

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química

ADRIANA COLLARES LAURENTINO

**REGENERAÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE USANDO COMO
ADSORVENTE O COMPÓSITO QUITOSANA/FOSFATO DE CÁLCIO AMORFO
CARBONATADO**

Dissertação Apresentada a Universidade
Federal de Santa Catarina, para obtenção
Do título de mestre em química

Orientador: Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère
Co-orientador: Prof. Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira

Florianópolis, fevereiro de 2005.

REGENERAÇÃO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE USANDO COMO ADSORVENTE O COMPÓSITO QUITOSANA/FOSFATO DE CÁLCIO AMORFO CARBONATADO

ADRIANA COLLARES LAURENTINO

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador, co-orientador e membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère
Orientador
UFSC-SC

Prof. Dr. Mauro César Marghetti
Laranjeira
Co-Orientador
UFSC-SC

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador da Pós-Graduação
UFSC-SC

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Tereza Cristina Rozone de
Souza
UFSC-SC

Profa. Dra. Sônia Maria Hickel Probst
UFSC-SC

Prof. Dr. Dilson Roque Zanette
UFSC-SC

Universidade Federal de Santa Catarina
Fevereiro de 2005

“A vida não é um corredor reto e tranqüilo, que percorremos livres e sem empecilhos, mas um labirinto de passagens, pelas quais, nós devemos procurar o caminho, perdidos e confusos, de vez em quando presos em um beco sem saída. Porém, se tivermos fé, uma porta sempre será aberta, não talvez, aquela desejada, mas a porta que definitivamente se revelará boa para nós.”

(A. J. Cronin)

Dedico esta dissertação aos meus pais Salézio João Laurentino e Ângela Maria Collares Laurentino, que me educaram com muito amor, e a minha irmã Juliana Collares Laurentino, que sempre me apoiou nos estudos, mesmo não entendendo do que se tratava.

Ao meu marido e amigo, Fernando Santos da Silva, que paciente aguardou o final de mais uma jornada, sempre companheiro e incentivador, privando-se em muitos momentos de minha companhia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela proteção, para eu poder viver, intensamente, todos esses momentos.

Ao meu orientador Professor Doutor Valfredo Tadeu Fávere, pelo incentivo e apoio durante todo o período deste trabalho.

Ao co-orientador Professor Doutor Mauro César Marghetti Laranjeira, que nunca deixou faltar ajuda.

A Professora Doutora Tereza Cristina R. de Souza, por ter acreditado no meu potencial e me acolhido como aluna de iniciação científica.

Ao Alexandre L. Parize, pela ajuda na parte experimental no início do trabalho, pela paciência e compreensão.

Aos colegas do QUITTECH, Viviane, Karin, Salete, Vanessa, Rogério pelo carinho.

As amigas Viviane A. Spinelli e Karin Cristina Justi, pelo apoio para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos, Nádia M. Mayer, Liziê T. C. Rangel, Alexandre Rios Martins e Hugo Belle, do laboratório Físico-Químico da Celesc, por terem cedido o espaço físico para a realização da parte experimental e, pela dedicação e paciência que tiveram para explicações e ensinamentos de procedimento não conhecidos.

A UFSC, meu segundo lar, por ter me acolhido desde os primeiros passos.

Ao findar meus agradecimentos, um em especial, a pessoa que fez valer a verdadeira semântica da palavra amizade, um companheiro e também um vencedor, Rodolfo L. Bortoluzzi, a você, simplesmente, obrigada.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
NOMENCLATURAS E SIGLAS.....	x
NOMENCLATURAS E SIGLAS.....	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Considerações Iniciais	3
2.2 Óleo Mineral Isolante.....	5
2.2.1 Histórico	6
2.2.2 Composição do Óleo Mineral Isolante.....	7
2.2.3 Físico-química do Óleo Mineral Isolante	11
2.2.4 Processo de Envelhecimento do Óleo Mineral Isolante	17
2.2.5 Tratamento e Regeneração do Óleo Mineral Isolante	20
2.3 Biopolímero Quitosana (QTS)	25
2.4 Fosfatos de Cálcio.....	28
2.5 -Compósito quitosana /fosfato de cálcio amorfo (ACP)	30
3 OBJETIVOS	32
3.1 Objetivo Geral.....	32
3.2 Objetivos Específicos	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Equipamentos.....	34
4.2 Reagentes e Solventes	37
4.3 Metodologia.....	38
4.3.1 Preparação das microesferas de quitosana	38
4.3.2 Preparação do fosfato de cálcio amorfo (ACP)	39
4.3.3 Preparação dos compósitos de quitosana/fosfato de cálcio amorfo (QTS/ACP)	39
4.3.4 Otimização da porcentagem de ACP no compósito	40
4.3.5 Processo de regeneração do óleo mineral isolante usando como adsorventes a QTS e o compósito QTS/ACP 95%.....	40
4.3.6 Processo de regeneração do óleo mineral isolante usando como adsorvente a bauxita	41
4.3.7 Descrição dos ensaios realizados para avaliar a regeneração do óleo mineral isolante.....	41
4.3.8 Teste de compatibilidade de material adsorvente com o óleo mineral isolante novo	44
4.3.9 Descrição dos ensaios realizados para avaliar o teste de compatibilidade.....	45
4.3.10 Regeneração do compósito QTS/ACP 95% na regeneração do óleo mineral isolante.....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Caracterização da Quitosana, do Fosfato de Cálcio Amorfo e do Compósito QTS/ACP.....	50
5.1.1 Análise no Infravermelho (IV)	50
5.1.2 Caracterização da quitosana por TGA	57

5.1.3	Análise de cálcio e fosfato no ACP por ICP-AES e carbono e hidrogênio por CHN	58
5.2	Regeneração de óleo mineral isolante utilizando como adsorvente a quitosana.....	59
5.3	Otimização da porcentagem de ACP no compósito QTS/ACP	60
5.4	Teste de compatibilidade de material com o óleo mineral isolante de origem do petróleo.....	66
5.5	Regeneração do compósito quitosana/ACP	68
6	CONCLUSÕES	71
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Transformador de transmissão de energia.	5
Figura 2 – Componentes do óleo mineral isolante.....	9
Figura 3 - Esquema de oxidação de hidrocarbonetos proposto para o óleo mineral isolante (DOMINELLI, 1991).....	19
Figura 4 – Foto da usina de regeneração da CELESC de Joinville.	22
Figura 5 – Estrutura da quitosana.....	26
Figura 6 – Colunas interconectadas utilizadas no processo de regeneração.	36
Figura 7 – Célula e eletrodos do equipamento de rigidez dielétrica.	47
Figura 8 – Espectro de IV da quitosana em pastilha de KBr.....	51
Figura 9 - Espectro de IV do fosfato de cálcio amorfo em pastilha de KBr.....	53
Figura 10 - Espectro de IV do fosfato de cálcio amorfo calcinado a 1000°C (em pastilha de KBr).....	54
Figura 11 – Espectro no IV do compósito QTS/ACP 95% em pastilha de KBr.....	56
Figura 12 – Curva de TGA da quitosana.....	57
Figura 13 - Otimização da composição de ACP no compósito.....	61
Figura 14 - Tensão interfacial em função do volume percolado de óleo em bauxita e em quitosana/ACP.....	63
Figura 15 - A diferença entre o óleo regenerado, óleo novo e óleo não regenerado.....	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de óleos naftênicos e parafínicos*	8
Tabela 2 - Fatores de diferenciação dos óleos*	8
Tabela 3 - Ensaio aplicado na caracterização de óleo mineral isolante	12
Tabela 4 - Análise típica da composição da bauxita ativada empregada em regeneração de óleos isolantes elétricos (MINERAÇÃO CURITIBANA, 1986).	25
Tabela 5 - Alguns produtos intermediários na precipitação de apatitas (Vallet-Regis, 2001).	29
Tabela 6 – Características do óleo envelhecido	38
Tabela 7 - Valores referentes ao teste de compatibilidade realizado com o compósito de quitosana/ACP 95% (m/m).	45
Tabela 8 - Valores de cálcio, fosfato, carbonato e água no ACP.....	58
Tabela 9 - Tensão interfacial do óleo após tratamento microesferas de quitosana.....	59
Tabela 10 - Tensão interfacial do óleo após tratamento com quitosana pulverizada....	59
Tabela 11 - Análises de TI, IN e TC para óleo regenerado com quitosana/ACP 95%, bauxita, óleo envelhecido e óleo novo.	64
Tabela 12 - Resultados do teste de compatibilidade utilizando o compósito de quitosana/ACP 95% como amostra teste.	67
Tabela 13 - Resultados da recuperação do compósito quitosana/ACP 95%	69

NOMENCLATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ACP - Fosfato de Cálcio Amorfo

ANP - Agência Nacional do Petróleo

ASTM - Sociedade Americana para Testes e Materiais

CELESC - Centrais Elétricas de Santa Catarina

CHN - Análise Elementar

CMP - Metafosfato de cálcio

DCP - Fosfato dicálcio

DBPC – Diterciário-butilparacresol

DCPP - Monohidrogênio fosfato de cálcio

FA - Fluorapatita

FP - Fator de Potência

GD - Grau de Desacetilação

HAp - Hidroxiapatita

ICP-AES - Espectrometria de Absorção Atômica de Plasma Indutivamente Acoplado

IN - Índice Neutralização

IV - Infravermelho

MB - Métodos Brasileiros

NBR - Norma Brasileira Regulamentada

OCP - Fosfato de octacálcio

QTS - Quitosana

RD - Rigidez Dielétrica

TC - Teor de Carbonila

TCP - Fosfato de tricálcio

TGA - Análise Termogravimétrica

TI - Tensão Interfacial

RESUMO

Neste trabalho, foram preparados microesferas de quitosana e compósitos de quitosana com fosfato de cálcio amorfo carbonatado (QTS/ACP), para serem empregados como adsorventes alternativos a bauxita, no processo de remoção de compostos polares contidos no óleo mineral isolante envelhecido. O método utilizado foi o de percolação, o mesmo empregado pelas Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC). Os materiais adsorventes foram caracterizados por análises de infravermelho, termogravimétrica, elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio e, espectrometria de absorção atômica de plasma indutivamente acoplado. A análise de IV caracterizou o ACP como fosfato de cálcio amorfo carbonatado. O óleo envelhecido (15,4 dinas/cm) foi percolado numa coluna contendo o compósito, sendo que as alíquotas foram recolhidas para medições de tensão interfacial (TI). O valor mínimo de 40,0 dinas/cm foi adotado como término da regeneração do óleo, pois este valor é comparável a tensão interfacial de um óleo novo. A análise do índice de neutralização confirmou a remoção dos compostos ácidos presentes no óleo envelhecido e o teste de compatibilidade revelou que o compósito não interfere nas características do óleo. O desempenho do compósito foi superior ao desempenho da bauxita e da microesfera de quitosana no processo. A utilização do novo adsorvente poderá ser uma alternativa interessante do ponto de vista ambiental, pois o material além de regenerar o óleo, poderá ser reutilizado quatro vezes no processo de regeneração. O material poderá ser descartado no meio ambiente como macro-nutrientes de cálcio, nitrogênio e fósforo após a eliminação do óleo residual.

ABSTRACT

In this work, was prepared, chitosan microsphere and chitosan composites with phosphate of carbonated amorphous calcium (QTS/ACP) for they be used as adsorbent alternative the bauxite, in the process of removal of polar compounds contained in the aged insulating mineral oil. The method utilized was the percolation, the same used by the Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC). The adsorbent materials were characterized for infrared (IR), termogravimetric analysis (TGA), elementary analysis (CHN) and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). The analysis of IR characterized the ACP as them phosphate of carbonated amorphous calcium. The aged oil (15,4 dinas/cm) was percolated in a column contends the composite and aliquots were picked up for mensures of interfacial tension (TI). The minimum value of 40 dinas/cm was adopted as end of the regeneration of the oil. Analysis of index of the neutralization confirmed the removal of the present acid compounds in the aged oil and the compatibility test revealed that the composite doesn't interfere in the characteristics of the oil. The performance of the composite went superior to bauxite and the chitosan microsphere in the process. The used of the new adsorbent can be an interesting alternative of the environmental point of view, because the material besides regenerate the oil can be reused 4 times in the regeneration process. The material can be discarded in the environment as macro-nutritious of calcium, nitrogen and phosphor, after the elimination of the residual oil.

1 INTRODUÇÃO

As Centrais Elétricas de Energias – CELESC é uma empresa concessionária de energia elétrica que utiliza um grande volume de óleo mineral isolante (cerca de oito milhões de litros). Esta quantidade de óleo está em uso e, conseqüentemente, passando pelo processo de envelhecimento. Quando uma quantidade de óleo atinge os limites de aceitação para utilização como dielétrico, o processo de regeneração é aplicado e o óleo volta para a utilização normal. O produto final, apesar de apresentar propriedades físico-químicas similares ao óleo novo, não é tão resistente aos processos oxidativos, tornando a envelhecer mais rapidamente (WATANABE e KOBAYASHI, 1978).

A regeneração do óleo mineral é realizada empregando o processo de adsorção, o qual consiste na remoção de componentes ácidos, água e produtos de oxidação, com um adsorvente.

Um dos problemas gerados no processo de regeneração do óleo mineral isolante com bauxita é o grande volume de resíduo orgno-mineral que é descartado em aterros, contaminando o meio ambiente (TRINDADO, 1997).

O tema central deste trabalho, abrange o estudo e o desenvolvimento de um compósito envolvendo o polímero quitosana e o fosfato de cálcio amorfo, para regeneração do óleo mineral isolante em substituição a bauxita, que é o adsorvente utilizado hoje pela CELESC.

Além da síntese do compósito, pretende-se fazer a regeneração do próprio compósito, para que o mesmo possa ser reutilizado mais de uma vez no processo, tornando-o viável economicamente.

Assim, a metodologia empregada neste trabalho, para produzir partículas de compósito quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado como adsorvente na regeneração do óleo mineral isolante envelhecido, poderá ser uma alternativa interessante à bauxita do ponto de vista ambiental, uma vez que este compósito organo-mineral é biodegradável e rico em nitrogênio, fósforo e cálcio, podendo assim, ser disponibilizado no solo como macro-nutriente após várias reutilizações no processo.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Considerações Iniciais

Os transformadores elétricos são equipamentos chave nos sistemas de distribuição e transmissão de energia. São, portanto, essenciais para o padrão de vida e consumo do mundo contemporâneo. Qualquer que seja a matriz energética predominante nos diversos países, nuclear, hídrica ou fóssil, a transmissão e distribuição da energia gerada requer o uso dos transformadores (FERNANDES, 1992).

Os equipamentos elétricos são constituídos essencialmente por materiais condutores, isolantes e magnéticos, e têm a função básica de converter uma forma de energia em outra. Esta operação é sempre realizada com perda de energia, principalmente na forma de calor. O equilíbrio é atingido quando o calor é dissipado na mesma velocidade em que é produzido e varia de um equipamento para outro.

Os materiais isolantes são constituídos basicamente por matéria orgânica (celulose) e se decompõem rapidamente em temperaturas elevadas. Isso ocorre mais drasticamente com isolantes sólidos, pois os mais utilizados são aqueles à base de celulose. Sendo assim, um resfriamento eficiente é primordial em todos os equipamentos, sendo os sistemas líquidos normalmente utilizados para este propósito. Em alguns equipamentos, estes líquidos agem como isolantes entre pontos de diferente potencial elétricos, como meios dielétricos, como extintores de arco elétrico e até mesmo como lubrificantes (WILSON, 1980).

O desempenho confiável de um óleo mineral, em um sistema de isolamento, depende de certas propriedades, como: rigidez dielétrica suficiente para suportar as

tensões elétricas impostas pelo serviço, facilidade de escoamento para que sua capacidade de circular e transferir calor não sejam prejudicados e, resistência à oxidação adequada para assegurar uma vida útil satisfatória (ABNT-NBR 10576, 1988).

Obviamente, não existe um líquido isolante com todas as qualidades necessárias, o que implica em vários compromissos por parte das empresas concessionárias de energia elétrica, já que o fornecimento de energia deve ser o mais ininterrupto possível. Outro problema a ser considerado é o descarte do líquido que já está fora das condições de uso, pois o simples estoque geraria um acúmulo crescente de material ambientalmente tóxico. Este fato já levou à formulação de novas leis ambientais no Brasil e no exterior (SIERROTA e RUNGIS, 1995).

Os óleos minerais isolantes são produtos que sofrem degradação por esforços térmicos e elétricos, gerando produtos de decomposição que verificam a ocorrência de falhas nos equipamentos. Um transformador de transmissão pode conter entre cinco a quarenta mil litros de óleo mineral isolante, dependendo da potência e do projeto do mesmo. O acompanhamento e a manutenção da qualidade do óleo isolante são etapas essenciais para assegurar uma operação confiável dos equipamentos elétricos, garantindo a confiabilidade do fornecimento de energia. A experiência atual revela uma grande variedade de procedimentos e critérios (ABNT-NBR 10576, 1988)

Apesar de toda tecnologia envolvida no desenvolvimento de novos materiais isolantes, estes só serão considerados aplicáveis em função do custo e de sua disponibilidade. Sendo assim, o óleo de petróleo continuará sendo o mais utilizado, por ser o de menor custo, o de acesso mais imediato para grandes volumes e o de maior aplicabilidade (MEHROTRA, 1995). A Figura 1 mostra o aspecto externo de um transformador de transmissão de energia.

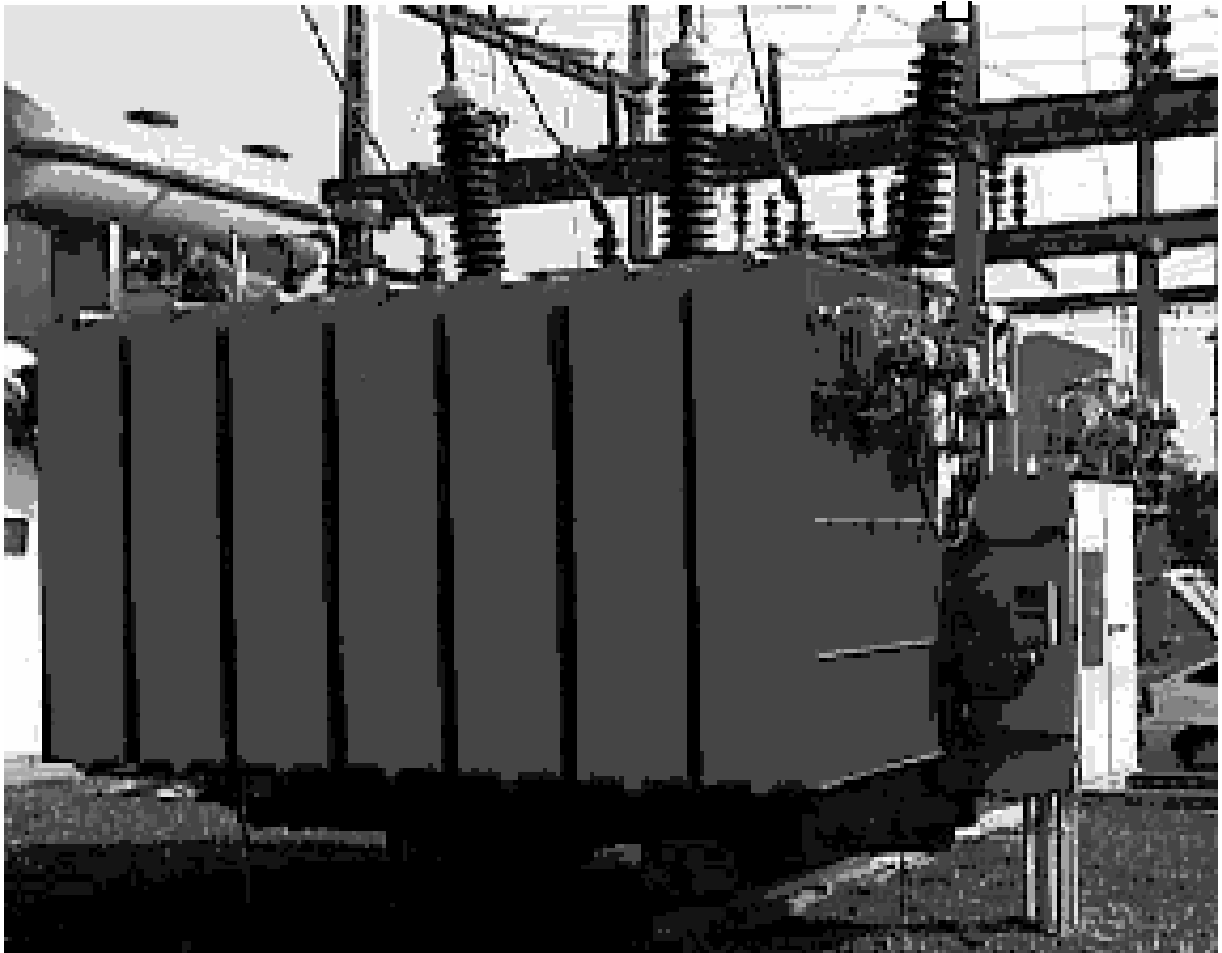


Figura 1 – Transformador de transmissão de energia.

2.2 Óleo Mineral Isolante

Desde o século XIX, óleos de várias frações do petróleo têm sido utilizados em equipamentos elétricos (transformadores, disjuntores, reatores, religadores, etc.) e sempre se apresentaram como uma boa opção para estes tipos de equipamentos. Devido aos avanços das técnicas de refino e aos novos projetos para os equipamentos em que são utilizados, o desempenho destes materiais foram melhorado ao longo dos

anos. A tecnologia petrolífera é uma das mais avançadas do mundo, o que garante uma evolução contínua da qualidade de seus derivados (VARTANIAN, 1991).

2.2.1 Histórico

O primeiro óleo mineral isolante proposto para utilização em transformadores foi patenteado em 1887 (WILSON, 1980), seguindo-se de patente britânica em 1891. A primeira utilização ocorreu em 1892, com óleo de base parafínica e somente em 1925 foi substituído por material de base naftênica. Imediatamente verificou-se a tendência dos óleos naftênicos à formação de borra, o que exigiu o desenvolvimento e técnicas de regeneração. Estas técnicas, porém, retiravam os antioxidantes naturais dos óleos e estes passavam a se deteriorar mais rapidamente do que os óleos novos. Assim, no final da década de 50, vários antioxidantes começaram a ser estudados e aplicados (D'SILVA, 1979).

A vida útil do óleo mineral isolante, seja qual for à base, depende principalmente de dois fatores: sua qualidade inicial e as condições de uso. Os métodos utilizados para avaliar as propriedades dos óleos isolantes e garantir sua utilização adequada são padronizados em diversas normas técnicas (DALLA e MATTA, 1989). Porém, a certeza de que estes métodos são suficientes para determinar a qualidade de um isolante mineral, ainda é discutida pelos fabricantes de óleo, pelos fabricantes de equipamentos e pelo usuário final.

2.2.2 Composição do Óleo Mineral Isolante

Os óleos minerais isolantes são obtidos por processos e extração adequados, a partir de determinadas frações de destilação do petróleo natural. Sua composição e características dependem da natureza do petróleo do qual foi extraído e, do processo empregado em sua preparação.

O petróleo pode ser de base parafínica, cujo produto final da destilação é a cera parafínica, ou de base naftênica, cujos produtos finais da destilação são de natureza asfáltica (MILAN MILASCH, 1984).

Os óleos minerais isolantes são constituídos basicamente por hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta (alcanos), designados pela indústria petrolífera por parafinas, de cadeia linear ou ramificada; hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada (ciclo-alcanos), designados pela indústria petrolífera por naftenos e hidrocarbonetos aromáticos. O teor relativo destes componentes define a base do óleo mineral como parafínica ou naftênica (WILSON, 1980).

Com uma simples análise é difícil concluir se um óleo é do tipo naftênico ou parafínico. A Tabela 1 ilustra relações de composição que são admitidas numa tentativa de identificar o tipo de óleo isolante.

Tabela 1 - Composição de óleos naftênicos e parafínicos*

Tipos de óleo	Compostos	Compostos	Compostos
isolante	aromáticos (%)	naftenos (%)	parafinos (%)
Naftênico	11	47	42
Parafínicos	8	29	63

(*)Naftênicos (ANP, 03/94)

(*)Parafínicos (ANP, 09/88)

A Tabela 2 ilustra os fatores de diferenciação dos óleos extraídos no Brasil, pela Petrobrás.

Tabela 2 - Fatores de diferenciação dos óleos*

Fatores	Óleo tipo B (parafínico)	Óleo tipo A (naftênico)
Densidade a 20°C (g/mL)	0,855 (máx)	0,800 (máx)
Ponto de fluidez (°C)	-15	<-40
Ponto de anilina (°C)	+88	+72
Índice de refração a 20°C	1,4850	1,4880

(*)Naftênicos (ANP, 03/94)

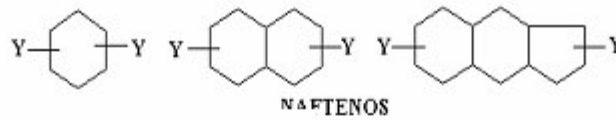
(*)Parafínicos (ANP, 09/88)

OBS: o ponto de anilina é a temperatura em que há a separação da anilina de uma mistutara anilina e óleo.

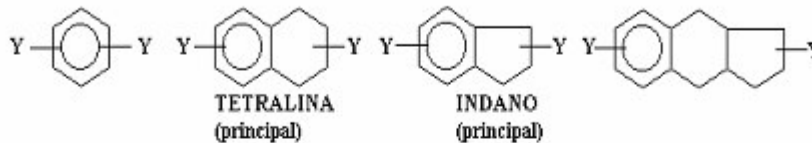
O óleo mineral isolante é constituído predominantemente por uma mistura de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos, também chamados de heterocompostos, em pequena proporção. A Figura 2 ilustra os componentes do óleo mineral isolante.

Hidrocarbonetos

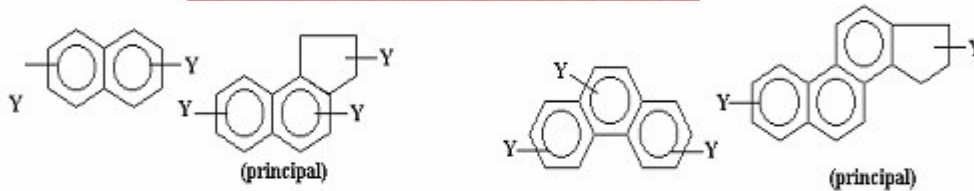
R—R
PARAFINAS
(principalmente
isoparafinas)



Saturados

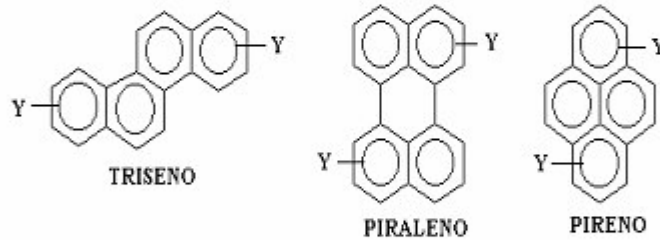


Aromáticos Mononucleares



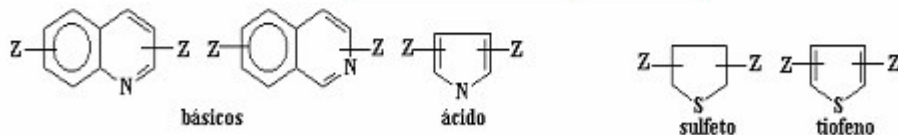
Aromáticos Binucleares

Aromáticos Trinucleares



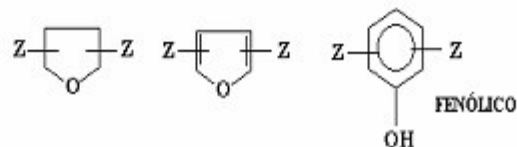
Aromáticos Tetranucleares (pequena quantidade)

Outros Compostos



Compostos de Nitrogênio

Compostos de Enxofre



Compostos de Oxigênio

Figura 2 – Componentes do óleo mineral isolante.

Nestas fórmulas, R representa qualquer cadeia saturada de hidrocarbonetos; Y e Z representam qualquer estrutura de hidrocarbonetos, tanto parafínico como naftênico e qualquer resíduo de hidrocarbonetos condensados ou não-condensados, contendo no anel um heteroátomo (N, S ou O) (MILAN MILASCH, 1984).

Os óleos isolantes leves, têm a seguinte composição média: os saturados têm até quatro anéis naftenos, com uma média de dois anéis com cinco e seis membros. Os aromáticos mononucleares têm de um a três anéis naftenos, com uma média de um a dois anéis naftenos. Os aromáticos dinucleares têm dois anéis aromáticos e até dois anéis naftenos, com uma média de um anel nafteno. Os aromáticos trinucleares têm três anéis aromáticos e uma média de um anel nafteno.

Os compostos sulfurados são predominantemente tiofenos e sulfetos, mantendo o teor entre 0,05% e 0,5% (SIERROTA e RUNGIS, 1995). Estes compostos são estáveis termicamente e são considerados inibidores naturais do óleo para evitar a oxidação (MILAN MILASCH, 1984). O teor de nitrogênio, oriundo de quinolinas e pirróis, variam de 0,005% a 0,05% (SIERROTA e RUNGIS, 1995). Estes compostos são considerados os mais indesejáveis do óleo (MILAN MILASCH, 1984). Os compostos oxigenados, ácidos e estéres, podem estar presentes em até 0,5%, mas as técnicas de refino reduzem este valor praticamente à zero (SIERROTA e RUNGIS, 1995). Os hidrocarbonetos saturados, quando oxidados, formam compostos oxigenados, como os ácidos corrosivos que contribuem para a mudança de cor do óleo e formação de sedimentos, por isso, sua existência são indesejáveis (MILAN MILASCH, 1984).

O tipo de óleo isolante mais usado mundialmente é o mineral de base naftênica, por reunir a maioria das características desejáveis a um dielétrico líquido e, devido à experiência e confiança em seu desempenho. Porém, apenas 15% das reservas mundiais de petróleo bruto são consideradas como de base naftênica, sendo o resto classificado como de base parafínica. Os óleos de base naftênica originam-se, principalmente, das Américas do Norte e do Sul. Entretanto, os suprimentos de óleos naftênicos estão decrescendo, enfatizando a necessidade da utilização das bases parafínicas.

2.2.3 Físico-química do Óleo Mineral Isolante

A expansão da utilização de óleos minerais isolantes fez surgir à necessidade de estabelecerem-se especificações de aquisição e controle de recepção deste tipo de produto. Durante muitos anos, cada empresa estipulava seus ensaios de caracterização e os valores de aceitação. Em 1969, a França sugeriu a normalização internacional para controle de líquidos isolantes e, desde então, ocorre a tendência mundial para uma tabela única de limites de aceitação e controle de óleos isolantes em uso.

Um óleo isolante é especificado por um conjunto de características que identificam o produto. Estas características são resultados de ensaios físico-químicos gerais, realizados em laboratórios especializados. Alguns ensaios gerais também são classificados como ensaios físico-químicos funcionais, ou seja, os que medem as

características dielétricas do líquido. Os ensaios funcionais são realizados freqüentemente no isolamento líquido de cada equipamento elétrico. Assim, é possível acompanhar e controlar o envelhecimento do óleo, e verificar se alguma falha ou falta de desempenho está ocorrendo no sistema.

A Tabela 3 apresenta os ensaios realizados em óleos minerais isolantes, bem como a norma aplicável em cada ensaio. A maioria das normas é sugerida pela Associação Nacional de Petróleo, mas ainda não são completamente adotadas.

Tabela 3 -Ensaio aplicados na caracterização de óleo mineral isolante

Ensaio	Norma Técnica (Associação Nacional de Combustível – ANP)
Cor	ABNT – MB351
Cloretos e sulfatos	NBR-5779
Composição	(ASTM-D2140)*
Cromatografia de gases	NBR-7070
Densidade 20 °C (± 4 °C)	NBR-7148
Enxofre corrosivo	ABNT-PMB899
Enxofre total	(ASTM-D1552)*
Estabilidade à oxidação	NBR-10504
Fator de potência (25 °C)	ABNT-NBR-12133
Índice de neutralização	ABNT-NBR - 14248
Índice de refração	(ASTM-D12118)*
Inibidor de DBPC	NBR-121134
Ponto de anilina	ABNT-MB299
Ponto de fluidez	ABNT-MB820
Ponto de fulgor	ABNT-MB50
Resistividade (20 °C)	(ASTM-D2300)*
Rigidez dielétrica	ABNT-NBR-10859
Tendência à gaseificação	(ASTM-D2300)*
Tensão interfacial	ABNT-NBR-6234
Teor de água	NBR-10710
Teor de PCB	(ASTM-D4059)*
Viscosidade (37,8 °C)	ABNT-MB293

(*) Ensaio normalmente realizados, mas não sugeridos pela ANP.

Os ensaios físico-químicos mais aplicados são os ensaios de comportamento, ou seja, fator de potência, índice de neutralização, tensão interfacial, rigidez dielétrica e teor de água. Estes ensaios, apresentados a seguir, traduzem as condições imediatas do óleo em uso, sendo complementados com outras análises apenas nos casos de obtenção de valores fora dos limites de utilização, ou casos particulares de estudos específicos.

2.2.3.1 Fator de potência

Quando a um dielétrico ideal é aplicado uma tensão alternada senoidal resulta uma corrente alternada senoidal defasada em exatamente 90 graus. Para sistemas reais, esta defasagem ocorre em ângulos menores que 90 graus, sendo que o ângulo complementar ao obtido está diretamente relacionado com as perdas dielétricas do material.

O fator de potência, ou fator de perdas dielétricas, é designado como o valor da tangente ou seno do ângulo de fase entre a tensão e corrente quando se aplica uma tensão a 60 Hz no óleo a analisar. Esta grandeza é uma característica intensiva do material dielétrico em estudo, sendo, portanto, independente de suas dimensões.

Observa-se, então, que o fator de perdas dielétricas é uma medida de qualidade do dielétrico. Quanto menor, mais próximo de um sistema ideal.

Em um óleo mineral isolante, as perdas dielétricas estão relacionadas com a presença de compostos polarizáveis, oriundos dos diversos materiais constituintes do equipamento, ou do processo oxidativo no meio hidrocarbônico. Sendo assim, o

acompanhamento da variação do fator de potência pode determinar a qualidade do sistema em termos do grau de envelhecimento do óleo (ABNT-NBR 12133,1991).

2.2.3.2 Índice de neutralização

A presença de compostos ácidos nos óleos isolantes é indesejada, pois estas são substâncias de atividade química relativamente elevada. A existência de ácidos pode provocar o ataque químico aos diversos materiais que são utilizados na construção dos transformadores, em particular aos metais, com conseqüente formação de produtos que podem piorar consideravelmente as características dielétricas do óleo.

Em princípio, os ácidos que podem estar presentes no óleo mineral novo são de duas origens: ácidos orgânicos provenientes do petróleo bruto ou gerado no processo de refinação, ou ácidos inorgânicos, resultantes da eliminação deficiente durante o processo de refinação.

Difícilmente encontra-se, para um óleo mineral novo, um valor de índice de neutralização acima dos limites, pois este mesmo teste é realizado nos laboratórios das refinarias antes da venda. Já para o óleo em uso, o teste é muito importante, pois permite acompanhar o envelhecimento, uma vez que determina a presença de ácidos orgânicos, produtos de reações oxidativas.(ABNT-NBR 14248, 1998).

2.2.3.3 Tensão interfacial

Os hidrocarbonetos são substâncias essencialmente apolares, ou seja, suas moléculas apresentam momento de dipolo baixo ou praticamente nulo. A presença de substâncias polares, mesmo em pequenas quantidades, é indesejável, pois além de afetar as propriedades elétricas do meio, possuem centros ativos que aceleram o envelhecimento do óleo em serviço.

A medida da tensão interfacial no sistema água-óleo visa exatamente inferir a quantidade de substâncias polar presentes no óleo, uma vez que tais substâncias tendem a concentrar-se na interface do sistema. Quanto maior a concentração de substâncias polares, menor o valor da tensão interfacial.

A medida sistemática da tensão interfacial dos óleos em uso, também se torna uma forma de acompanhar o envelhecimento, pois se pode dizer que o processo oxidativo está diretamente relacionado com o aumento da polaridade do meio (ABNT-NBR-6234).

2.2.3.4 Rigidez dielétrica

A determinação da rigidez dielétrica em óleos minerais isolantes tornou-se o primeiro procedimento obrigatório em qualquer laboratório de controle de qualidade

destes materiais. É obtida aplicando-se uma rampa de potencial entre dois eletrodos imersos na amostra e observando o valor no qual ocorre uma descarga elétrica.

O processo de envelhecimento do óleo mineral não pode ser avaliado pelo acompanhamento da rigidez dielétrica do óleo em uso, pois a presença de produtos de oxidação (álcoois, aldeídos e cetonas) não afetam os valores obtidos. Os dois fatores que mais influenciam o valor da rigidez dielétrica de um óleo mineral são: a presença de água e a presença de material particulado. A rigidez dielétrica do óleo também é pouco afetada pela água nele dissolvida. Por outro lado, a água livre em suspensão no óleo diminui acentuadamente sua rigidez dielétrica. No óleo deteriorado, a água livre tem maior possibilidade de ficar em suspensão que no óleo novo. Para um óleo novo, é indicativo das condições de manuseio, transporte e armazenagem a que foi submetido. Para óleos em serviço, reflete as condições de operação do equipamento, principalmente do processo de secagem (ABNT-NBR 10859, 1989).

2.2.3.5 Teor de água

A presença de água ocorre em qualquer líquido isolante, em quantidades que variam com a estrutura química dos mesmos. Flúidos de silicone, por exemplo, apresentam valores de umidade sempre elevados em comparação com óleos minerais. Mesmo em pequenas concentrações ($< 0,05\%$), a umidade pode prejudicar as características isolantes dos óleos, diminuindo seu potencial dielétrico. As moléculas

de água também participam da degradação do isolamento celulósico, diminuindo a vida útil do equipamento elétrico.

Para óleos novos, teores elevados de umidade ($> 0,50\%$) indicam que as condições de fabricação e, principalmente, de manipulação, não foram adequadas. Para óleos em uso, um teor elevado pode indicar problemas de vedação nos equipamentos (ABNT-NBR-10710, 1988).

2.2.4 Processo de Envelhecimento do Óleo Mineral Isolante

Quando usado em transformadores de potência, os óleos minerais isolantes encontram-se sujeitos à influência de vários fatores, como temperatura elevada, presença de oxigênio e contato com vários tipos de materiais da própria construção do equipamento. Estes fatores provocam a oxidação do óleo mineral, resultando numa diversidade de produtos indesejáveis, pois aumentam a polaridade média do meio isolante, alterando as propriedades dielétricas do sistema.

Além das reações de oxidação, ocorrem reações de polimerização, condensação e hidrólise. A expressão “oxidação de óleos minerais” envolve o conjunto destas reações químicas, no qual, freqüentemente, chamamos envelhecimento (THIBAUT e GALAND, 1971).

Convém salientar, que os mecanismos de reação propostos na literatura, para a oxidação dos hidrocarbonetos são especulações teóricas. Várias proposições são apresentadas, mas nenhuma estudada com empenho suficiente para garantir sua

veracidade. De acordo com a teoria da peroxidação (na auto-oxidação), todas as moléculas de oxigênio combinam-se com o substrato. O oxigênio é então ativado durante este processo, que é caracterizado pela cisão de uma das ligações que unem os átomos de oxigênio no estado molecular.

As reações em cadeia produzem partículas ativas (radicais livres) na substância. Desta forma, a presença de um radical livre (formado por agitação térmica) é suficiente para excitar numerosos radicais livres por reações segundo o mecanismo em cadeia. Conclui-se que a velocidade da reação seja uma função exponencial com o tempo, a uma dada temperatura, e que a velocidade da reação também aumenta com o aumento da temperatura de uma forma exponencial (LIPSHTEIN e SHAKHNOVICH, 1970).

A estabilidade dos óleos isolantes à oxidação depende, em parte, de sua estrutura básica, ou mais especificamente, da base do petróleo utilizado para produzir o óleo. Certamente, as técnicas de refino também são decisivas para a qualidade do produto final e, têm evoluído bastante nas últimas décadas.

Normalmente o óleo usado é regenerado depois de algum tempo e uso. O produto final, apesar de apresentar propriedades físico-químicas similares ao óleo novo, não é tão resistente aos processos oxidativos, tornando a envelhecer mais rapidamente (WATANABE e KOBAYASHI, 1978).

O mecanismo de envelhecimento de um óleo mineral é bastante complexo. Hoje, é aceito que o processo inicie-se pela formação de hidroperóxidos resultantes da fixação de oxigênio por um radical livre. Esse radical seria formado pela simples perda de um átomo de hidrogênio pela molécula de hidrocarboneto. Admite-se que a formação de radicais livres seja suportada pela ação catalítica dos metais presentes no sistema, principalmente o cobre (MOLERO et al., 1984). A partir dos hidroperóxidos,

produtos intermediários formam-se todos os produtos de oxidação, conforme sugerido na Figura 3.

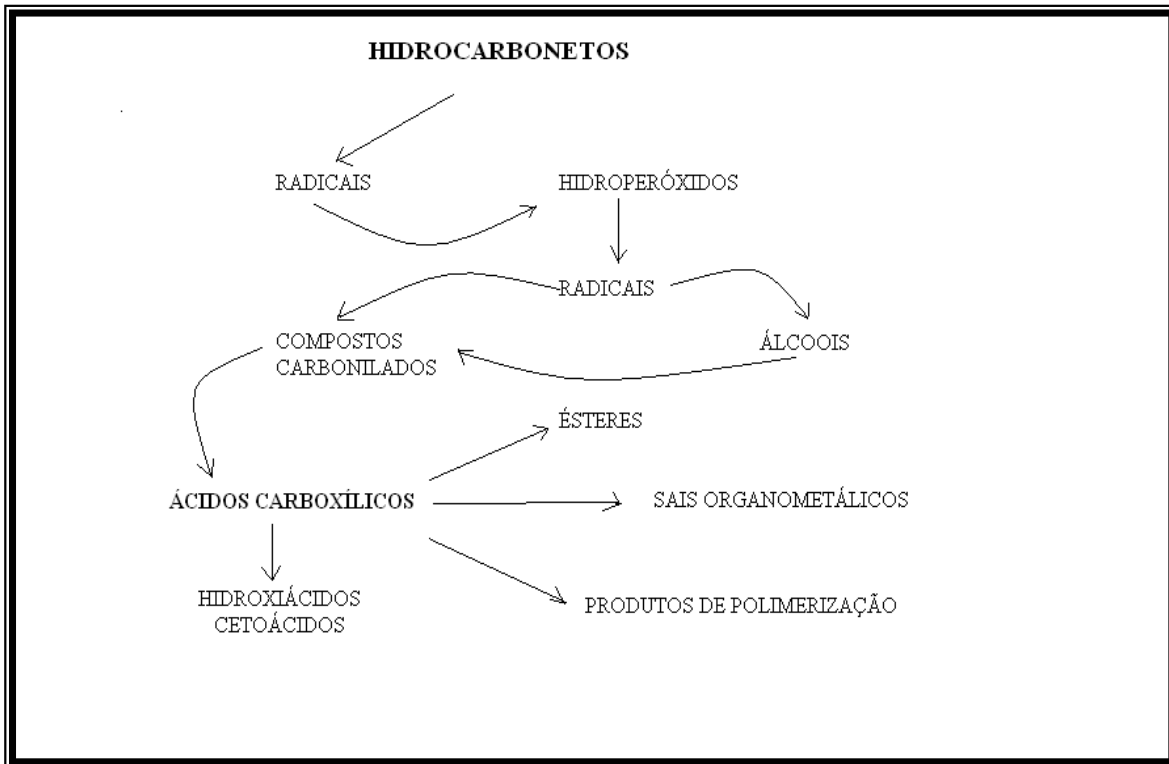


Figura 3 - Esquema de oxidação de hidrocarbonetos proposto para o óleo mineral isolante (DOMINELLI, 1991).

Além dos graves inconvenientes como a formação de borra, outros problemas são observados com o envelhecimento do óleo mineral: formação de produtos de condensação e polimerização, o que aumenta a viscosidade do óleo, dificultando a circulação e a troca térmica; a oxidação dá origem à formação de produtos ácidos e polares que, sendo quimicamente ativos, promovem a corrosão em materiais de construção do equipamento; com a formação de produtos de oxidação, ocorre o aumento da acidez e da tangente do ângulo de fase. Este fato promove uma

diminuição da tensão interfacial e um aumento da capacidade para dissolver água. Conseqüentemente, tem-se diminuição da rigidez dielétrica (LIPSHTEIN e SHAKHNOVICH, 1970).

2.2.5 Tratamento e Regeneração do Óleo Mineral Isolante

A recuperação de óleos minerais isolantes é um processo empregado por algumas empresas ligadas ao setor elétrico, em que se tenta recuperar as características iniciais do óleo, deterioradas ao longo dos anos. Este processo é de extrema importância, pois garante um aumento da vida útil dos equipamentos e diminui a quantidade de descarte de material ambientalmente tóxico (BASSETO et al., 1991).

A retirada, principalmente de contaminantes ácidos e de outros produtos de oxidação do óleo, é feita por meio de um processo denominado regeneração. Esta regeneração consiste na percolação do óleo através de um leito de material adsorvente. No Brasil, o adsorvente mais comumente utilizado é a bauxita ativada a 600°C, uma argila que ocorre naturalmente em minérios e possui atividade superficial relativamente alta (ANDERSON, 1987).

A regeneração de um óleo mineral é um processo químico de adsorção que consiste na remoção dos componentes ácidos, água e produtos de oxidação, por meios físico-químicos ou químicos. Os meios químico compreendem entre outros, tratamentos com fosfato trissódico, meta-silicato de sódio ou ácido sulfúrico, seguido por tratamento com adsorventes, dos quais a argila é o mais usado. Os meios físico-

químicos incluem adsorção por percolação ou por contato. O óleo é posto em contato com o material adsorvente, com elevado poder de reter em sua superfície os contaminantes e os produtos de oxidação do óleo (FILHO et al, 2001).

A decisão de aplicar um processo de regeneração ao invés de uma simples substituição é basicamente econômica, quando são considerados os seguintes fatores: custo dos equipamentos, custo operacional, custo de manutenção, custo do laboratório de controle de qualidade, custo da estocagem, qualidade do óleo novo versus a do óleo processado, custo do transporte e valor residual do óleo usado (BASSETO et al., 1991).

Não existe uma época definida, a partir da primeira utilização do óleo, para submetê-lo a algum tratamento ou processo. Isto varia com as condições do equipamento e, principalmente, com a base mineral utilizada. Como o setor elétrico mantém um volume muito grande de óleo em uso, um controle de qualidade contínuo é necessário, quando se decide se um determinado lote de óleo deve ser tratado ou até mesmo regenerado. Os processos de tratamento aplicados em óleo mineral isolante são os seguintes: filtração, centrifugação, desidratação e desgaseificação (FERREIRA, 1996). Os sistemas de regeneração envolvem plantas mais avançadas e baseia-se em três processos: carvão ativo, adsorção (bauxita) e adição de inibidor (HAZELWOOD et al., 1954; KRISHNAMOORTHY et al., 1992).

Um dos problemas gerados com o tratamento é o acúmulo de “terra-fuller” (bauxita) que, não podendo ser queimada, passa a formar aterros contaminados com material tóxico ao meio ambiente (TRINDADO, 1997). Algumas empresas avaliam a possibilidade de regenerar essa bauxita, mas com o custo passado para o óleo regenerado, este se equipara ao do produto novo.

A Figura 4 mostra a usina de regeneração das Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC).



Figura 4 – Foto da usina de regeneração da CELESC de Joinville.

2.2.5.1 Processo de Adsorção

As moléculas de um fluido, ao entrarem em contato com certos tipos de sólidos, podem ser retiradas, normalmente de modo reversível, na superfície do sólido, tanto por

processos físicos e químicos quanto por uma conjunção destes. Tal processo é denominado adsorção, e o processo reverso, no qual as moléculas adsorvidas são liberadas através de uma solução ou fase vapor, é denominado dessorção.

Os sólidos capazes de adsorver moléculas em fase gasosa ou em solução são conhecidos como adsorventes. Em geral esses sólidos possuem sítios específicos responsáveis pela adsorção na superfície, assim como uma grande razão de área superficial/massa. Isto é, uma pequena quantidade de massa de adsorvente pode adsorver um número relativamente grande de moléculas (ANDERSON, 1987).

As forças envolvidas no processo de adsorção dependem do tipo de adsorvente utilizado. Simplificadamente há dois tipos de adsorção: física e química.

Na adsorção física, as moléculas são retidas na superfície do sólido apenas por forças de van der Waals (RISSATO, 1995).

Na adsorção química, as moléculas são retidas mais firmemente por ligação química reversível na superfície do adsorvente como as ligações de hidrogênio, iônicas e covalentes. As interações por meio de ligações de hidrogênio ocorrem entre moléculas, quando o hidrogênio está ligado covalentemente a um átomo bastante eletronegativo como flúor, oxigênio ou nitrogênio. A força de uma ligação de hidrogênio depende da eletronegatividade e do tamanho do átomo ligante. A ligação de hidrogênio é uma importante força na superfície de fases quimicamente ligadas (MAJORS, 1986; HAWTHORNE et al., 1989).

O processo de dessorção ocorre por vários mecanismos. Se as moléculas adsorvidas são tratadas com solventes, estas moléculas podem ser extraídas da superfície do adsorvente por solubilização. Alternativamente, moléculas adsorvidas podem ser deslocadas dos sítios de adsorção por solvente que fique fortemente

adsorvido. Adsorção e dessorção são processos reversíveis, podendo operar continuamente em alguns sistemas (ALTGELT e GOUW, 1979).

A adsorção é um fenômeno comum e o número de materiais sólidos que apresentam propriedades adsorventes é muito grande. Entretanto, poucos adsorventes são aplicados usualmente (ANDERSOM, 1987). A alumina (partícula finamente dividida) tem como base polimérica Al_2O_3 e sítios de adsorção Al-OH. A alumina é um adsorvente que apresenta propriedades básicas (ANDERSON, 1987; ALTGELT e GOUW, 1979).

2.2.5.2 Bauxita ativada

A bauxita é uma forma natural de óxido de alumínio obtido de depósitos minerais naturais que fornecem matéria-prima para a indústria de produção de alumínio. A bauxita normalmente empregada pelas concessionárias de eletricidade brasileiras possui granulometria entre 20 e 60 mesh e é proveniente de jazidas localizadas em Poços de Caldas – MG. O preparo é feito por calcinação a $600^{\circ}C$ para eliminação de excesso de água, sendo considerado ideal um teor residual da ordem de 4%. Uma análise típica da bauxita é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise típica da composição da bauxita ativada empregada em regeneração de óleos isolantes elétricos (MINERAÇÃO CURITIBANA, 1986).

Composição	Porcentagem (%)
SiO ₂	8,14
Al ₂ O ₃	78,00
Fe ₂ O ₃	9,30
TiO ₂	0,97
Perda por calcinação	2,74
Umidade	≤ 3,00

A bauxita é eficaz para retirar o ácido do óleo. O índice de neutralização de um óleo regenerado atinge valores comparáveis aos encontrados em óleo novo. Entretanto, outros compostos de oxidação (aldeídos, cetonas, ésteres, etc.) podem permanecer dissolvidos no óleo. O efeito disso é a diminuição da estabilidade à oxidação do óleo regenerado, em comparação àquela de um óleo novo. Os ácidos remanescentes, mesmo em baixas concentrações, podem causar efeito catalítico na decomposição de compostos intermediários de oxidação, formando mais ácidos.

2.3 Biopolímero Quitosana (QTS)

A quitosana é o derivado mais importante da quitina, a qual é produzida por uma reação de hidrólise alcalina da quitina, resultando assim, num biopolímero constituído predominantemente de unidades de 2-amido-2-desoxi-β-D-glicose através de uma ligação β (1→4) (KUMAR, 2000). Esta reação é normalmente incompleta, e, portanto, a

quitosana é um biopolímero onde o grau de desacetilação da quitina é geralmente superior a 60% (VARMA et al., 2004). A Figura 5 ilustra a estrutura da quitosana.

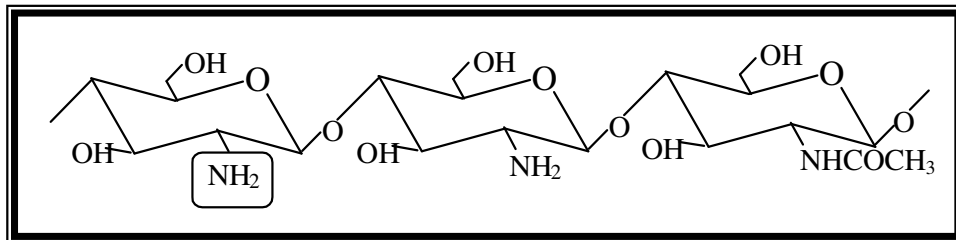


Figura 5 – Estrutura da quitosana

Algumas das características, como o grau de desacetilação (GD) e a massa molar da quitina/quitosana e seus derivados apresentam grande influência em várias propriedades do polímero, assim como na solubilidade, reatividade química, biodegradabilidade (KITUR et al., 2002), biocompatibilidade, bioatividade (VARMA et al., 2004), propriedades de adsorção de vários substratos, não toxicidade, habilidade de formar filmes (KUMAR, 2000) e hidrofiliabilidade (WU et al., 2000).

A transformação da quitina em quitosana modifica suas propriedades. A quitina possui alta cristalinidade, é altamente hidrofóbica e insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, sendo que essa pobre solubilidade é o maior fator que limita a sua utilização. Entretanto, a quitosana é solúvel em ácidos orgânicos diluídos (ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico, etc.) e também em ácidos inorgânicos como HCl (MATHUR e NARANG, 1990) e, tem sido largamente empregada em diversas áreas, tais como: fotografia, biotecnologia, cosméticos, no processamento de alimentos, em produtos biomédicos (pele artificial, adesivos cutâneos ou curativos, lentes de contato,

etc.), em sistemas de liberação controlada de fármacos (na forma de comprimidos, microcápsulas e adesivos transdérmicos), no tratamento de efluentes industriais (na remoção de íons metálicos e corantes) (KAWAMURA et al, 1993; LAUS et al., 2004; KUMAR, 2000) e na adsorção de fármacos (NASCIMENTO et al 2000).

Portanto, a caracterização do polímero em quitina ou quitosana é extremamente importante de acordo com a relação estrutura-propriedade, definindo assim uma possível aplicação industrial (RAYMOND et al., 1993; BRUGNEROTTO et al., 2001).

Uma das técnicas mais discutidas na literatura para caracterizar a quitosana e a quitina é a espectroscopia no infravermelho devido a sua simplicidade (BRUGNEROTTO et al., 2001). Entretanto, esta técnica é muito utilizada por fornecer informações importantes sobre mudanças estruturais, como no caso de modificações químicas. Nos espectros de infravermelho da quitina e da quitosana, bandas específicas caracterizam o polímero. Na quitina, a banda característica está localizada em 1655 cm^{-1} devido ao estiramento C=O do grupo acetil, e na quitosana a banda de 1590 cm^{-1} , que é atribuída à deformação do grupamento amino (NH_2).

2.4 Fosfatos de Cálcio

Muitos estudos a respeito das apatitas ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Z}$, onde $\text{Z} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$) foram realizadas desde que Werner (1786) descobriu esta família de minerais. A primeira apatita a ter sua estrutura cristalina desvendada foi a fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) por Naray-Szabó (1930) e Mehmel (1930) de forma independente, sendo que o último não chegou a determinar com exatidão a localização do íon fluoreto na estrutura cristalina o que tornou Naray-Szabó reconhecido como o autor da primeira descrição correta de uma apatita (FERNANDES, 2001).

Cerâmicas, vidros e vidros cerâmicos incluem um largo alcance de composições inorgânicas não metálicas. A apatita, um dos fosfatos de cálcio, tem sido de interesse para biólogos, mineralogistas, químicos industriais e inorgânicos por muitos anos. Biomateriais de fosfatos de cálcio têm muitas aplicações clínicas na reparação de defeitos ósseos, aumento ósseo e camadas para implantes metálicos. Certas composições de cerâmicas, vidros, vidros cerâmicos e compósitos tem explicado o comportamento da ligação óssea (VALLET- REGI, 2001).

O fosfato de cálcio mais usado em implantes é a hidroxiapatita, porque é o material mais similar ao componente mineral de ossos. Entretanto e, embora exiba valiosas propriedades como um biomaterial, biocompatibilidade, bioatividade, osseocondutividade, ligação direta com ossos, etc., a hidroxiapatita tem propriedades mecânicas muito pobres. Basicamente a resistência à fratura é muito baixa, restringindo o campo de aplicação ortopédica (ELLIOTT, 1994).

A família das apatitas apresenta um grande número de composições químicas das quais as mais importantes, pois aparecem como produtos intermediários ou finais na precipitação da hidroxiapatita (HAp), estão listados na Tabela 5.

Tabela 5 - Alguns produtos intermediários na precipitação de apatitas (Vallet-Regis, 2001).

Nome	Abreviatura	Fórmula química	Ca/P
Hidroxiapatita	HAp	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Fluorapatita	FA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	1,67
Monohidrogênio fosfato de cálcio (brushita)	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,00
Fosfato de octacálcio	OCP	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$	1,33
Fosfato tricálcio (α, β, γ)	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Pirofosfato de cálcio dihidratado		$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Fosfato de cálcio amorfo	ACP	$\text{Ca}_{10-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	
Fosfato dicálcio	DCP	CaHPO_4	1,00
Metafosfato de cálcio (α, β, γ)	CMP	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,50

O grande número de artigos relacionados com as rotas de síntese tem mostrado uma profunda influência dos métodos de preparação sobre as propriedades das biocerâmicas. Entre as variáveis determinantes destas propriedades, a estequiometria, estrutura cristalina e a porosidade são determinantes para o comportamento biológico de tais materiais. Genericamente, a preparação de uma cerâmica e, portanto, de uma biocerâmica, envolve três etapas fundamentais: (1) preparo do pó; (2) secagem parcial do bloco conformado e (3) aquecimento a altas temperaturas para obtenção do bloco sinterizado.

A síntese de fosfato de cálcio tem sido realizada por vários métodos, envolvendo precipitações em soluções aquosas, reações de estado sólido, métodos hidrotérmicos, processo sol-gel e, mais recentemente, microemulsão (FINISIE et al., 2001).

Além destas importantes propriedades biológicas os fosfatos de cálcio têm demonstrado qualidades convenientes para remoção de metais tóxicos como Cd, Pb, Cu, Mn, Al e Ni. Suas facilidades para trocas iônicas, aliadas a grande área superficial, fazem dos fosfatos de cálcio, materiais com grande potencial no tratamento de efluentes industriais (FERNANDES, 2001), compostos orgânicos (VEGA et al., 2003, EL SHAFEI e MOUSSA, 2001) e cromatografia de proteínas (COON, 1962). O fosfato de cálcio amorfo é um intermediário na síntese da hidroxiapatita e possui também a propriedade de adsorvente. Este material é preparado pelo método de precipitação em solução aquosa. Em seu preparo é adicionado pirofosfato de sódio e cloreto de magnésio como inibidores de conversão da forma amorfa para uma forma mais cristalina, o qual é mais estável. O precipitado de fosfato de cálcio amorfo deve ser seco a baixa temperatura, aproximadamente 70 °C (TADIC et al., 2002).

2.5 Compósito quitosana (QTS) /fosfato de cálcio amorfo (ACP)

Compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais homogêneos, com objetivo de atingir um equilíbrio das propriedades dos materiais, na qual, é superior às propriedades de um simples material. As razões mais comuns para o desenvolvimento de compósitos de alto desempenho são o aumento de suas

propriedades físicas e químicas e a redução do custo de manufatura (FINISIE et al., 2001; HERMAN et al., 1978).

Num compósito, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. Os componentes de um compósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica e orgânica/orgânica (ESTEVES et al., 2004).

Este trabalho refere-se aos compósitos de matriz polimérica de interface inorgânica/orgânica, sendo a interface inorgânica o ACP e a interface orgânica a Quitosana.

A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade ou com propriedade óptica, magnética ou elétricas superiores (ESTEVES et al., 2004).

Compósitos de quitosana (QTS)/hidroxiapatita (HAp) podem ser usados para controle da bioatividade (biodegradabilidade). A quitosana é insolúvel em água e, conseqüentemente, em meio fisiológico. A HAp pode atuar como agente reticulador devido à presença de cálcio e fósforo. O compósito quitosana/HAp tem sido usado na regeneração óssea (FINISIE et al., 2001).

Um outro compósito tem sido o de quitosana/alumina que é usado na adsorção de metais pesados em efluentes aquosos (BODDU et al, 2003).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Preparo das microesferas de quitosana e desenvolvimento de um compósito, a partir de fosfato de cálcio amorfo carbonatado e quitosana para substituir a bauxita, no processo de regeneração do óleo mineral isolante utilizado pelas Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC).

3.2 Objetivos Específicos

Preparar microesferas de quitosana.

Sintetizar o fosfato de cálcio amorfo carbonatado (ACP) por precipitação em meio aquoso.

Preparação do compósito quitosan/fosfato de cálcio amorfo carbonatado (QTS/ACP) a partir de fosfato de cálcio amorfo carbonatado e uma solução de quitosana 3,0 %.

Caracterizar os materiais adsorventes por análises de infravermelho (IV), termogravimétrica (TGA), espectrometria de absorção atômica de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e análise elementar para carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN).

Preparar várias composições do compósito de fosfato de cálcio amorfo carbonatado e quitosana.

Testar a quitosana e os vários compósitos de quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado na regeneração do óleo mineral isolante.

Avaliar o desempenho do compósito quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado em relação à bauxita.

Determinar a tensão interfacial (TI), índice de neutralização (IN) e teor de carbonila (TC) antes e após a regeneração do óleo mineral isolante.

Avaliar as propriedades elétricas do óleo mineral isolante após contato com o compósito quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado.

Fazer a regeneração do compósito quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado para que possa ser utilizado mais de uma vez na regeneração do óleo mineral isolante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos

Um tensiômetro digital K10 – KRUSS foi utilizado para as leituras de tensão interfacial.

Um espectrofotômetro de infravermelho Bomem-Hartman & Braum, MB-série foi empregado para avaliar qualitativamente a banda de carbonila presente no óleo (teor de carbonila).

Espectros no infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, empregando um espectrofotômetro com transformada de Fourier, System 2000 FT-IR da Perkin Elmer para a caracterização da quitosana, ACP e do compósito quitosana/ACP.

O índice de neutralização foi determinado usando-se uma bureta de 25 mL da marca Brinkmann, Brand W - Germany.

O fator de perdas dielétricas do óleo foi determinado utilizando-se um aparelho Dieltest DTL – BAUR.

A rigidez dielétrica do óleo foi determinada utilizando-se o aparelho Dieltest DTA – BAUR.

Um espectrômetro de emissão atômica de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) Varian/vista Pró Axial foi utilizado para determinação da porcentagem de cálcio e fosfato no ACP.

Análise termogravimétrica foi realizada num equipamento modelo 50 da Shimadzu acoplado a um computador da TA-50 WSI Shimadzu.

Para a secagem do fosfato de cálcio amorfo (ACP), do compósito quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado foi utilizada uma estufa de secagem e esterilização modelo 315 SE, modelo FANEM.

Para avaliar a cor do óleo não regenerado e do óleo regenerado foi utilizado um comparador de cor de óleo de petróleo da marca Lovibond – AF 650.

Foram utilizadas três colunas interconectadas, na percolação do óleo mineral isolante com 20 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro. O óleo foi percolado por gravidade e alíquotas foram retiradas para análise de tensão interfacial. Este processo de coleta de alíquotas de óleo foi realizado para comparar o desempenho da regeneração do compósito em relação à bauxita.

A Figura 6 ilustra as três colunas interconectadas, que foram usadas no processo de regeneração.

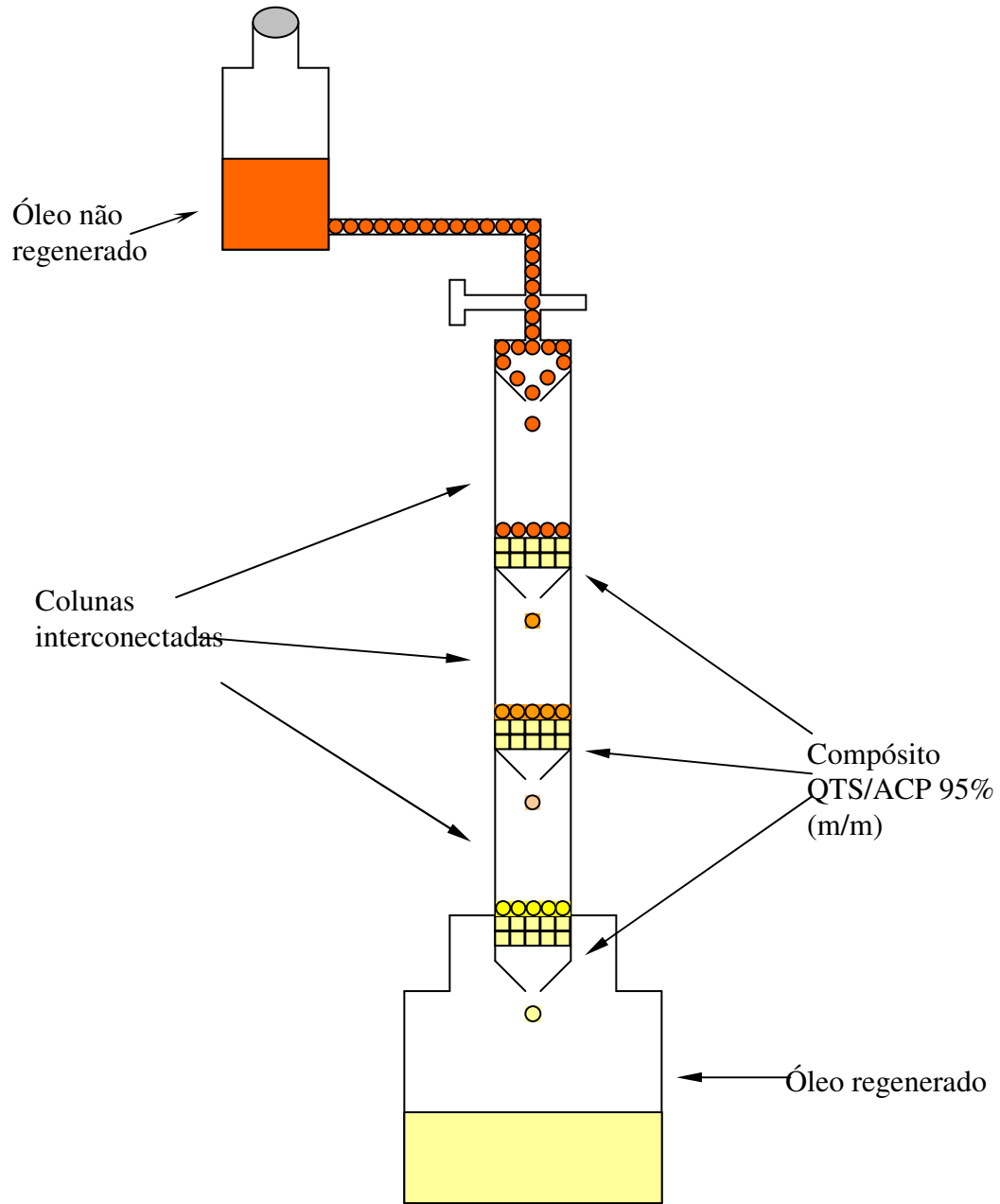


Figura 6 – Colunas interconectadas utilizadas no processo de regeneração de óleo mineral isolante.

4.2 Reagentes e Solventes

Os solventes empregados: tolueno (nuclear, Diadema, São Paulo), álcool isopropílico, acetona, ácido acético glacial todos de procedência da nuclear e de grau analítico.

Para a determinação do índice de neutralização foi empregada uma mistura de solventes, contendo um volume de tolueno e um volume de álcool isopropílico, uma solução alcoólica de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (solução de titulação) e solução indicadora de p-naftolbenzeína $0,5 \%$ (m/v). Uma solução de ftalato ácido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada para padronizar a solução alcoólica de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os reagentes utilizados na preparação do compósito quitosana/ACP: nitrato de cálcio (vetec, Duque de Caxias, Rio de Janeiro), cloreto de magnésio, monohidrogenofosfato de sódio, bicarbonato de sódio foram de precedência Vetec, pirofosfato de sódio (resimap, Truco Chave, São Paulo), ácido acético glacial (nuclear), foram de grau analítico.

A quitosana com grau de desacetilação de 90% foi adquirida da empresa Purifarma (São Paulo).

O óleo mineral isolante usado nos ensaios de regeneração foi o ITEL 15.772 cedido pelas Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC). A Tabela 6 apresenta as características do óleo envelhecido.

Tabela 6 – Características do óleo envelhecido (ITEL 15.772)

Característica	Método	Valor	Unidades
Cor	MB 351	3	-
Teor de água	NBR 10710	26,9	ppm
Índice de neutralização	ABNT MB 101	0,197	mg KOH/g óleo
Tensão interfacial	NBR 6234	15,4	dinas/cm
Fator de perdas dielétricas	NBR 12133	25°C = 0,19	%
		90°C = 3,59	
		100°C = 4,92	
DBPC	NBR 12134	0,010	% massa
Densidade 21 °C	NBR 7148	0,876 a 21 °C	g/mL

O óleo mineral isolante novo usado no teste de compatibilidade foi o do tipo naftênico AV-58, o qual foi cedido pela CELESC.

4.3 Metodologia

4.3.1 Preparação das microesferas de quitosana

As microesferas de quitosana foram obtidas a partir da mistura de uma solução de 3,0% (m/v) de quitosana em ácido acético 5,0% (v/v), precipitada em uma solução de hidróxido de sódio 2,0 mol L⁻¹. As microesferas gelificadas foram lavadas com água destilada até pH neutro e secas 60 °C em uma estufa. As partículas, depois de secas, foram trituradas para aumentar a área de contato com o óleo mineral isolante.

4.3.2 Preparação do fosfato de cálcio amorfo (ACP)

O fosfato de cálcio amorfo carbonatado (ACP) foi obtido misturando-se simultaneamente duas soluções sob agitação: Solução **A** preparada a partir da dissolução de 43 g de nitrato de cálcio ($\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e de 1 g de cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 500 mL de água destilada. A solução **B** foi preparada a partir da dissolução de 55 g de monohidrogeno fosfato de sódio ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 50 g de hidróxido de sódio (NaOH), 30 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e 2 g de pirofosfato de sódio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) em 1,3 L de água. Adicionou-se a solução **A** em **B**, obtendo-se um precipitado branco. Este precipitado de fosfato de cálcio amorfo foi lavado com água destilada até pH igual a 8,0 e seco a 70 °C (TADIC et al, 2002).

4.3.3 Preparação dos compósitos de quitosana/fosfato de cálcio amorfo (QTS/ACP)

Os compósitos de QTS/ACP foram obtidos a partir da mistura de uma solução de 3,0% (m/v) de quitosana em ácido acético 5,0% (v/v) e adicionando diferentes porcentagens de ACP, os quais variaram de 10 a 95 % de massa em relação a quitosana, obtendo-se assim, os vários compósitos. A mistura formou uma emulsão que foi precipitada em uma solução de hidróxido de sódio 2,0 mol L⁻¹. As partículas gelificadas foram lavadas com água destilada até pH neutro e secas a 60 °C em uma

estufa. As partículas, depois de secas, foram trituradas para aumentar a área de contato com o óleo mineral isolante.

4.3.4 Otimização da porcentagem de ACP no compósito

Para se conhecer a melhor composição do compósito, preparação descrita no item 4.3.3, foi utilizada o método de percolação, na qual uma coluna foi preenchida com 30 g de partículas dos compósitos e 50 mL de óleo foi percolado por gravidade. Após a passagem do óleo pela coluna, esta amostra de óleo foi submetida ao ensaio de tensão interfacial. Este procedimento foi realizado para todos os compósitos produzidos. Com esse procedimento verificou-se qual a melhor composição do compósito, ou seja, qual a porcentagem de ACP no compósito.

4.3.5 Processo de regeneração do óleo mineral isolante usando como adsorventes a QTS e o compósito QTS/ACP 95%

Utilizando como adsorvente, a quitosana ou a melhor composição QTS/ACP, foi realizada à regeneração do óleo mineral isolante pelo método de percolação, usando três colunas interconectadas preenchidas com as microesferas de quitosana triturada ou com o compósito QTS/ACP 95%, simulando o tratamento usado na usina de regeneração das Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC) de Joinville.

4.3.6 Processo de regeneração do óleo mineral isolante usando como adsorvente a bauxita

O processo de recuperação do óleo mineral isolante foi realizado usando o método de percolação, como descrito no item 4.3.5, porém usando como adsorvente a bauxita.

O óleo foi percolado por gravidade e alíquotas foram coletadas para análise de tensão interfacial.

4.3.7 Descrição dos ensaios realizados para avaliar a regeneração do óleo mineral isolante

4.3.7.1 Tensão Interfacial (TI)

4.3.7.1.1 Medida da tensão superficial da água

Em um béquer foi colocado 20 mL de água desionizada a uma temperatura de 25°C e este foi colocado sobre a plataforma móvel do tensiômetro. A plataforma foi elevada até que o anel ficasse imerso na água a uma profundidade máxima de 6 mm e no centro do béquer.

Vagarosamente, abaixou-se a plataforma até o tensiômetro começar a fazer a leitura da tensão superficial da água, que deve ter um valor entre 71 e 72 dinas/cm.

4.3.7.1.2 Medida da tensão interfacial óleo-água

O óleo oxidado foi adicionado sobre a água (cerca de 20 mL). Deixou-se a interface óleo-água em repouso por trinta segundos e abaixou-se a plataforma vagarosamente até o tensiômetro começar a fazer a leitura. Anotou-se o valor da tensão interfacial. A cada leitura da tensão interfacial óleo-água, a tensão superficial da água tem que ser medida para calibrar o equipamento (tensão superficial da água 71,0 a 72,0 dinas/cm) (ABNT-NBR 6234, 1965).

4.3.7.2 Determinação do índice de neutralização – Método do indicador.

Para determinar o índice de neutralização, um volume de 50 mL de uma mistura de tolueno e álcool isopropílico (solução solvente) e 0,5 mL de solução indicadora de p-naftolbenzeína 0,5% foram titulados com KOH alcóolico 0,1 molL⁻¹. Este procedimento é realizado para garantir que a solução solvente esteja sempre neutro, para que não venha ocorrer nenhum tipo de reação com o óleo. Após esta primeira titulação, a bureta digital foi zerada e adicionado uma amostra de óleo de aproximadamente 25 mL. A mistura de óleo com a solução solvente apresenta uma cor alaranjada em meio ácido e castanho-esverdeado em meio básico e foi titulada imediatamente com KOH 0,1 molL⁻¹, agitando de modo a dispersar a solução. Quando a mistura inicial for alaranjada, esta cor muda para verde ou castanho-esverdeado, indicando o ponto final da titulação (ABNT-NBR 14248, 1998).

A solução alcóolica de hidróxido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ deve ser regularmente titulada com ftalato ácido de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando-se fenolftaléina como indicador. O volume de titulante deveria ser igual ao volume do titulado, porém isso não acontece porque o KOH sofre carbonatação devido ao CO_2 atmosférico, sendo assim, a concentração do KOH diminui, necessitando de uma correção.

O cálculo do índice de neutralização (IN) foi realizado de acordo com a seguinte equação:

$$IN = \frac{V_g \cdot M \cdot f_c \cdot 5,61}{m} \quad (\text{mg KOH/g})$$

Onde:

V_g é o volume da solução de KOH gasto com a titulação da amostra em mL;

M é a concentração molar da solução padronizada de KOH;

m é a massa da amostra em gramas;

f_c é o fator de correção, onde $f_c = V_{\text{teórico}}/V_{\text{gasto}}$

5,61 = equivalente grama do KOH x molaridade do KOH

4.3.7.3 Determinação da cor – Método do colorímetro

O colorímetro consiste de uma fonte de luz, com padrões de cores e compartimentos para frascos de ensaio, com uma tampa e um visor.

A amostra foi vertida no frasco de ensaio até uma altura de 50 mm. Um frasco de ensaio com água com a mesma altura de 50 mm é colocado no compartimento correspondente aos padrões de cores. No outro compartimento, colocou-se o outro frasco de ensaio contendo a amostra. Os frascos foram cobertos com a tampa, de modo a eliminar a interferência da luz exterior.

A cor da amostra foi comparada com os padrões (ASTM-MB 351, 1972).

4.3.8 Teste de compatibilidade de material adsorvente com o óleo mineral isolante novo

Para realizar o teste de compatibilidade foi usado 1,0% de compósito em relação à massa de 800 mL de óleo novo usado no ensaio, conforme a norma ASTM-D 282/98.

O compósito foi seco em uma estufa por dezesseis horas a $105 \pm 5^\circ\text{C}$. Após este tempo, o compósito foi colocado em um erlenmeyer onde já continha os 800 mL de óleo novo. Foi borbulhado nitrogênio por aproximadamente três minutos, o erlenmeyer foi fechado e colocado em uma estufa em uma temperatura de $100 \pm 1^\circ\text{C}$ por 164 horas, segundo a norma ASTM-D 5282.

Após este tempo, o erlenmeyer foi retirado da estufa e deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente.

O óleo, depois de atingir a temperatura ambiente, foi filtrado para a retirada do compósito (material de teste).

Análises de tensão interfacial, índice de neutralização, cor, rigidez dielétrica e fator de perdas dielétricas foram realizadas para verificar a compatibilidade do material.

Em paralelo foi realizado o mesmo procedimento para 800 mL deste mesmo óleo, que serviu como amostra de referência. Nesta amostra de referência não foi adicionado o compósito (material de teste) (ASTM-D 5282, 1998).

A Tabela 7 mostra os valores referentes às características que o óleo deve apresentar após contato com o material de teste, segundo a norma ASTM-D 5282.

Tabela 7 - Valores referentes às características que o óleo deve apresentar após contato com o material de teste.

Tensão interfacial	38 dinas/cm	NBR-6234
Índice de neutralização	0,03 mg de KOH, máx	ABNT-MB101
Rigidez dielétrica	28 kV, min	NBR-6869
Fator de potência, 100°C	1,1%, max	NBR 12133
Cor	0,5, max	ABNT – MB351

4.3.9 Descrição dos ensaios realizados para avaliar o teste de compatibilidade

Além do ensaio de tensão interfacial, índice de neutralização e cor descritos foram realizados outros ensaios como: rigidez dielétrica e fator de perdas dielétricas para verificar a compatibilidade do material adsorvente com o óleo novo.

4.3.9.1 Determinação da Rigidez Dielétrica.

A rigidez dielétrica não é um parâmetro de qualidade para a fabricação do óleo isolante, mas, um ensaio destinado a revelar o teor de contaminação por água e outras materiais suspensos no óleo e, possibilitar um tratamento de secagem e filtragem antes que o óleo seja introduzido no equipamento, em que será utilizado.

Uma amostra do óleo para ensaio foi submetida a uma corrente elétrica, determinando-se a rigidez dielétrica como sendo a tensão em que há descarga da corrente entre os dois eletrodos através da amostra.

Os eletrodos utilizados no ensaio são de cobre, polidos e esféricos. Os eletrodos foram mantidos em eixo horizontal e a uma distância de 2,5 mm. Os eixos dos eletrodos foram imersos a uma profundidade de aproximadamente 40,0 mm.

O recipiente contendo a amostra foi cuidadosamente agitado de maneira a assegurar ao máximo a distribuição homogênea das impurezas contidas no óleo sem causar formação de bolhas de ar. A amostra de aproximadamente 600 mL foi vertida para a célula de ensaio, vagarosamente, a fim de evitar a formação de bolhas, deixando escorrer o óleo pelas paredes da célula. A Figura 7 ilustra a célula e os eletrodos.

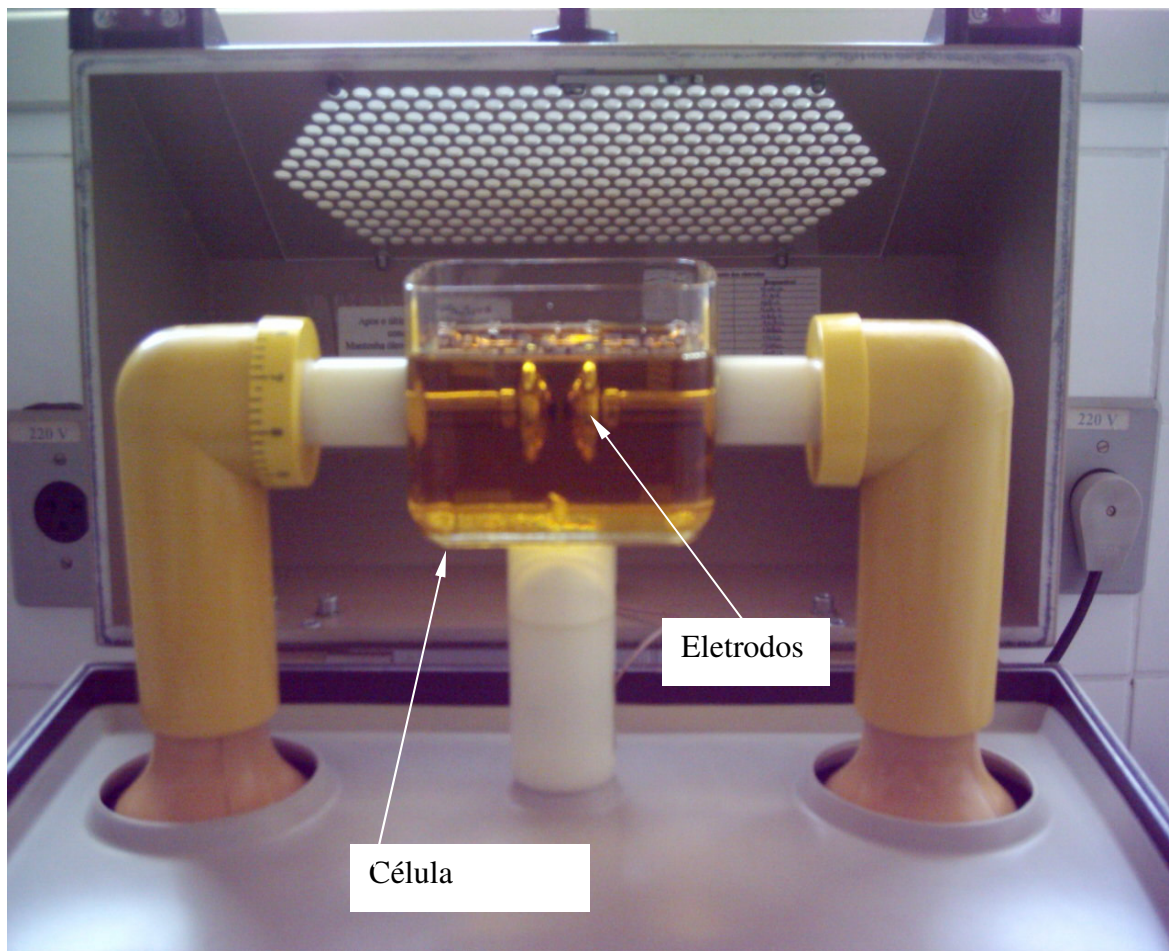


Figura 7 – Célula e eletrodos do equipamento de rigidez dielétrica.

Foi aplicada aos eletrodos uma tensão crescente de frequência de 50 Hz – 60 Hz, sendo o aumento da tensão regular e igual a 2 kV/m, partindo do zero até o valor que produz a ruptura. Foram realizadas seis medições de rigidez dielétrica e entre cada medição, o óleo contido na célula foi agitado com um bastão. A rigidez dielétrica final foi à média aritmética das seis medidas (ABNT-NBR 10859, 1989).

4.3.9.2 Determinação do fator de perdas dielétricas ou fator de potência.

O fator de perdas dielétricas é medido através do fator de dissipação ou do fator de potência. O fator de perdas dielétricas é resultado da polarização dielétrica e da condutância do material.

O ensaio foi realizado a 100 °C para a determinação do fator de potência e a tensão ficou entre 200 V/mm e 1200 V/mm. O recipiente da amostra foi invertida cuidadosamente, várias vezes, para homogeneização do líquido.

Como o ensaio foi realizado numa temperatura acima da ambiente, usou-se um sistema de aquecimento termostaticamente controlado, como câmara de ensaio, com exatidão de 0,5 °C. A célula foi pré-aquecida até a temperatura de ensaio, em seguida, encheu-se a célula com uma alíquota da amostra e deixou-se a célula na câmara até atingir o equilíbrio térmico. A medição das perdas dielétricas deve ser realizada quando a temperatura da célula (eletrodo interno e externo) estabilizar a $\pm 0,5$ °C da temperatura de ensaio desejada. Uma tensão de ensaio é aplicada e é feita a medição (ABNT-NBR 12133, 1991).

4.3.10 Regeneração do compósito QTS/ACP 95% na regeneração do óleo mineral isolante

4.3.10.1 Regeneração do compósito através de percolação

Para regeneração do compósito deve-se eliminar o óleo residual, percolando pela coluna um volume de benzina até que uma alíquota do solvente ficasse incolor, esse processo foi realizado sem a retirada do compósito da coluna, e a seguir o material foi retirado da coluna de percolação e aquecido a 200°C para sua ativação em uma mufla.

4.3.10.2 Regeneração do compósito por extração com solvente em Soxhlet

Na regeneração do compósito, o mesmo foi retirado da coluna de percolação, colocado em um soxhlet com benzina para a retirada do óleo residual e deixado sob refluxo a uma temperatura de 90°C. O refluxo foi deixado até se obter a benzina incolor e a seguir o compósito foi regenerado em estufa a 60°C para a sua ativação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da Quitosana, do Fosfato de Cálcio Amorfo carbonatado e do Compósito QTS/ACP

5.1.1 Análise no Infravermelho (IV)

A região do infravermelho (IV) é a porção do espectro eletromagnético limitado entre as regiões do visível e da microonda. Ela é dividida em três regiões: região do IV próximo (1280 a 400 cm^{-1}), do IV médio (4000 a 200 cm^{-1}) e do IV afastado (200 a 10 cm^{-1}). A maneira mais comum de se obter o espectro de absorção no IV de uma substância é medindo o espectro de luz transmitida por essa substância e dividindo este espectro pelo da fonte luminosa utilizada. A razão entre os dois fornece o espectro de transmitância da amostra (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os principais grupos característicos da quitosana são: o C-NH₂ de amina primária, C-OH de álcool primário e um pouco de C=O originário da quitina. A Figura 8, mostra o espectro de IV da quitosana, onde em 1650 cm^{-1} é a banda característica da ligação C=O de amida secundária, sendo uma contribuição da quitina. Em 3397 cm^{-1} tem-se uma vibração de estiramento da ligação OH e de água. Em 1075 cm^{-1} aparece à contribuição da ligação C-O de álcool primário. Já em 1594 cm^{-1} aparece a deformação do NH₂ de amina primária e em 2872 cm^{-1} aparece o estiramento da ligação C-H. Os grupos encontrados no espectro confirmaram os grupos presentes na quitosana, desta forma, a análise no IV mostrou que o material analisado era a quitosana. O espectro no IV da quitosana foi obtido em pastilha de KBr.

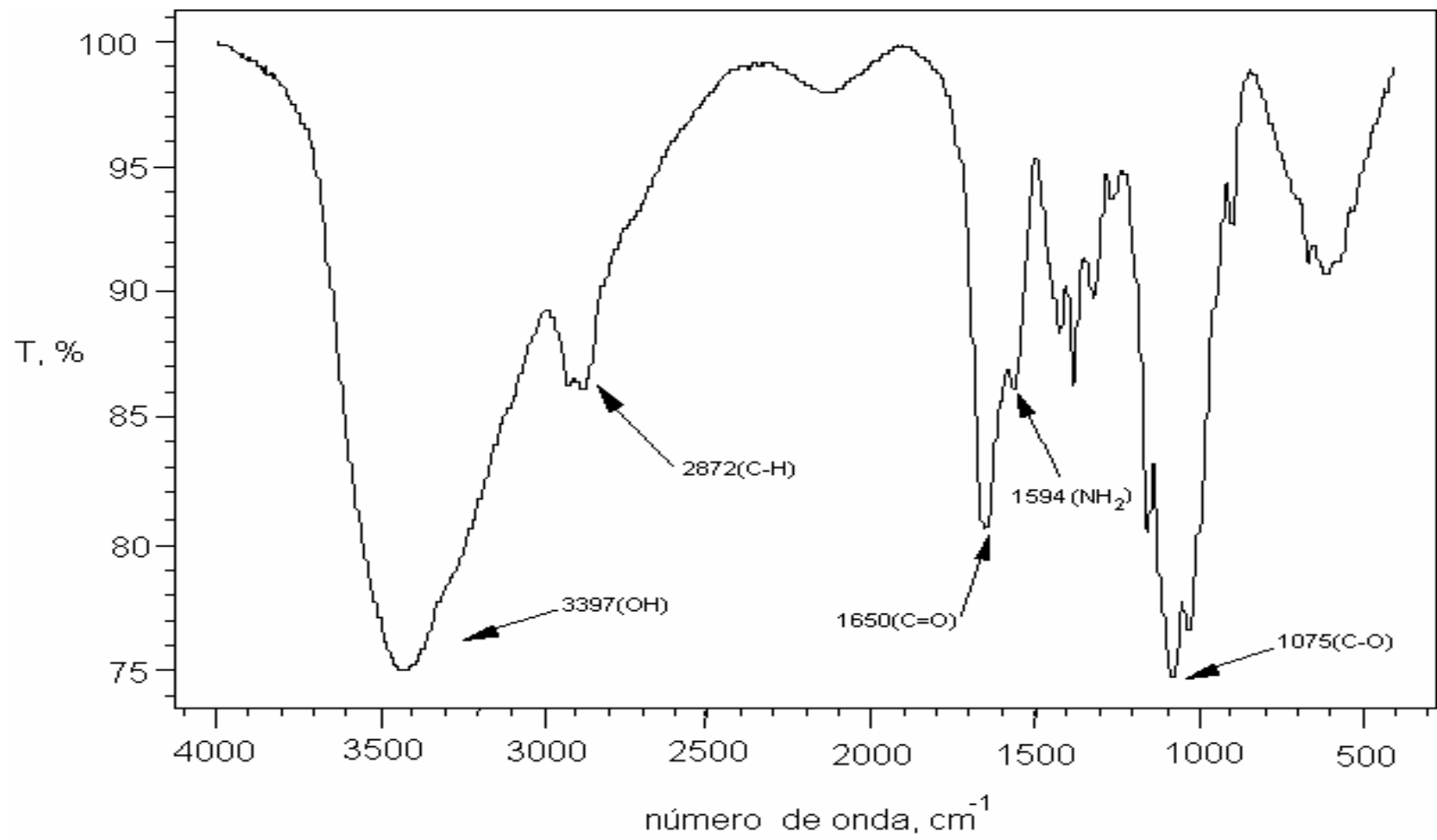


Figura 8 - Espectro de IV da quitosana em pastilha de KBr.

A Figura 9, mostra o espectro de IV do fosfato de cálcio amorfo carbonatado puro. As bandas que aparecem em 3446 e 1640 cm^{-1} são bandas características de moléculas de água estrutural ou adsorvida na amostra; as bandas que aparecem em 1035 cm^{-1} e um ombro em 963 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento do PO_4^{3-} , de forma que as bandas que aparecem em 604 cm^{-1} e 566 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de deformação do PO_4^{3-} . Aparece também, uma banda menor do PO_4^{3-} em 473 cm^{-1} . O espectro mostrou também as bandas referentes aos modos vibracionais do carbonato CO_3^{2-} que aparecem em 873, 1418, e 1467 cm^{-1} . Os grupos encontrados no espectro confirmaram que o composto é um fosfato carbonatado. Desta forma a análise no IV mostrou que o material analisado era o fosfato de cálcio amorfo, porém, carbonatado (DONADEL et al, 2005).

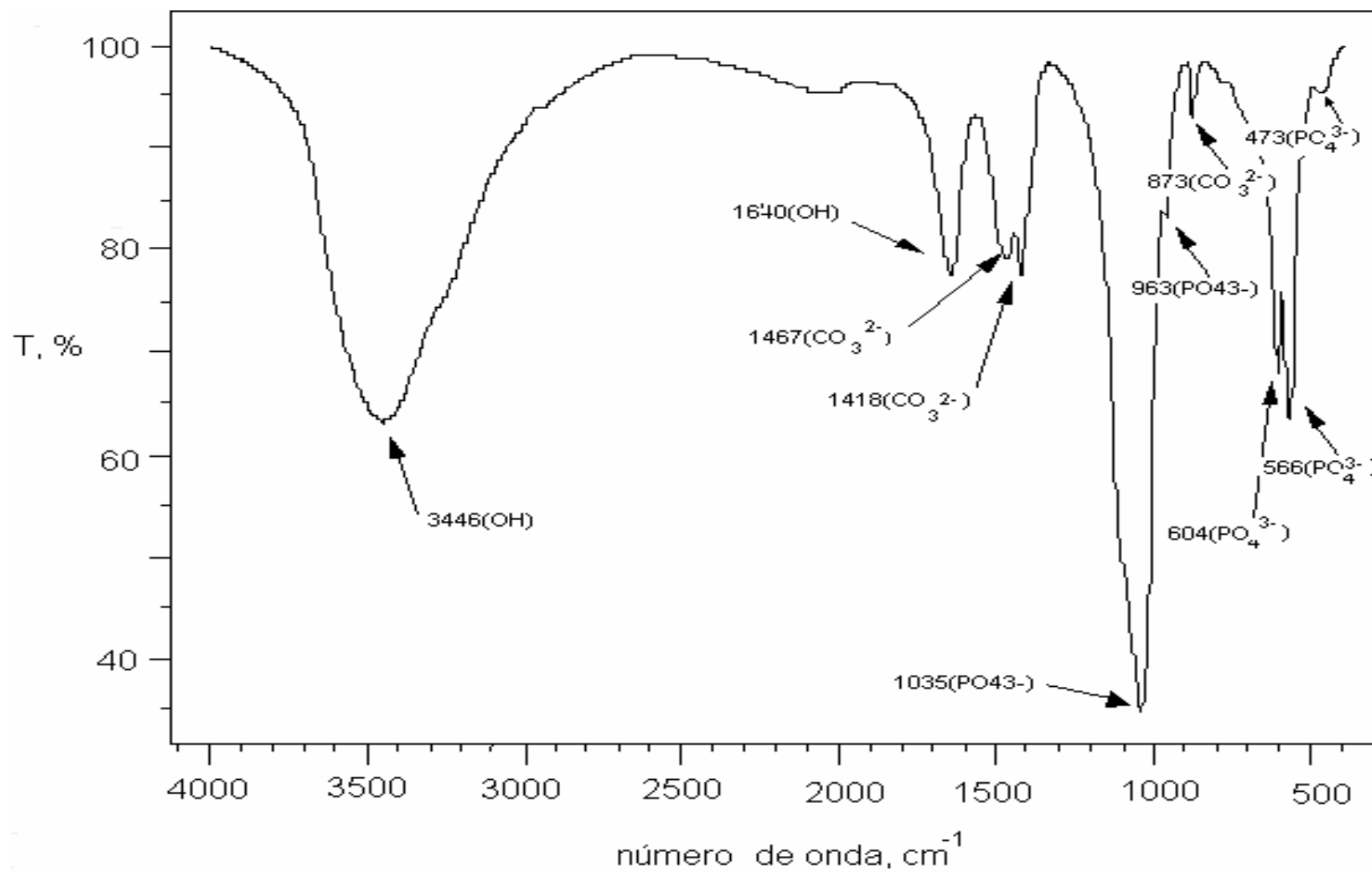


Figura 9 - Espectro de IV do fosfato de cálcio amorfo puro em pastilha de KBr

A Figura 10 mostra o infravermelho do ACP aquecido a 1000°C em uma mufla por duas horas.

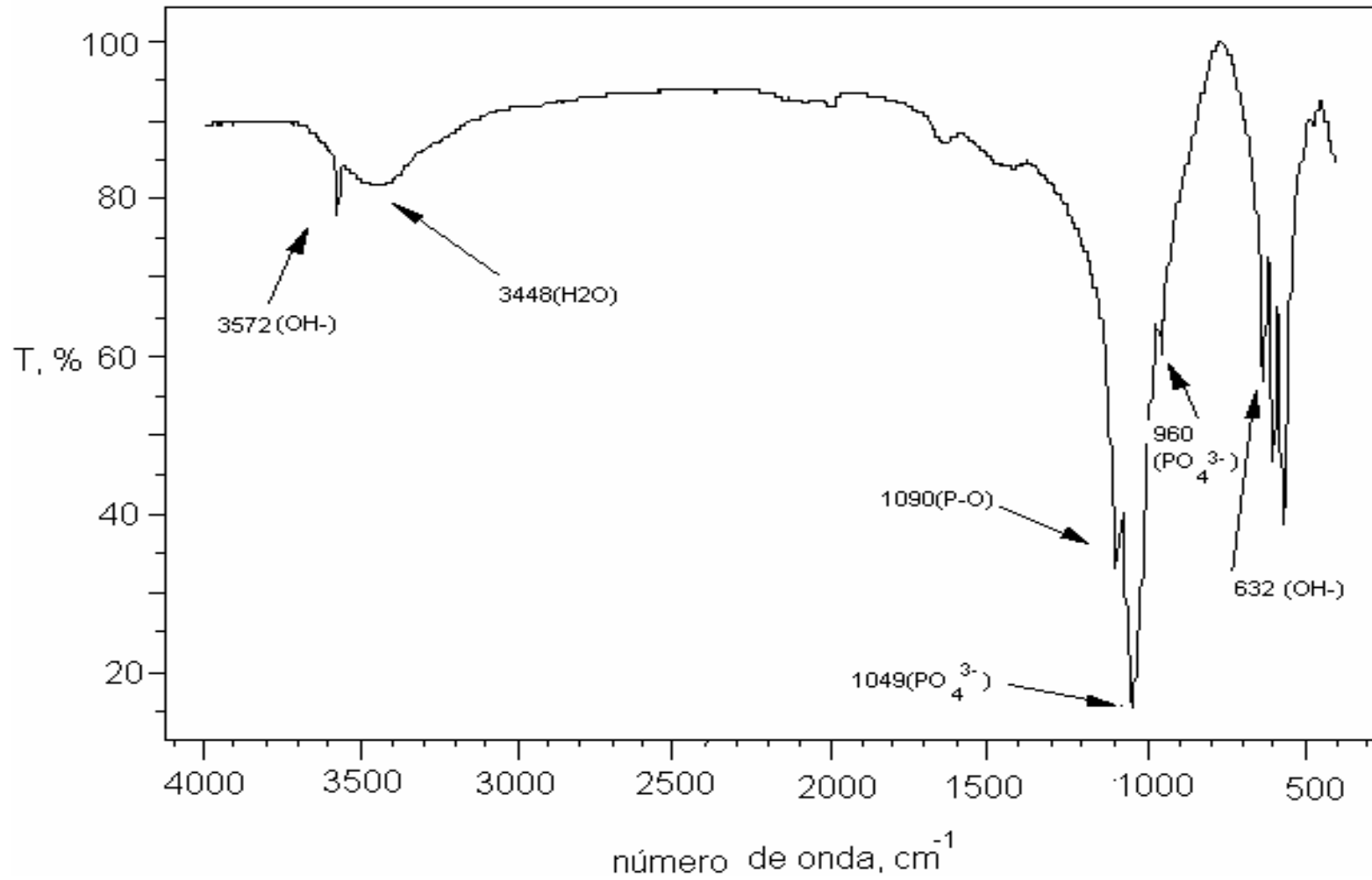


Figura 10 – Espectro de IV do fosfato de cálcio amorfo calcinado a 1000°C (em pastilha de KBr)

A partir do espectro de IV, mostrado na Figura 10, fica evidenciada que vibrações de estiramento dos íons OH^- aparecem um pouco mais definidas em 3572 cm^{-1} , possui também uma banda adicional de OH^- vizinhas as bandas dos íons fosfato em 632 cm^{-1} . De acordo com outros trabalhos, esta banda é somente observada em hidroxiapatitas cristalinas. O estiramento P-O é mostrado através de um pequeno ombro em 1090 cm^{-1} , este estiramento não foi observado no espectro do fosfato de cálcio amorfo. As bandas referentes ao íon CO_3^{2-} desaparecem devido ao processo de calcinação, com formação de uma outra fase de fosfato de cálcio, com características de hidroxiapatita (DONADEL et al, 2005). A banda do estiramento do PO_4^{3-} em 1035 cm^{-1} sofre um pequeno deslocamento para 1049 cm^{-1} .

A Figura 11, ilustra o espectro no infravermelho do compósito QTS/ACP 95% (m/m).

As bandas que aparecem no espectro são praticamente as mesmas do ACP. Tendo em vista a pequena quantidade de quitosana no compósito.

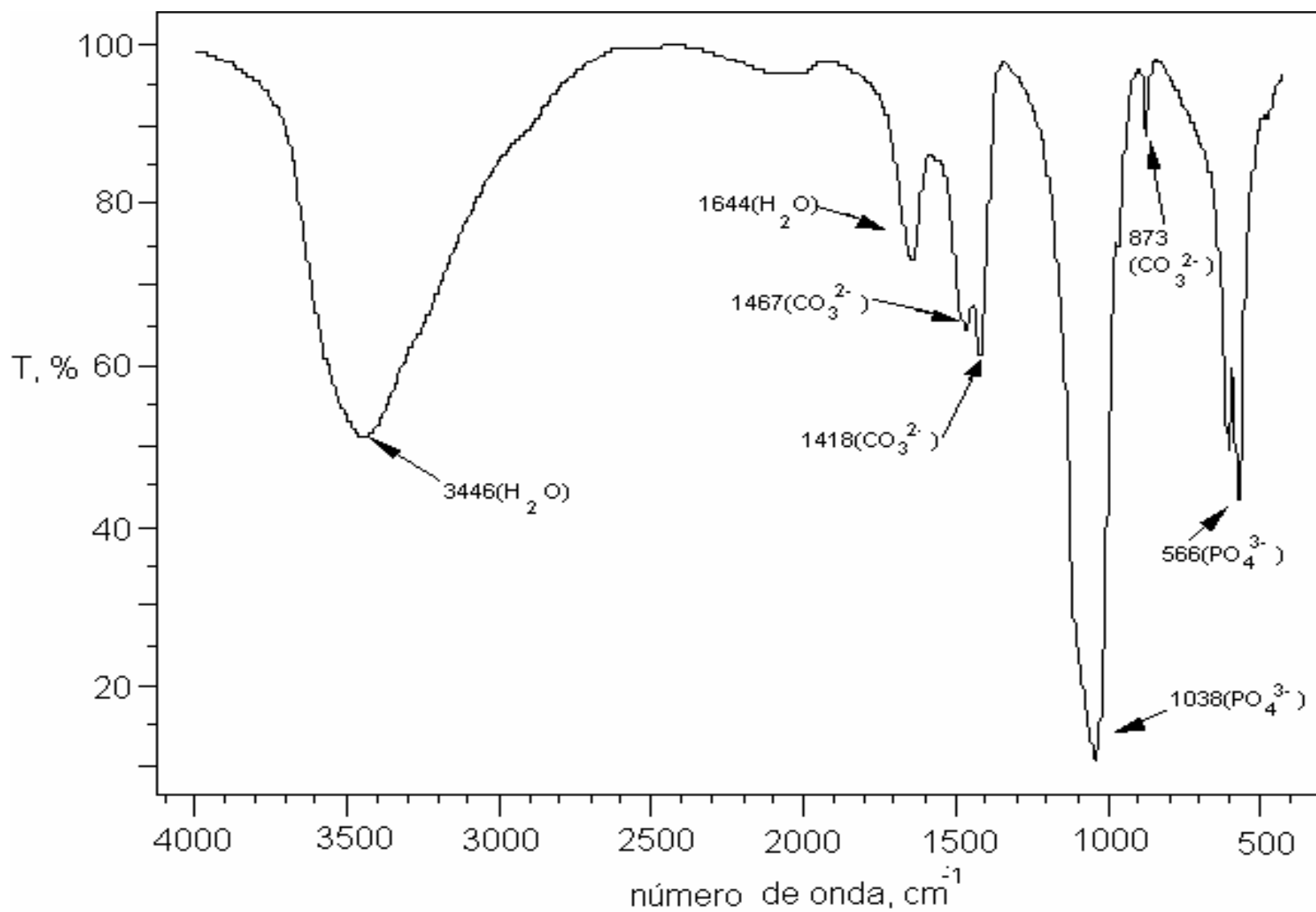


Figura 11 – Espectro de IV do composto QTS/ACP 95% em pastilha de KBr

5.1.2 Caracterização da quitosana por Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) permite acompanhar a perda de massa de uma amostra durante período de tempo, enquanto se varia a temperatura. A Figura 12, mostra o termograma obtido da quitosana. No termograma, verifica-se que a temperatura de decomposição da quitosana foi de 326°C, correspondendo a uma perda de massa de 66,7% (SPINELLI et al, 2004). Este valor representa o ponto de máxima perda de massa do material polimérico e foi determinado pela curva da derivada do TGA (DTGA). Esta caracterização é importante para determinar a temperatura de secagem e ativação do compósito no processo de regeneração do material.

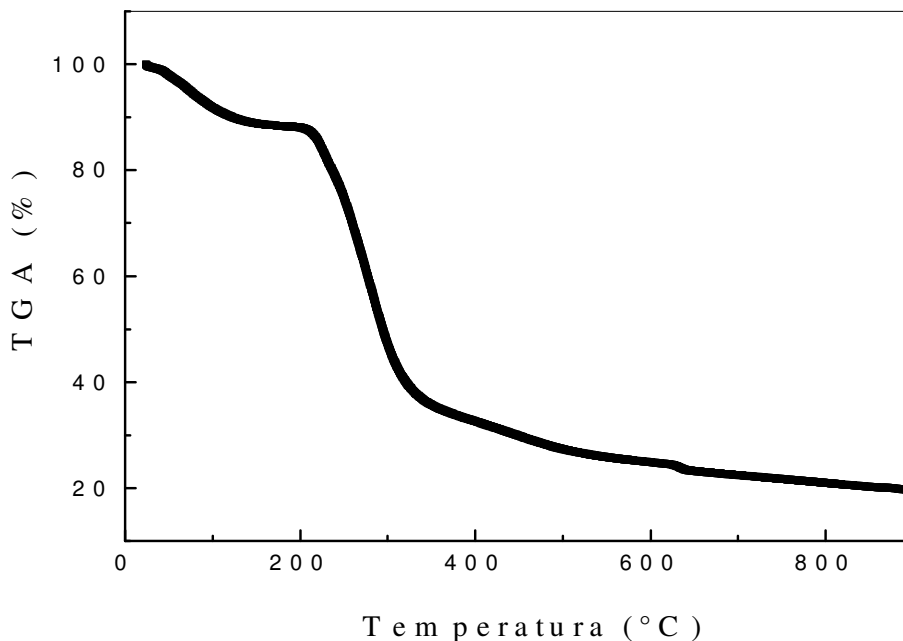


Figura 12 – Curva de TGA da quitosana

5.1.3 Análise de cálcio e fósforo no ACP por ICP-AES e carbono e hidrogênio por CHN

A Tabela 8 mostra resultados obtidos de cálcio, fosfato, carbonato e água, partindo de análises de cálcio e fósforo no ACP por ICP-AES e carbono e hidrogênio por CHN.

Tabela 8 - Valores de cálcio, fosfato, carbonato e água no ACP.

Compostos	Valores (%)
Cálcio	32,6 (ICP-AES)
Fosfato	49,0 (ICP-AES)
Carbonato	3,23 (CHN)
Água	5,86 (CHN)

Partindo destes valores e da equação química que se encontra na Tabela 5 (Vallet-Regis, 2001) para o ACP, conseguiu-se a fórmula aproximada para o fosfato de cálcio amorfo carbonatado:



5.2 Regeneração de óleo mineral isolante utilizando como adsorvente microesferas de quitosana

A Tabela 9, apresenta os valores de tensão interfacial (TI) após o tratamento de regeneração do óleo (o processo foi realizado em triplicata). Os resultados mostraram que o processo de regeneração com microesferas de quitosana em coluna, não foram eficientes devido ao tamanho das partículas empregadas; estas não propiciaram grande área superficial para o contato com o óleo.

Tabela 9 - Tensão interfacial do óleo após tratamento com microesferas de quitosana.

Quitosana	TI (dinas/cm)
1º regeneração	16,75
2º regeneração	16,30
3º regeneração	16,90

A partir destes resultados, os estudos foram direcionados para o processo em coluna empregando microesferas de quitosana triturada para aumentar área de contato com o óleo. A Tabela 10 apresenta os resultados de tensão interfacial.

Tabela 10 - Tensão interfacial do óleo após tratamento com microesfera de quitosana triturada.

Quitosana triturada	TI (dinas/cm)
1º regeneração	18,0
2º regeneração	20,0
3º regeneração	21,7

Os valores mostraram um ligeiro aumento em relação à quitosana na forma de microesferas. No entanto, os resultados ainda não são adequados para serem utilizados na regeneração de grandes volumes de óleo.

A quitosana apresenta um percentual elevado de grupos amino distribuídos na cadeia polimérica, que confere ao polímero características de uma polibase, capaz de reagir com ácidos e formar bases de Schiff, com aldeídos e cetonas em meio aquoso, desta maneira, mostrando ser um excelente material adsorvente para remoção de metais e neutralização da acidez de compostos orgânicos de efluentes aquosos. No entanto, em meio orgânico, praticamente não houve interação com estes compostos, mostrando ser ineficiente para remoção de compostos polares do óleo envelhecido.

Tendo em vista, que os resultados com quitosana foram insatisfatórios, foi desenvolvido um novo material a base de quitosana e fosfato de cálcio amorfo carbonatado (ACP) para melhorar suas características adsorventes.

5.3 Otimização da porcentagem de ACP no compósito QTS/ACP

A Figura 13, ilustra a variação da tensão interfacial em função da composição de ACP em relação a quitosana. Após a passagem de 50 mL de óleo numa coluna empacotada com 30 g de compósito, a tensão interfacial de 45,0 dinas/cm foi obtida para uma composição de 95% de ACP, mostrando que o compósito de QTS/ACP com esta composição foi a mais eficiente para remover os compostos polares do óleo, como

os ácidos carboxílicos corrosivos, que são os que dão a cor escura ao óleo envelhecido.

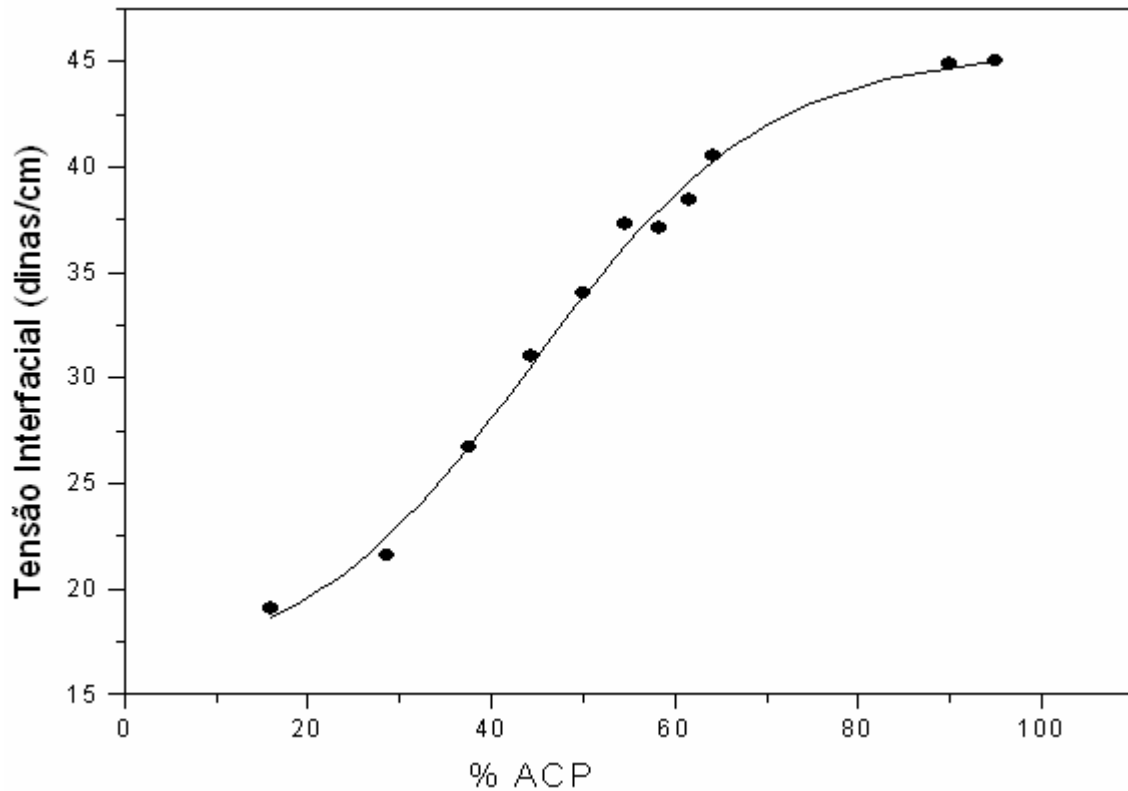


Figura 13 - Otimização da composição de ACP no compósito.

A partir da composição ótima (95% de ACP) estabelecida no experimento anterior, o material foi empregado para empacotar três colunas, simulando as condições operacionais da usina de regeneração da CELESC.

A Figura 14, ilustra os valores de tensão interfacial em função do volume de óleo regenerado percolado, empregando respectivamente bauxita e o compósito de quitosana/ACP 95% (m/m). Foi observado que as curvas têm o mesmo perfil de queda da TI com o aumento do volume de óleo. No entanto, a curva de TI do sistema bauxita

em toda a faixa estudada teve uma diminuição mais acentuada do que o compósito QTS/ACP 95%.

Para os primeiros 100 mL de óleo percolado o compósito permaneceu com uma TI de 48 dinas/cm, enquanto a bauxita teve uma queda significativa, diminuindo de 45 dinas/cm para 37 dinas/cm.

O desempenho do compósito foi superior à bauxita em todo intervalo estudado com uma diferença aproximada de 10 dinas/cm para cada alíquota coletada e analisada.

Para atingir o valor de 40 dinas/cm, o qual é um valor indicativo de término do processo de regeneração, foram necessários 525 mL de óleo, utilizando o compósito, enquanto que para a bauxita, utilizando o mesmo procedimento foram necessários 200 mL, isto corresponde a uma eficiência de 2,6 vezes maior do compósito em relação a bauxita. O compósito, portanto tem a capacidade de regeneração de um volume bem maior de óleo quando comparado com a bauxita.

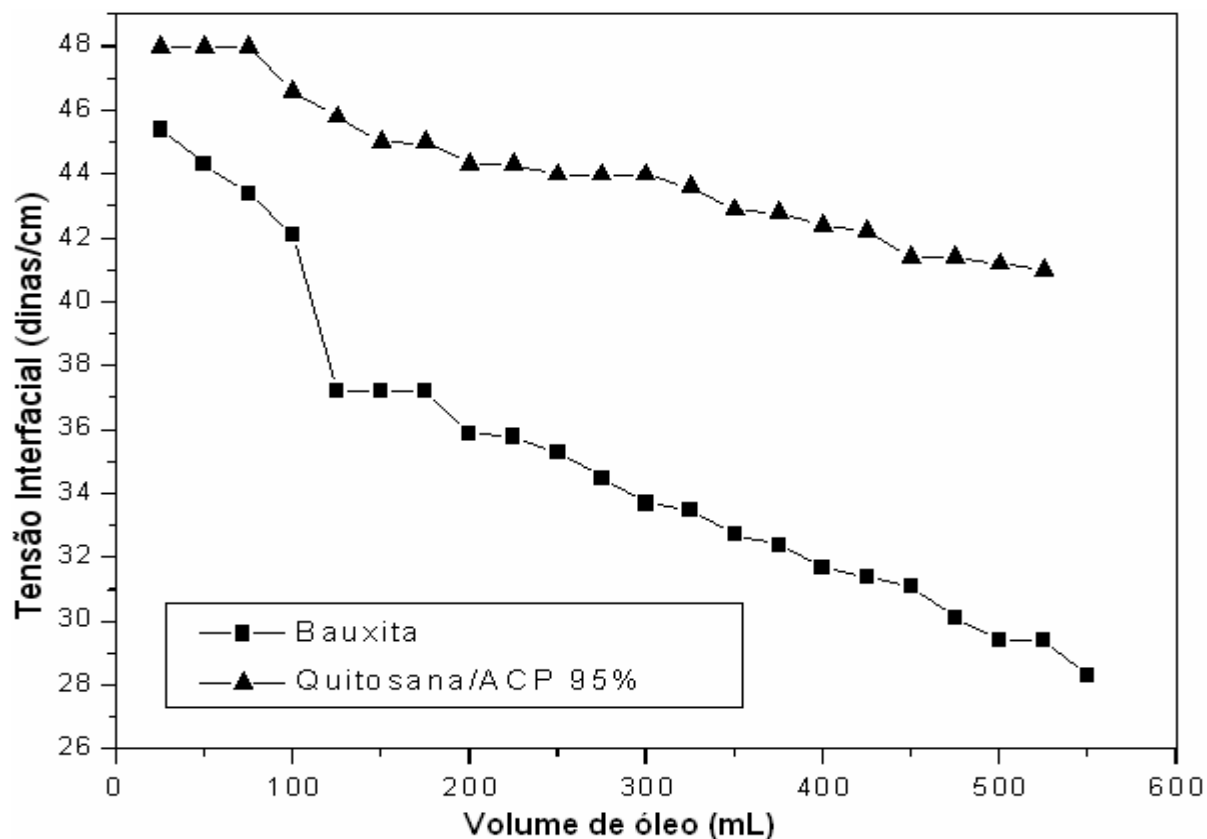


Figura 14 - Tensão interfacial em função do volume percolado de óleo em bauxita e em QTS/ACP

A partir da análise da Figura 14, uma amostra de 300 mL de óleo com TI de 15,4 dinas/cm, índice de neutralização 0,197 mg KOH/g óleo e cor laranja (nº 3,0) foi percolado nas três colunas contendo o compósito quitosana/ACP 95,0% e bauxita. Os resultados estão apresentados na Tabela 11. As análises de TI, IN e análise qualitativa do teor de carbonila (TC) foram realizadas para as amostras.

Tabela 11 - Análises de TI, IN e TC para óleo regenerado com quitosana/ACP 95%, bauxita, óleo envelhecido e óleo novo.

Material	TI (dinas/cm)	IN (mg KOH/g oleo)	TC
Óleo novo	39,6	0,005	0,000
Óleo envelhecido	15,4	0,197	0,147
Óleo regenerado com quitosana/ACP 95%	39,8	0,005	0,102
Óleo regenerado com bauxita	35,7	0,007	0,111

A Tabela 11, confirma que o compósito QTS/ACP 95% foi mais eficiente que a bauxita, pois consegue com a regeneração uma tensão interfacial de 39,8 dinas/cm, enquanto a bauxita, o valor de TI foi de 35,7 dinas/cm. A tabela mostra também que o teor de carbonila continua alto. Isso se deve ao fato, que tanto o compósito quanto à bauxita retiram apenas os ácidos carboxílicos, os outros compostos polares que tem grupos carbonílicos não são removidos. O índice de neutralização também mostra a remoção destes compostos ácidos. Tanto o óleo regenerado com QTS/ACP quanto o óleo regenerado com bauxita tiveram um clareamento da cor, decorrente da retirada dos ácidos carboxílicos, que são os compostos que dão à cor escura ao óleo envelhecido (óleo não regenerado possui uma cor alaranjada bem escura).

A Figura 15, ilustra a diferença de cor entre o óleo regenerado, óleo novo e o óleo envelhecido.

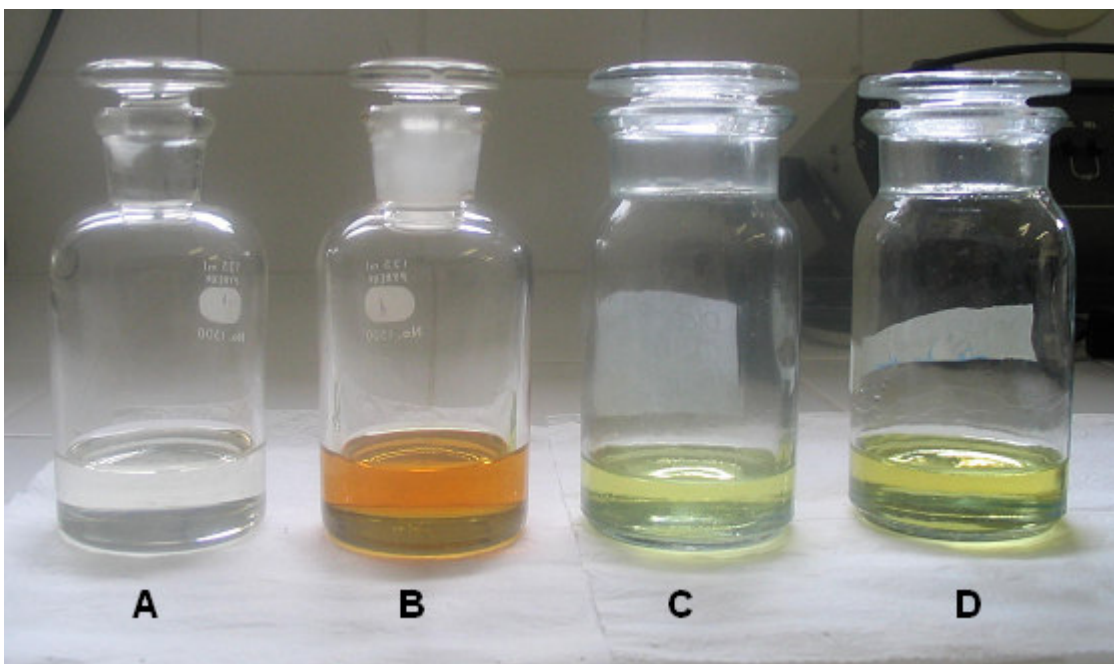


Figura 15 - A diferença entre o óleo regenerado, óleo novo e óleo não regenerado.

Diferença nas cores das amostras de óleo, onde **A** é óleo novo, a **B** é óleo envelhecido, a **C** é o óleo regenerado com o compósito de QTS/ACP 95% (m/m) e a **D** é óleo regenerado com o compósito QTS/ACP 95% recuperado.

Outros dois experimentos foram realizados para sanarem algumas dúvidas. O primeiro foi realizado com a passagem de 50 mL de óleo numa coluna empacotada com 30 g ACP puro. A tensão interfacial foi muito significativa (46 dinas/cm), porém, o período de regeneração foi muito longo. O compósito leva, aproximadamente de 60 a 90 minutos para percolar 50 mL de o óleo mineral isolante. Já o ACP puro levou aproximadamente oito dias para percolar os 50 mL de óleo, porque ocorreu o empacotamento da coluna. O ACP puro é um ótimo adsorvente, porque tem uma área de contato superior ao compósito, mas sua forma pura em forma de pó se mostrou inviável devido ao tempo que levou para percolar o óleo. Este experimento deixou bem

claro a necessidade da interface orgânica, para que se possa fazer a aglutinação da interface inorgânica, conseguindo-se assim, um material particulado com características de um adsorvente, neste caso seria o compósito de QTS/ACP.

O segundo experimento foi realizado passando 50 mL de óleo através de uma coluna empacotada com 30 g de ACP calcinado a 1000 °C, ou seja, com hidroxiapatita que é a fase mais estável de um fosfato de cálcio. O experimento mostrou que além de ocorrer o empacotamento da coluna, a hidroxiapatita não consegue fazer a adsorção dos compostos ácidos do óleo mineral isolante.

5.4 Teste de compatibilidade de material com o óleo mineral isolante de origem do petróleo

É importante verificar mudanças nas propriedades elétricas do óleo isolante, para determinar a contaminação do óleo pela amostra teste. Mudanças físicas e químicas no óleo, assim como, cor, tensão interfacial e índice de neutralização, também indicam solubilidade ou outros efeitos adversos da amostra teste sobre o óleo.

A Tabela 12, mostra os resultados referentes ao teste de compatibilidade realizado com o compósito QTS/ACP 95% em óleo novo.

Comparando estes resultados com os valores de referência que se encontram na Tabela 7, verifica-se que compósito foi aprovado no teste de compatibilidade exigido pela norma, pois o índice de neutralização só pode variar em 0,03 mg de KOH/g de óleo e foi o que ocorreu; o valor da rigidez dielétrica tem que ser no mínimo 28 kV e a

amostra teste obteve um valor de 50,7 kV, o valor do fator de potência tem que ser no máximo 1,1% e a amostra teste obteve um valor 0,11%, a cor poderia variar até 0,5, porém não ocorreu mudança na cor do óleo. Comparando os valores da amostra teste com os valores obtidos para a amostra de referência que se encontram na Tabela 12, observa-se que tanto a amostra teste quando a amostra de referência encontra-se dentro dos valores exigidos pela norma. A tensão interfacial da amostra teste teve um valor um ponto abaixo do valor esperado, porém este resultado, por ser tão pequeno, não interfere, pois está dentro do erro do equipamento no qual foi realizado o teste de tensão interfacial.

Tabela 12 - Resultados do teste de compatibilidade utilizando o compósito de quitosana/ACP 95% como amostra teste.

Amostra	TI (dinas/cm)	IN (mg de KOH/g óleo)	RD (kV)	FP a 100°C (%)	Cor
Referência	38,0	0,010	56,9	0,24	0
Teste	37,0	0,007	50,7	0,11	0

Quando maior a rigidez dielétrica, menor será a quantidade de impurezas existentes no óleo. Quando maior o fator de potência maior a quantidade de impurezas solúveis no óleo, quando o teste é realizado a 100°C, e quando o teste é realizado a temperatura ambiente o que é detectado são impurezas insolúveis. O índice de neutralização detecta a quantidade de compostos polares, como os ácidos carboxílicos corrosivos, quanto menor o valor do índice de neutralização menor será a quantidade de compostos ácidos no óleo. A tensão interfacial detecta compostos polares, sabões

metálicos, água e contaminantes solúveis no óleo. As variações podem ser monitoradas mesmo quando a contaminação é tão leve que não possa ser detectada por métodos químicos. Então, quanto maior o valor da tensão interfacial, menor será a quantidade de contaminantes no óleo, porque maior será a força para romper a interface água-óleo.

5.5 Regeneração do compósito quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado (QTS/ACP)

Foram realizados dois tipos de regeneração do compósito QTS/ACP: a regeneração **A**, foi realizada eliminando o óleo residual do compósito percolando pela coluna benzina até que uma alíquota do solvente ficasse incolor e em seguida o compósito foi aquecido a 200°C para efetuar a sua ativação; a regeneração **B**, foi realizada com o auxílio de um extrator Soxhlet, no qual o material foi refluxado com benzina até que todo óleo fosse eliminado do compósito, o qual era observado quando o solvente ficava incolor. O material foi seco a 60 °C e em ambas as regenerações foram utilizadas 30 g de compósito de QTS/ACP e 50 mL de óleo envelhecido.

A Tabela 13, mostra os resultados obtidos com as regenerações realizadas com o compósito quitosana/ACP 95%.

Tabela 13 - Resultados da recuperação do compósito QTS/ACP 95%

Tipo de reutilização	A (TI em dinas/cm)	B (TI em dinas/cm)
1 ^a	42,0	38,4
2 ^a	41,0	37,9
3 ^a	38,7	36,5
4 ^a	38,0	36,2
5 ^a	36,0	33,1

Observando os resultados da Tabela 13, podem-se verificar a capacidade de serem efetuadas reutilizações continuadas do compósito. No processo de recuperação **A**, o compósito pode ser empregado em até quatro regenerações do óleo mineral isolante, mantendo a TI próxima de 40,0 dinas/cm. O material regenerado apresentou um poder de regeneração similar ao compósito QTS/ACP 95% original. Já o processo de recuperação **B**, não mostrou uma boa eficiência, isso se deve ao fato, que o poder de reativação do adsorvente é fortemente dependente da temperatura, para eliminar os compostos adsorvidos, a que a amostra é submetida durante o processo de ativação térmica (FOLLETO et al, 2003).

Cabe enfatizar que, a bauxita, utilizada no processo de regeneração vem sendo um problema para empresa do setor elétrico nacional, tendo em vista a grande quantidade utilizada no processo e não podendo, segundo a legislação vigente, ser descartada diretamente no meio ambiente. Este material deve ser armazenado em grandes estoques ou descartado como produto químico, resultando num elevado custo para as empresas do setor elétrico. Assim, a metodologia empregada neste trabalho para produzir partículas de compósito como adsorvente na regeneração do óleo mineral isolante envelhecido, poderá ser uma alternativa interessante a bauxita do ponto de vista ambiental, uma vez que este compósito organo-mineral é biodegradável e rico em

nitrogênio, fósforo e cálcio, podendo assim ser disponibilizados no solo como macronutrientes após suas várias reutilizações no processo de regeneração de óleo mineral isolante.

6 CONCLUSÕES

Após os estudos de regeneração do óleo mineral isolante envelhecido fornecido pela CELESC, utilizando a bauxita ativada, quitosana e o compósito QTS/ACP, como adsorventes, chegou-se as seguintes conclusões:

- A melhor composição de QTS/ACP para regeneração de óleo envelhecido foi à composição com 95% de ACP e 5% de QTS;

- O processo desenvolvido, de regeneração do óleo isolante envelhecido em escala de laboratório, mostrou que as regenerações realizadas com o compósito QTS/ACP 95% (m/m) pelo método de percolação foi mais eficiente à bauxita com relação ao desempenho;

- O testes efetuados para regeneração de 300 mL de óleo percolados na coluna recheada com bauxita ou compósito QTS/ACP mostrou uma TI para o sistema bauxita de 35,7 dinas/cm enquanto que para o compósito o valor foi de 39,8 dinas/cm, valor este comparável a um óleo novo;

- O índice de neutralização comprovou que os compostos ácidos presentes no óleo foram removidos pelo compósito;

- O teste de compatibilidade exigido pela norma mostrou que o compósito não interfere na qualidade do óleo.

- O material adsorvente pode ser empregado no processo de regeneração do óleo envelhecido até quatro vezes sem alterar o seu desempenho;

- A quitosana e a hidroxiapatita foram testadas no processo de regeneração do óleo mineral isolante, mas não foram eficientes.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALTGELT, K. H., GOUW, T. H. **Chromatography in petroleum analysis**. New York, Marcel Dekker, 512 p., 1979.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - MB. **Determinação da cor - Método do colorímetro**, Norma Técnica - ASTM 351, p. 1-2,1972.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test methods for compatibility of construction material with electrical insulating oil of petroleum origin**, Norma Técnica - ASTM D5282, p. 239-240,1995.

ANDERSON, R. **Sample pretreatment and separation**. New York, John Wiley, 632 p., 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR. **Determinação da rigidez dielétrica - Ensaios**, Norma Técnica - ABNT 10859, p. 1-5, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR. **Determinação da tensão interfacial - Ensaios**, Norma Técnica - ABNT 6234, p. 1-4, 1965.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR. **Determinação do fator de perdas dielétricas - Ensaios**, Norma Técnica - ABNT 12133, p. 1-7,1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR. **Determinação do índice de neutralização - Método do indicador - Ensaio**, Norma Técnica - ABNT 14248, p. 1-9, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR. **Determinação do teor de água - Ensaio**, Norma Técnica - ABNT 10710, p. 1-9, 1988.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR. **Guia para acompanhamento de óleo mineral isolante de equipamentos elétricos - Procedimentos**, Norma Técnica - ABNT 10576, p. 1-28, 1988.

BASSETO, F. A., PEREIRA, M. S. C., PETRI, V. **Assesment of the optimum reclamation time for inhibited insulation oils by infrared spectroscopy**. Congresso Brasileiro de Petróleo, Petrobrás, 4.1-4.14, 1991.

BODDU, V. M., ABBURI, K., TALBOTT, J. L., SMITH, E. D. **Removal of hexavalente chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent**. Environ. Sci. Technol, v. 37, p. 4449-4456, 2003.

BRUGNEROTTO, J., LIZARDI, J., GOYCOOLEA, F. M., ARGÜELLES-MONAL, W., DESBRIERES, J., RINAUDO, M. **An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization**. Polymers, v. 42, p. 3569-3580, 2001.

COON, M. J. **Biochemical preparations.** New York, London, v. 9, p.83-85, 1962.

D'SILVA, V. T. **Use of inhibitors in transformer oil.** Electrical India, v. 24, p. 19, 21-22, 1979.

DALLA Jr, E., MATTA, S. K. **Ensaio de oleos isolantes e termografia na indústria.** Eletricidade Moderna, p. 12-21, 1989.

DOMINELLI, N. **The analysis of transformer oil for degradation products from overheated solid insulation.** Congresso Brasileiro de Petróleo, Petrobrás, 4.1-4.14, 1991,

DONADEL, K., LARANJEIRA, M. C. M., GONÇALVES, V. L., FÁVERE, V. T. **Hydroxyapatites produced by wet-chemical methods.** Jacs Ceramic, 2005 (aceito).

EL SHAFEI, G. M. S., MOUSSA, N. A. **Adsorption of some essential amino acids on hydroxyapatite.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 238, p. 160-166, 2001.

ELLIOTT, J. C. **Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates.** Elsevier, London, 1994.

ESTEVEZ, A. C. C., BARROS -TIMMONS, A., TRINDADE, T. **Nanocompósitos de**

matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. Química Nova, v. 27, N° 5, p. 798-806, 2004).

FERNANDES, G. F. **Biomateriais de fosfatos de cálcio sintetizados por vias úmidas e hidrotérmica.** Florianópolis, 2001. 98 p. Tese de Doutorado em Química. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

FERNANDES, P. O. **Líquidos isolantes.** WPA, Apostila, 1992.

FERREIRA, L. G. M. **Procedimentos para regeneração de óleos isolantes minerais.** Eletricidade Moderna, p. 38-49, 1996.

FILHO, F. A., FLEMING, J. R., SERRA, E. T. **Recuperação da argila para reutilização na regeneração de óleo mineral isolante.** Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, Grupo de Estudo de Subestação e Equipamentos Elétricos - GSE, 2001.

FINISIE, M. R., ATCHE, J., FÁVERE, V. T., LARANJEIRA, M. C. M. **Synthesis of calcium-phosphate and chitosan bioceramics for bone regeneration.** An. Acad. Brás. Cienc., v. 73, p. 4, 2001.

FOLLETO, E. L., ALVES, C. C. A., PORTO, L. M. **Regeneração e reutilização de uma argila comercial utilizada na clarificação de óleo vegetal.** Cerâmica Industrial,

v. 8, p. 1, 2003.

HAWTHORNE, S. B., MILLER, D. J., KRIEGER, M. S. J. **Chromatogr. Sci**, v. 27, p. 347-354, 1989.

HAZELWOOD, R. N., OURO, K., FREY, R. M. **Stability of 2,6-di-tertiary-butyl-p-cresol inhibited transformer oil in an arc.** Journal of the Electrochemical Society, v. 4, p. 185-188, 1954.

HERMAN, F. M., OTHMER, D. F., OVERBERGER, C. G., SEABPRG, G. T. **Enciclopédia of chemical tecnolohy.** New York: Jonh Wiley & Sons, v. 10, 198 p., 1978.

KAWAMURA, Y., MITSUHASHI, M., TANIBE, H. **Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 32, p. 386-391, 1993.

KITTUR, F. S., PRASHANTH, K. V. H., SANKAR, K. U., THARANATHAN, R. N. **Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry.** Carbohydrate Polymers, v. 49, p. 185-193, 2002.

KRISHNAMOORTHY, P. R., VIJAYAKUMARI, S., SANKARALINGAM, S. **Effect of antioxidants and metal deactivator on the oxidation of transformer oil.** IEEE

Transactions on Electrical Insulation, v. 2, p. 271-277. et al., 1992.

KUMAR, M. N. V. R. **A review chitin and chitosan aplications.** Reactive & Functional Polymers, v. 46, p. 1-27, 2000.

LIPSHTEIN, R. A., SHAKHNOVICH, M. I. **Transformer oil.** Jerusalém, Israel Program, for Scientific Translations, p. 29-49, 1970.

LAUS, R., FÁVERE, V. T., LARANJEIRA, M. C. M., MARTINS, A. O., PEDROSA, R. C. **Use of chitosan microspheres as remedial material for acidity and iron (III) contents of coal mining wastewaters.** Environmental Techonology, v. 25, p. 861-866, 2004.

MAJORS, R. E. **LC-GC**,V. 4, 972 p., 1986.

MATHUR, N. K., NARANG, K. C. **Chitin and chitosan, versatile polysaccharides from marine animals.** Journal of Chemical Education, v. 67, N°11, p. 938, 1990.

MEHROTRA, A. **Crude oil and shale oil.** Analytical Chemistry, v. 12, p. 321-342, 1995.

MILAN MILASCH. **Manutenção de transformadores em líquidos isolantes.** São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, p. 94-125, 1984.

MINERAÇÃO CURITIBANA. Boletim Técnico-020. Poços de caldas, 1p., 1986.

MOLERO, M., CORTESY, R., MORENO, F., SARDA, J. **La influencia de metales sobre la estabilidad térmica de aceites minerales aislantes.** Energia, p. 129-138, 1984.

NASCIMENTO, A., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T., JOSUÉ, A. **Impregnation and release of aspirin from chitosan/poy (acrilic acid)graft copolyme microspheres.** J. Microencapsulation, v. 18, N° 5, p. 679-634,2001.

RAYMOND, L., MORIN, F. G., MARCHESSAULT, R. H. **Degree of deacetylation of chitosan using conductometric titration and solid-state NMR.** Carbohydrate Research, v. 246, p. 331-336, 1993.

RISSATO, S. R. **Determinação de resíduos de pesticidas em tabaco através de métodos analíticos de alta eficiência (SFE, HPLC, HRGC, CZE).** São Carlos, 1995. 163 p. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

SIERROTA, A., RUNGIS, J. **Elestrical insulating Oliz part 1: Characterization and pre-treatment of new transformer Olis.** IEEE Electrical Insulation Magazine, p. 1, 8-20, 1995.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6 ed. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos S.A., 2000.

SPINELLI, V. A., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T. **Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium (VI) ion.** *Reactive & Functional Polymers*, v. 61, p. 347-352, 2004.

TADIC, D., PETERS, F., EPLLE, M. **Continuous syntheses of amorphous carbonated apatites.** *Biomaterials*, v. 23, p. 2553-2559, 2002.

THIBAUT, M., GALAND, J. **Moyens physico-chimiques d'étude des dégradations d'isolations en service.** *Revue Générale de L'Électricité*, v. 1, p. 46-53, 1971.

TRINDADO, E. M. **Estudo do envelhecimento de resinas funcionalizadas no tratamento de óleo mineral isolante.** Rio de Janeiro, 1997. 160 p. Tese de Doutorado em Química Orgânica. Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

VALLET-REGI, M. **Ceramics for medical applications.** *J. Chem., Soc., Dalton Trans.*, p. 97-108, 2001.

VARMA, A. J., DESHPANDE, S. V., KENNEDY, J. F. **Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review.** Carbohydrate Polymers, v. 55, p. 77-93, 2004.

VARTANIAN, P. F. **The chemistry of modern petroleum product additives.** Products of Chemistry, v. . 12, p. 1015-1019, 1991.

VEGA, E. D., NARDA, G. E., FERRETTI, F. H. **Adsorption of citric acid from dilute aqueous solutions by hydroxyapatite.** Journal of Colloid and Interface Science, v.268, p. 37-42, 2003.

WATANABE, H.,KOBAYASHI, C. **Degradation of turbine Oils – japanese turbine lubrication practices and problems.** Journal of American Society of lubrication Engineers, p. 421-428,1978.

WILSON, A. C. M. **Insulating liquids: Their uses, manufacture and properties.** IEE Electrical and Electronic Materials and Devices Series 1. \peter Peregrius LTD, 1980

WU, F-C., TSENG,R-L., JUANG,R-S. **Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosans prepared from fishery wastes.** Journal of Hazardous Materials, v.B 73, p. 63-75, 2000.