)	ENXOFRE CORROSIVO	TEOR DE PASSIVADOR (mg/kg)			
				1º Ensaio		2º Ensaio	
				Concentração	Data	Concentração	Data
A	N 10	74285	CORROSIVO	<b>104,56</b>	19/3/2006	<b>87,07</b>	30/5/2006
B	P-58 + N 10	68966	CORROSIVO	<b>165,39</b>	18/12/2005	<b>106,44</b>	30/5/2006
C	N 10	74285	CORROSIVO	<b>105,38</b>	19/3/2006	<b>79,14</b>	30/5/2006
D	N 10	74285	CORROSIVO	<b>114,42</b>	19/3/2006	<b>90,31</b>	30/5/2006
E	N 10	74285	CORROSIVO	<b>134,26</b>	24/12/2005	<b>65,48</b>	30/5/2006
F	N 10	68966	CORROSIVO	<b>154,23</b>	13/12/2005	<b>99,04</b>	30/5/2006
G	N 10	68966	CORROSIVO	<b>148,37</b>	15/12/2005	<b>92,20</b>	30/5/2006
H	N 10	74285	CORROSIVO	<b>208,22</b>	23/12/2005	<b>115,26</b>	30/5/2006
I	N 10	68966	CORROSIVO	<b>111,38 (PF)</b>	8/12/2005	<b>80,45</b>	30/5/2006
J	N 10	68966	CORROSIVO	<b>106,85 (PF)</b>	30/3/2006	<b>98,44</b>	30/5/2006
L	N 10	74285	CORROSIVO	<b>189,10 (PF)</b>	8/12/2005	-	-
M	N 10	-	CORROSIVO	<b>157,87 (PF)</b>	24/6/2006	-	-
				3º Ensaio		4º Ensaio	
				Concentração	Data	Concentração	Data
A	N 10	74285	CORROSIVO	<b>74,13</b>	21/8/2006	<b>71,98</b>	24/10/2006
B	P-58 + N 10	68966	CORROSIVO	<b>102,14</b>	18/8/2006	<b>102,80</b>	24/10/2006
C	N 10	74285	CORROSIVO	<b>82,92</b>	8/9/2006	<b>88,44</b>	24/10/2006
D	N 10	74285	CORROSIVO	<b>93,52</b>	18/8/2006	<b>99,02</b>	24/10/2006
E	N 10	74285	CORROSIVO	<b>62,59</b>	19/9/2006	<b>63,55</b>	24/10/2006
F	N 10	68966	CORROSIVO	<b>103,81</b>	18/8/2006	<b>100,88</b>	25/10/2006
G	N 10	68966	CORROSIVO	<b>93,86</b>	18/8/2006	<b>90,98</b>	26/10/2006
H	N 10	74285	CORROSIVO	<b>114,64</b>	18/8/2006	<b>115,71</b>	25/10/2006
I	N 10	68966	CORROSIVO	<b>80,15</b>	26/8/2006	<b>81,99</b>	25/10/2006
J	N 10	68966	CORROSIVO	<b>104,39</b>	25/8/2006	<b>103,92</b>	25/10/2006
L	N 10	74285	CORROSIVO	<b>152,59</b>	25/8/2006	<b>138,51</b>	25/10/2006
M	N 10	-	CORROSIVO	<b>159,44</b>	12/9/2006	<b>151,95</b>	25/10/2006

PF: Passivado na Fábrica

Pelos resultados obtidos através dos ensaios feitos em laboratório, durante os seis primeiros meses nos quais os equipamentos foram monitorados, foi verificado um decréscimo em torno de 30% da concentração inicial.

Em função da ineficiência da passivação outros métodos de controle de óleos contaminados com DBDS tiveram que ser adotados e um deles foi substituir todo óleo contaminado por óleo não contaminado, após a troca cerca de 5% do volume do óleo contaminado permanece impregnado no papel e um limite de contaminação tem que ser admitido para que não traga riscos de corrosão ao cobre dos enrolamentos de equipamentos (transformadores e reatores), sendo assim foram feitos teste de concentração mínima de DBDS presente nos OMI para que o mesmo se torne potencialmente corrosivo. Foi adotada a norma NBR 10505.

#### 5.8 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DE DBDS PARA QUE O ÓLEO MINERAL ISOLANTE SE TORNE POTENCIALMENTE CORROSIVO.

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

Cortou-se um pedaço de cobre com 0,6 x 2,5 cm e se retirou os defeitos da peça com polimento de sua superfície com uma lixa para ativação da superfície do cobre 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 angulo de 60 ° e foram lavadas sucessivamente com acetona, clorofórmio, acetona e álcool etílico absoluto (Figura 33).

As peças foram secas em estufa por alguns minutos e as mesmas foram imediatamente imersa na amostra a ser analisada.



**Figura 33.** Preparação das lâminas de cobre eletrolítico.

Foi utilizado um óleo N (não passivado e não corrosivo) dopado nas concentrações de 0, 10, 25, 50 e 100 mg/kg de DBDS, 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 sua superfície plana ficasse em contato com o fundo do recipiente (Figura 34).



**Figura 34.** Posição correta da lâmina de cobre na amostra.

Lubrificou-se a tampa do recipiente com uma pequena quantidade de amostra Borbulhou-se nitrogênio dentro da amostra por dois minutos para remoção do oxigênio (Figura 35). Colocou-se o recipiente fechado em estufa a  $150 \pm 2$  °C (Figura 36), após uma hora de aquecimento o fechou-se firmemente a tampa do erlenmeyer, o mesmo foi removido após 48 horas de aquecimento.

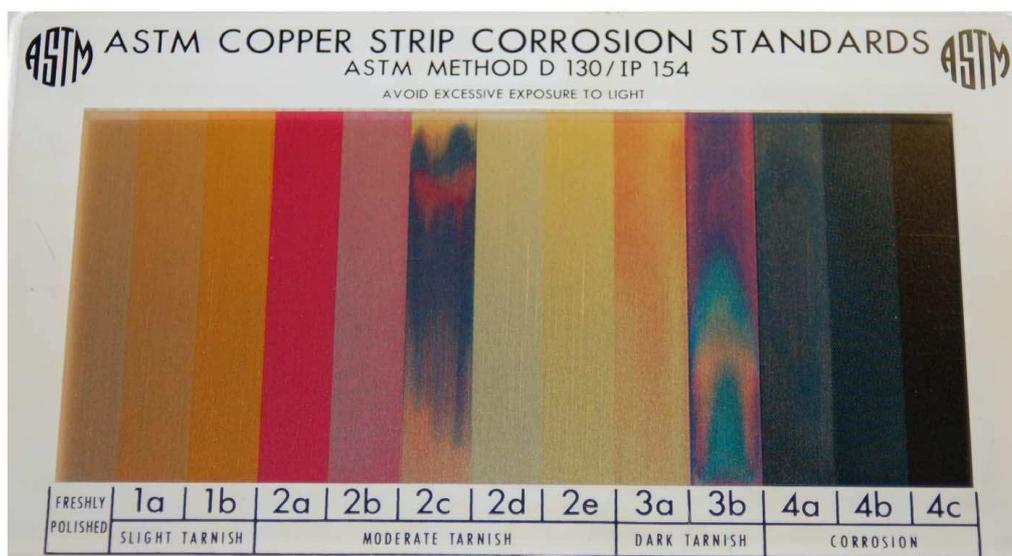
Deixou-se esfriar por 30 minutos e então se retirou cuidadosamente a peça de cobre do óleo analisado, A placa foi lavada com solvente apropriado (acetona, éter de petróleo) para remover todo o óleo, e através de análise visual (Figura 37) foi constatado que uma concentração de 10 mg/kg já torna o OMI potencialmente corrosivo (Figura 38).



**Figura 35.** Borbulhamento de nitrogênio na amostra.



**Figura 36.** Amostras após ensaio



**Figura 37.** Tabela utilizada na identificação de enxofre corrosivo (Método visual)

Fonte: Weidmann, 2007



**Figura 38.** Avaliação da concentração mínima de DBDS.

## 6. CONCLUSÕES

O GC/MS é uma técnica que se mostrou conveniente para a metodologia aqui aplicada os estudos de identificação e quantificação do DBDS em amostras de óleo mineral isolante podem ser escolhidos de acordo com características mais ou menos comuns como sensibilidade, resolução e precisão *m/z*.

Resultados demonstraram que o setor elétrico encontra-se totalmente vulnerável devido às altas concentrações de DBDS presente nos OMI analisados, algumas medidas paliativas estão sendo tomadas para evitar outras explosões em transformadores e reatores de todo o país, sendo assim o Brasil está momentaneamente livre de um blackout total.

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 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

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.

As pesquisas mostraram que o DBDS jamais estaria nas concentrações de centenas de ppm, conclui-se então que o composto DBDS está provavelmente sendo adicionado no óleo N 10 ou está sendo possivelmente 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 uma revisão e/ou alteração no processo de refino ou a exclusão da adição do DBDS no óleo mineral (N 10), tanto para eliminar este problema do setor elétrico mundial,

bem como para o enquadramento deste produto nos padrões de qualidade internacional.

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Especificações dos óleos minerais isolantes tipo A e tipo B, de origem nacional ou importada, comercializados em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 4/2005.** Resolução n. 25, de 9 de setembro de 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA); **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos;** Resolução RE nº899, de 29/05/2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1275-94: **Standard test method for corrosive sulfur in electrical insulating oils,** 1994

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2140-91: **standard test method for carbon-type composition of insulating oils of petroleum origin,** 1991.

ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS. ASTM D 1275-93: **Standard test methods for Corrosive sulfur in electrical insulating oils,** 1994.

ANTON, J. G.; MONZÓ, J.; GUIÑÓN, J. L.; **Effect of elemental sulfur and mercaptans on copper strip corrosion and use of the ASTM D 130 test method,** *Corrosion*, 51:558-556, 1995.

AQUINO NETO, F. R. de; NUNES, D. S. S. **Cromatografia: princípios básicos e técnicas afins.** Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 187 p.

ARRUDA, M. A. Z.; SANTELLI, R. E.; **Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte.** *Quím. Nova* 20:638-643, 1997.

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

ASSOCIAÇÃO GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS (GARP); **Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos** (apostila), 1999.\*

AUGUSTO, F.; ANDRADE, J. C.; CUSTÓDIO, R.; <http://www.chemkeys.com> acessada em Maio 2007.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A.; **Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review.** *Fuel* 82:607-631, 2003.

BAILEY, J. J.; GEHRING, D. G.; **Determination of traces of sulfur, fluorine, and boron in organic materials by oxygen bomb combustion.** *Anal. Chem.* 33:1760-1762, 1961.

BARMAN, B. N.; CEBOLLA, V. L.; MEHROTRA, A. K.; MANSFIELD, C. T.; **Petroleum and coal,** *Anal. Chem.* 73:2791-2804, 2001.

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

CAMPI, R., **Evolution of the Sulphur Content in Mineral Insulation Oils.** My Transfo do Brazil. Rio de Janeiro, 2007, 328 p.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. *Quim. Nova*, 24: 374, 2001.

CIOLA, R. **Fundamentos da cromatografia a gás.** São Paulo: Edgard Blücher, 1985; 266 p.

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.

CLARK, F. M. **Insulating materials for design and engineering practice.** New York: John Wiley and Sons, 1962, 47p.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. **Introdução a métodos cromatográficos – 2ªed –** Campinas: Editora da Unicamp, Série manuais. 1987, 14p.

CUSTÓDIO, R.; DE ANDRADE, J. C.; AUGUSTO, F. **O ajuste de funções matemáticas a dados experimentais**, *Quim. Nova*, 20:219, 1997.

DEGANI, A. L. G. *et al.* **Cromatografia: Um breve ensaio**. *Química Nova na Escola*, 1998. Disponível em: [sbqensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/505/atual.pdf](http://sbqensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/505/atual.pdf). Acesso em: 02 de setembro de 2006.

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

DUARTE, K. S. **Avaliação do risco relacionado à contaminação dos solos por hidrocarbonetos no distrito federal**. Tese (Doutorado em Geotecnia) - Universidade de Brasília, Brasília. 2003, 285 f.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C.; **Extração Líquido-Líquido em Sistemas de Fluxo** *Quim. Nova*, 21(1): 1998.

FERNANDES, P. O. Apostila: **Manutenção de transformadores através do controle do óleo isolante mineral**: notas de aula do curso de manutenção de transformadores. Westinghouse do Brasil – Divisão de Serviços Industriais, 1999 17p.

FUNDAÇÃO OSWALDO CUZ. **Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - Aula**: Parâmetros Cromatográficos. São Paulo, 2005.

GARY, J. H.; HADWERK, G. E.; **Petroleum refining: technology and economics**, 4<sup>th</sup> ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2001. 23p.

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

GRANATO, R. C.; LEVY, N. M.; TULIO, L. **Manutenção de transformadores baseada em ensaios físico-químicos e cromatográficos no sistema isolante**. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, 2001, 25p.

GREEN, J. M. **A practical guide to analytical method validation.** *Anal. Chem.* **68**: A305–A309, 1996.

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.* 380:190-197, 2004.

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

INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION (ICH); **Validation of Analytical Procedures: Methodology,** Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

JENKE, D. R. *Instrument. Sci. Technol.* 26:1, 1998.

JAYARAMAN, A.; SAXENA, R. C.; **Corrosion and its control in petroleum refineries - a review,** *Corros. Prevent. Contr.* 42:123-131, 1995.

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

KELLY, W. R.; PAULSEN, P. J.; MURPHY, K. E.; VOCKE Jr., R. D.; CHEN, L. T.; **Determination of sulfur in fossil fuels by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry,** *Anal. Chem.* 66:2505-2513, 1994.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa.** São Carlos: Acta, 1993, 254p.

LEWAND, L.R. **Investigations os Corrosive Sulfur in Oils, and Transformers; Passivators and Field Testing.** Doble Engineering Company, 2003.

LEWAND, L.R. **Passivators - What They Are and How They Work.** Doble Engineering Company, 2006.

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.

LIPSTEIN, R. A.; SHAKNOVISH, M. I. **Transformer oil**. 2. ed. Jerusalem, Israel: 1970, 275 p.

MEANS, J.C *et al.* **Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils**. *Environmental Science Technology*,12:1524-1528, 1980.

MILASCH, M. **Manutenção de transformadores em liquido isolante**. São Paulo: Edgar Blucher, p 98-99, 1984.

MONTGOMERY, D.C. **Desing 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**. Rio de Janeiro, Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1990, 152 f.

MYERS, S. D.; KELLY, J. J.; PARRISH, R. H. **A guide to transformer maintenance**. Ohio: Akron. 1981, 830p.

NADKARNI, R. A. K.; **Determination of sulfur in petroleum products and lubricants: a critical review of test performance**, *Am. Lab.* 32:16-25, 2000.

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, 223p.

OSTERMANN, M.; BERGLUND, M.; TAYLOR, P. D. P.; **Measurement of the content of sulfur in gas oils using a high pressure asher, isotope dilution**

**and thermal ionization mass spectrometry**, *J. Anal. At. Spectrom.* 17:1368-1372, 2002.

OLIVEIRA, F. M. **Otimização de metodologia analítica por cromatografia a gás com detector de massa tipo íon trap e ejeção ressonante para determinação de bifenilos policlorados (PCB's) em moluscos**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Bahia, Salvador 2002. 210p.

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

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*, 27(5):771-780, 2004.

SAMPANTHAR, J. T.; XIAO, H.; DOU, J.; NAH, T. Y.; RONG, X.; KWAN, W.P. **A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel**, *Appl. Catal. B* 63:85-93, 2006.

SCATIGGIO, F. **Enxofre Corrosivo em óleo de Transformadores e Reatores**. Terna. Reunião da ABINEE São Paulo, 2005.

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

SCOTT G. **“Atmospheric Oxidation and Antioxidants”** Elsevier Publishing Company, 1965.

SHABIR, G. A. *J. Chromatogr., A* 57:987, 2003.

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

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5<sup>th</sup> ed. Florida: Saunders college, 1998.

SIEMENS, **Corrosive sulphur: its origin detection and prevention. Corrosive sulphur.** Workshop at ABINEE/S.Paulo, 2005.

SPEIGHT, J. G.; **Handbook of petroleum analysis**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001. 43-45 p.

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

SILVA, D. D.; INNOCENTINI, A.P.; CHIERICE, G. O.; GALHIANE, M. S.; SANTOS, L. S. **Avaliação da seletividade de uma nova coluna capilar em cromatografia gasosa–teste de grob e índice de retenção.** *Revista Analytica*, 17: 2005.

THOMAS, José Eduardo (Organizador). **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271 p.

UNICAMP, **O que é o petróleo.** Disponível em: <<http://www.dep.fem.unicamp.br/petro.htm>>. Acesso em 12 de outubro de 2006.

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.

WEIDMANN-ACTI Inc. Sixth Annual Technical Conference St. Petersburg, FL Nov. 12-14, 2007.

WIKLUND, P.; Oil Oxidation – A tutorial - 14º reunião do GT D1.01 da CIGRÉ – Brasil, Março/2007.

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

## APÊNDICE 1 – Normas utilizadas na identificação das lâminas de cobre após ensaio enxofre corrosivo

### ASTM D-1275 Copper Strip Classifications

Classification	Description
Noncorrosive	Orange, red, lavender, multicolored with lavender blue or silver, or both, overlaid on claret red, silvery, brassy or gold, magenta overcast on brassy strip, multicolored with red and green showing (peacock) but no gray
Corrosive	Transparent black, dark gray or dark brown, graphite or lusterless black, glossy or jet black, any degree of flaking

### ASTM D-130 Copper Strip Tarnish Level Classifications

Classification	Designation	Description
Freshly Polished Strip	---	Unable to reproduce upon aging so no description is provided
1	Slight tarnish ---	a. Light orange, almost the same as freshly polished strip b. Dark orange
2	Moderate tarnish --- --- --- ---	a. Claret red b. Lavender c. Multicolored with lavender blue or silver, or both, overlaid on claret red d. Silvery e. Brassy or gold
3	Dark tarnish ---	a. Magenta overcast on brassy strip b. Multicolored with red and green showing (peacock), but no gray
4	Corrosion --- ---	a. Transparent black, dark gray or brown with peacock green barely showing b. Graphite or lusterless black c. Glossy or jet black

## APÊNDICE 2 - Programação do cromatógrafo

**Tabela 21.** 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	

**Tabela 21. Programação do GC- MS/MS**

<b>MS METHOD SECTION REPORT</b>	
<b>Parâmetros</b>	<b>Situação</b>
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
<b>Segment Number 1 (Segmento número 1)</b>	
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)
<b>Segment Number 2 (Segmento número 2)</b>	
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

---

**Tabela 21.** 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).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)