



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**VINICIUS ARAUJO FERREIRA**

**MODELO MATEMÁTICO E AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM  
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE SF<sub>6</sub>**

Campinas  
2018

**VINICIUS ARAUJO FERREIRA**

**MODELO MATEMÁTICO E AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM PROCESSO  
DE PRODUÇÃO DE SF<sub>6</sub>**

*Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia Química da Universidade  
Estadual de Campinas, como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do  
título Mestre em Engenharia Química*

**Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença**

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DISSERTAÇÃO/TESE  
DEFENDIDA PELO ALUNO VINICIUS  
ARAUJO FERREIRA E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA

Campinas  
2018

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** Não se aplica.

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

F413m Ferreira, Vinicius Araujo, 1989-  
Modelo matemático e avaliação experimental de um processo de produção de SF<sub>6</sub> / Vinicius Araujo Ferreira. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Gustavo Paim Valença.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Flúor. 2. Enxofre. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Mathematical model and experimental study of a SF<sub>6</sub> production process

**Palavras-chave em inglês:**

Fluorine

Sulfur

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Antonio Carlos Luz Lisboa

Luciano Pagano Júnior

**Data de defesa:** 27-07-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Vinicius Araujo Ferreira em 27/07/2018 pela Comissão Examinadora constituída pelos Doutores:

---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença  
Orientador

---

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa  
Membro

---

Dr. Luciano Pagano Júnior  
Membro

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho, a meus pais, meus avós (em memória de meu avô, Niwaldo de Araújo), meus padrinhos e a toda minha família.

Dedico, principalmente, a minha esposa pelo apoio e a minha filha pela paciência e por todas as vezes que compreendeu, mesmo sem concordar, que o papai não podia ir brincar no parquinho.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, a Nossa Senhora e a todos os Santos e Anjos que comigo estiveram.

Agradeço, agora em ordem cronológica, às pessoas que entraram em minha vida e, de alguma forma, propiciaram este momento:

**Vânia de Paula Camargo, João Batista de Camargo e FAMÍLIA.** Minha madrinha, Deus sabe o porquê e quanto sou grato.

**Nelson,** grande professor do ensino médio, sua dedicação nas aulas de química me deu um norte e um motivo para ser alguém que eu nem imaginava que poderia.

**MSc Ricardo Gonçalves Gomide,** grande professor e orientador durante a faculdade, por acreditar e me apoiar apesar de minha formação deficitária. Ao me tratar como “tão capaz quanto” me fez levantar e seguir.

**Paulo Eduardo Vicente Dias,** pelas oportunidades, pelas lições e por acreditar em meu potencial.

**DSc Stefano Carlo Felipo Hagen (tio Stefano),** pela companhia, por todos os conselhos e toda sabedoria.

**Márcio Aparecido Zorzetto** pelo companheirismo e pelos conhecimentos compartilhados.

**Ariovaldo Xavier de Oliveira,** pela parceria em todos os momentos e por tudo que me ensinou.

**MSc Selma Luiza Silva,** pelo apoio durante o início da minha carreira.

**José Gonçalves Calvelo,** pelos conhecimentos transmitidos.

**PhD Gustavo Paim Valença,** pela oportunidade, compreensão e por me inspirar com seu conhecimento e dedicação.

**Walter Dawid Retzer,** pela amizade, por seu caráter e por toda ajuda.

**Gabriel Moreira Andrade e Gustavo Lopes Ferreira,** mais do que pelo apoio e pelos trabalhos realizados juntos, pela parceria.

Agradeço também:

A todos os colegas da **USEXA,** que me auxiliaram nas mais diversas tarefas e também pela companhia.

Aos colegas do **LABMAT**, em especial ao Laboratório de Caracterização Química, pelos serviços e pela paciência.

Aos colegas da **OFTUB** por todas as vezes que me atenderam, por todos os equipamentos confeccionados e modificações executadas.

Ao **Centro Industrial Nuclear de ARAMAR - (CINA)** e **Centro Tecnológico da marinha em São Paulo – (CTMSP)**, pela infraestrutura e pelo apoio.

A **CPFL Energia** pela oportunidade e pelo grande projeto que executamos juntos.

A **ANEEL** pelo financiamento deste projeto por meio de seu Programa de P&D.

Como todos os seres humanos, também eu sou mortal,  
pois sou descendente do primeiro homem, que foi formado da terra,  
e o meu corpo tomou forma no ventre da minha mãe...  
...Ao nascer, comecei a respirar o ar que todos respiram;  
quando apareci neste mundo, que recebe todos do mesmo modo, fui como os outros:  
o primeiro som que saiu da minha boca foi o choro...  
...Todos entramos neste mundo por um mesmo caminho e por um mesmo caminho  
todos saímos...  
...Preferi a sabedoria mais do que cetros e tronos;  
em comparação com ela, as riquezas não valem nada.  
A pedra mais preciosa não vale tanto quanto a sabedoria;  
comparado com ela, todo o ouro do mundo é como um punhado de areia;  
toda a prata vale menos do que o barro.  
Amei a sabedoria mais do que a saúde e a beleza;  
quis tê-la mais do que a luz do sol, pois o seu brilho nunca se apaga.  
Juntamente com a sabedoria, recebi também todas as coisas boas...  
...Sem engano a aprendi, sem inveja a partilho;  
não quero guardar para mim as riquezas que ela me deu.  
A sabedoria é uma riqueza sem fim para os seres humanos..."

Sabedoria 7.

## RESUMO

O hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) é um gás inerte com elevada constante dielétrica que é amplamente utilizado no setor elétrico mundial como isolante elétrico. Entretanto, apesar da grande utilização no Brasil, não há produção nacional deste gás. Tendo em vista esta necessidade, a CPFL energia e a Fundação PATRIA, por meio do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo e do Centro Industrial Nuclear de ARAMAR, realizaram um projeto, por meio do Programa de P&D da ANEEL, visando o desenvolvimento de um processo de produção de  $\text{SF}_6$  e tal projeto permitiu obter o  $\text{SF}_6$  nas especificações exigidas para uso no setor elétrico.

Como parte deste projeto, um estudo foi realizado em que um modelo matemático foi elaborado visando representar a reação entre flúor gasoso e enxofre líquido para formação do  $\text{SF}_6$  em estado estacionário e uma série de experimentos foi executada para verificar os resultados do modelo e verificar a influência das variáveis de processo Temperatura e Relação  $\text{F}_2/\text{S}$  na conversão do  $\text{F}_2$  à  $\text{SF}_6$ . Os experimentos foram realizados em um aparato de pequena escala; os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa e de íons.

Os resultados obtidos demonstraram que há uma boa correlação entre o modelo matemático e os valores experimentais (em torno de 90%); no entanto, todos os valores experimentais se apresentaram maiores que os valores obtidos pelo modelo, indicando a influência de fatores não considerados. Os resultados experimentais também demonstraram a maior influência da relação  $\text{F}_2/\text{S}$  na conversão do  $\text{F}_2$  à  $\text{SF}_6$ , não podendo, porém, ser descartada a influência da temperatura.

## ABSTRACT

Sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) is an inert gas with high dielectric constant that is widely used as an electrical insulator in the electrical industry worldwide. However, despite the great use in Brazil, there is no national production of this gas. Taking into account this need, CPFL Energia and Fundação PATRIA by means of Navy Technological Center in São Paulo and Nuclear Industrial Center of ARAMAR, carried out, by means of ANEEL R&D Program, a project aiming the development of an  $\text{SF}_6$  production process that culminated in the technological domain of  $\text{SF}_6$  production process.

As a part of this project, a study was carried out where a mathematical model was developed to represent the reaction between gaseous fluorine and liquid sulfur for formation of  $\text{SF}_6$  at steady state. Series of experiments were performed to verify the mathematical model results and to verify the influence of the Temperature and  $\text{F}_2/\text{S}$  ratio on the conversion of  $\text{F}_2$  to  $\text{SF}_6$ . The experiments were carried out in a small-scale apparatus and the products obtained were analyzed by gas and ion chromatography.

The results showed that there is a good correlation between the mathematical model and the experimental values (around 90%) however, all the experimental values were higher than the values obtained by the model, indicating the influence of factors not considered by the mathematical model. The experimental results also showed that the conversion of  $\text{F}_2$  to  $\text{SF}_6$  is highly influenced by the  $\text{F}_2/\text{S}$  ratio, but the influence of Temperature could not be ruled out.

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

CINA – Centro Industrial Nuclear de ARAMAR

CPFL – Companhia Piratininga De Força E Luz

CTMSP – Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo

Fundação PATRIA – Fundação Parque de Alta Tecnologia da Região de Iperó e Adjacências

IDLH – Immediately Dangerous to Life and Health

INCHEM – International Programme on Chemical Safety

PLOT – Porous Layer Open Tubular Column

TCD – Thermal Conductivity Detector

## LISTA DE SIMBOLOS

### Letras

- a – Constante de Van der Waals ( $\text{atm.L}^2/\text{mol}^2$ )  
A, B, C... H – Parâmetros das Integrais de Colisão de Difusividade e Viscosidade  
b – Constante de Van der Waals (L/mol)  
D – Difusividade ( $\text{m}^2/\text{s}$ )  
E – Equivalente grama do  $\text{F}_2$  (g/mol de  $e^-$ )  
F – Constante de proporcionalidade (A.s/mol de  $e^-$ )  
i – Corrente (Ampère)  
k – Constante de Boltzman ( $\text{m}^2.\text{g}/\text{s}^2.\text{K}$ )  
 $k_m$  – Coeficiente médio de transferência de massa (m/s)  
L – Comprimento (m)  
m – Massa de uma espécie química (g)  
M – Massa Molecular (g/mol)  
N – Fluxo molar ( $\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$ )  
n – Número de mols (mol)  
p – Pressão Parcial de um gás (atm)  
P – Pressão total do sistema (atm)  
r – Rendimento (%)  
R – Constante dos gases ideais ( $\text{atm.L}/\text{mol.K}$ )  
Re – Número de Reynolds  
Sc – Número de Schmidt  
Sh – Número de Sherwood  
T – Temperatura (K)  
t – Tempo (s)  
V – Volume ( $\text{cm}^3$ )  
y – Fração molar

### Símbolos

- $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  – Coeficientes estequiométricos  
 $\epsilon$  – Energia de atração máxima ( $\text{m}^2.\text{g}/\text{s}^2$ )  
 $\rho$  – Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

$\eta$  – Viscosidade (cP)

$\sigma$  – Diâmetro de Colisão (Angstrom)

$\varphi$  – Parâmetro de interação

$\Omega_D$  – Integral de Colisão Difusividade

$\Omega_\eta$  – Integral de Colisão Viscosidade

### **Subscritos**

A, B – Espécies químicas genéricas

F<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, S – Espécies químicas

### **Sobrescritos**

i = Interface (referente à posição)

$\infty$  = Infinito (referente à posição)

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
2. OBJETIVOS .....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	58
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS .....	70
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	72
8. APÊNDICE .....	77

## 1. INTRODUÇÃO

O hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) é um gás largamente utilizado pelo setor elétrico como isolante. Atualmente, toda demanda brasileira é suprida por meio de importação, já que não há produção nacional deste composto.

Em uma parceria entre a CPFL Energia, Fundação PATRIA e CTMSP, por meio do CINA e com recursos do Programa de P&D da ANEEL, um projeto de P&D foi realizado para desenvolver um processo em pequena escala para produção do  $\text{SF}_6$  permitindo a obtenção do domínio da tecnologia.

No referido projeto, foram avaliados métodos para produção e purificação de  $\text{SF}_6$  utilizando como base patentes abertas e estudos sobre o tema. Também foram avaliadas questões de compatibilidade de materiais construtivos, segurança operacional (devido à utilização de HF,  $\text{F}_2$  e S), viabilidade econômica e ao final, uma planta em escala reduzida foi confeccionada e o processo testado em algumas condições operacionais, obtendo-se o produto desejado dentro das especificações estabelecidas para o uso de  $\text{SF}_6$  no setor elétrico.

Tendo em vista o exposto anteriormente, e o entendimento de que o conhecimento da influência das variáveis sobre o resultado do processo é de grande importância para se levar adiante a produção de  $\text{SF}_6$  em escala industrial, este estudo se propõe a avaliar o efeito das variáveis: temperatura (T), relação  $\text{F}_2/\text{S}$  e, consequentemente, concentração de  $\text{F}_2$  na conversão do  $\text{F}_2$  em  $\text{SF}_6$  no modelo de reator de  $\text{SF}_6$  desenvolvido anteriormente.

A principal motivação deste estudo é o fato de que este conhecimento pode direcionar a um ponto ótimo de obtenção de  $\text{SF}_6$ , reduzindo custos de operação e perdas de matéria prima, em particular o  $\text{F}_2$ , devido ao seu elevado custo de produção, tal como a redução do impacto ambiental causado pelos rejeitos gerados durante o processo de purificação.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo principal

Este trabalho tem por objetivo principal propor um modelo para um reator de produção de  $\text{SF}_6$  e verificar a concordância entre o modelo e os valores

experimentais.

## **2.2. Objetivo secundário**

Em virtude do planejamento e realização de experimentos para verificar o modelo, os resultados destes experimentos serão utilizados para verificar a influência das variáveis T e  $F_2/S$  na conversão do  $F_2$  em  $SF_6$ .

Além disso, processos produtivos normalmente apresentam diversos problemas operacionais devido a equipamentos, instrumentos, tubulações e válvulas, além do comportamento dos próprios reagentes em alguma condição adversa. Apesar dos estudos prévios e das avaliações normalmente realizadas quando da implementação de um processo produtivo, é comum o acúmulo de experiências e a percepção de problemas ao longo da vida útil de uma planta.

Tendo em vista estas questões, durante a realização dos experimentos, foram observados possíveis problemas ou situações que podem ser prejudiciais a uma futura planta industrial de produção de  $SF_6$ .

## **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

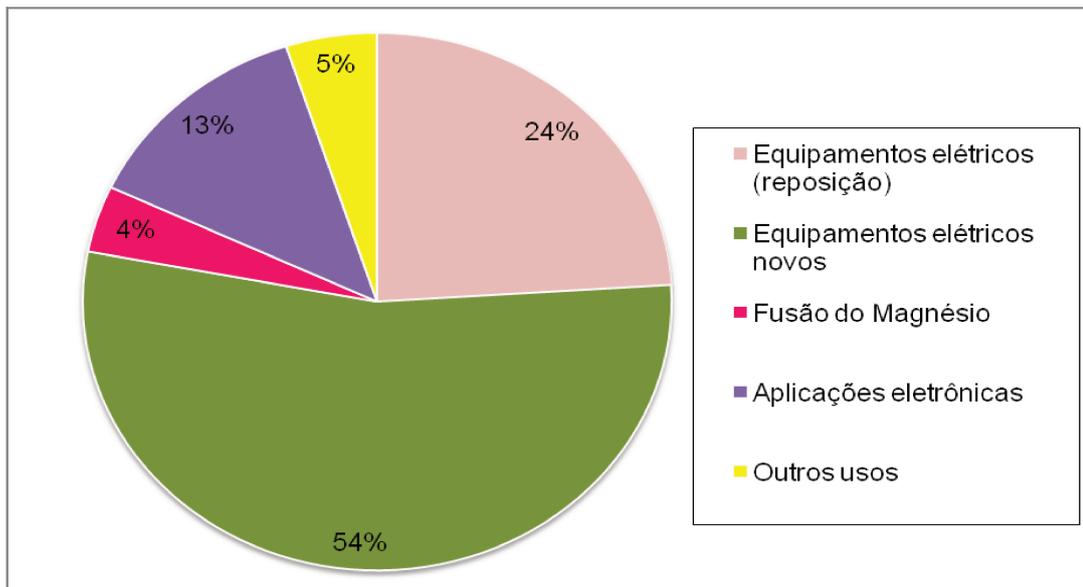
### **3.1. Histórico**

O  $SF_6$  foi sintetizado pela primeira vez em 1900, por Moissan e Lebeau, por meio da reação direta do flúor ( $F_2$ ), obtido eletroliticamente, com o enxofre (S) em temperaturas acima do seu ponto de fusão (KOCH, 2003) e, a partir desta data, suas propriedades físico-químicas foram estudadas, em trabalhos como os de PRIDEAUX (1906), MOISSAN, SCHUMB & GAMBLE (1930) e KLEMM & HENKEL (1932).

Em 1937, motivada pela elevada constante dielétrica do  $SF_6$ , a General Electric Company iniciou as pesquisas para seu uso no setor elétrico e, em 1939, foi publicada a patente do princípio da utilização do  $SF_6$  no isolamento de cabos e capacitores. Apesar dos estudos e do já demonstrado potencial do composto, somente após a Segunda Guerra Mundial, com a construção da primeira fábrica de  $SF_6$  pela Allied Chemical Corporation e Pennsalt, a utilização do composto se expandiu e, em 1960, o  $SF_6$  já era utilizado em grande escala pelo setor elétrico europeu e americano em disjuntores e interruptores de alta e extra alta tensão (KOCH 2003).

Desde então, por cumprir as funções principais de isolamento e meio extintor do arco voltaico, o SF<sub>6</sub> é utilizado como um dos principais componentes de equipamentos elétricos de chaveamento, manobra e proteção de sistemas de geração, transmissão e distribuição de energia elétrica de média, alta, extra alta e ultra alta tensão.

Como exemplo da importância do SF<sub>6</sub> para o setor elétrico, pode ser citado o valor das vendas de equipamentos europeus com SF<sub>6</sub> que movimentam valores superiores a 3,5 bilhões de euros por ano (WARTMANN e HARNISCH, 2005). Outro exemplo interessante é apresentado no gráfico apresentado na Figura 3.1.1, onde 78% do gás produzido em 2003, aproximadamente 6500 toneladas, foram utilizadas pelo setor elétrico.



**Figura 3.1.1- Consumo por segmento de aplicação do SF<sub>6</sub> - adaptado de SMYTHE (2004).**

As vantagens da utilização do SF<sub>6</sub> devem-se à combinação de suas propriedades como: atoxicidade, estabilidade química até aproximadamente 400°C (SOLVAY SF<sub>6</sub>), excelente capacidade de transferência de calor, capacidade de auto regeneração e alta constante dielétrica. Com relação a essas propriedades, o SF<sub>6</sub> é considerado um composto superior aos demais gases isolantes e não há, até o presente momento, um substituto (CHRISTOPHOROU, OLTHOFF, e GREEN, 1997).

Nas tensões inferiores a 72,5 kV, o SF<sub>6</sub> também é utilizado e, apesar de competir com o vácuo como solução para extinção do arco elétrico, a utilização deste composto ainda oferece como vantagem viabilizar, em qualquer classe de

tensão, a construção e a operação em espaços disponíveis reduzidos que impõem restrições aos isolamentos elétricos empregados, como é o caso de instalações abrigadas, subterrâneas, compactas e blindadas. Nestes casos, a utilização do SF<sub>6</sub> reduz custos e ocupação do espaço, problemática crescente nos grandes aglomerados populacionais urbanos, ocupando entre 10% e 15% do espaço de uma instalação convencional (SOLVAY SF<sub>6</sub>).

Outras vantagens práticas da utilização do SF<sub>6</sub> em equipamentos e instalações elétricas, comparativamente às soluções convencionais tais como óleo, ar e vácuo, são: simplificação dos projetos, facilidade de manuseio e montagem, confiabilidade operativa, operação silenciosa e considerável aumento nas periodicidades de manutenções, além de facilidade na execução destas (HONEYWELL, KOCH, 2003)

Assim, considerando as crescentes restrições na ocupação dos espaços disponíveis para as ampliações dos sistemas elétricos, em função tanto do crescimento populacional quanto da competição pelo uso do solo nas atividades socioeconômicas, mormente em zonas urbanas, bem como pelo aumento na exigência de melhoria na continuidade e qualidade dos serviços de fornecimento de eletricidade e na busca por soluções de melhor custo-benefício, o SF<sub>6</sub> tem se mostrado um componente chave.

Entretanto, o SF<sub>6</sub> é um dos gases que provocam o efeito estufa, sendo seu potencial de aquecimento global é 23.900 vezes maior que o do CO<sub>2</sub> (RHIEMEIER et. al., 2010). Conseqüentemente, muitos esforços têm sido realizados com o objetivo de diminuir suas emissões, a fim de atender ao Protocolo de Quioto. Entretanto, vale destacar que, apesar do elevado potencial de aquecimento global, a contribuição efetiva do SF<sub>6</sub> no aumento da temperatura global é menor que 0,1% (CAPIEL, UNIPEDE, 2000).

Neste contexto, os fabricantes e usuários do SF<sub>6</sub> têm investido em tecnologias alternativas ou substitutivas (CHRISTOPHOROU, OLTHOFF, e GREEN, 1997). Contudo, para o setor elétrico, no qual o SF<sub>6</sub> ainda não possui substitutos à altura, os esforços são para a melhoria dos sistemas de controle de emissões, seja pelo desenvolvimento de vedações mais eficientes dos equipamentos ou pelo estabelecimento de programas de reciclagem e reuso do gás (OLIVIER e BAKKER, 2000; DAMSKY, 2000; MOORE et. al., 2001; BESSEDE et. al.).

Quanto ao consumo mundial do gás no setor elétrico, o gráfico apresentado na Figura 3.1.2 mostra a projeção de 2005 até 2030 (RHIEMEIER et. al., 2010). Já para o mercado brasileiro, não se encontrou em literatura dados ou estimativas firmes. Porém, por meio de consulta a importadores e distribuidores nacionais, estima-se um consumo anual de 30 toneladas.

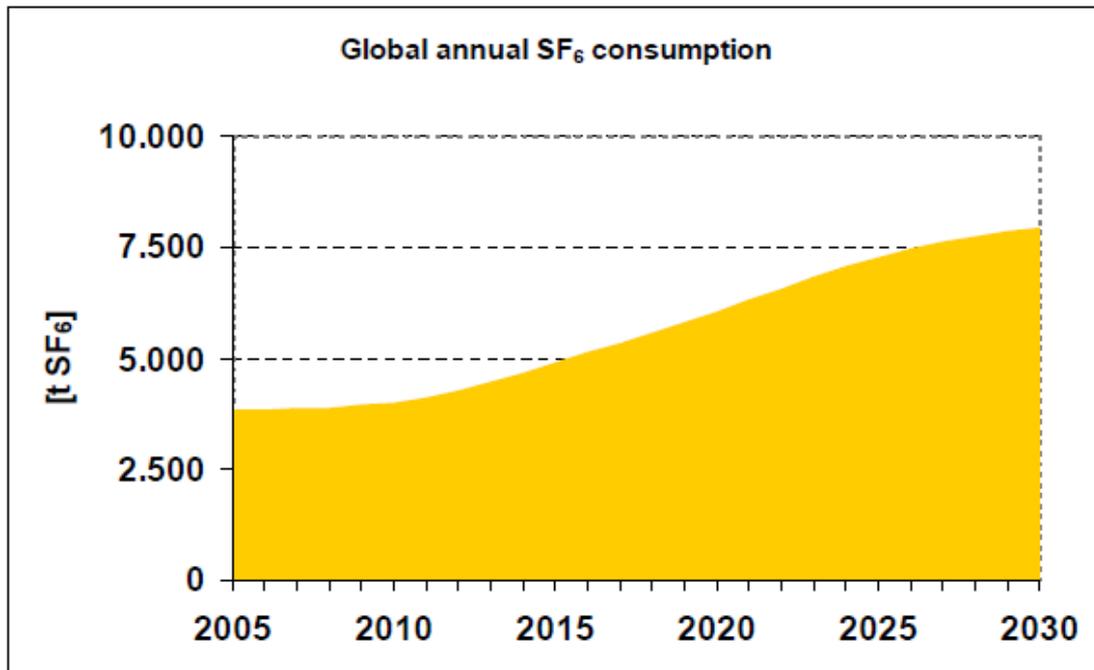


Figura 3.1.2 - Estimativa de consumo de SF<sub>6</sub> até 2030 adaptado de RHIEMEIER (2010).

Por último, lista-se os principais produtores mundiais de SF<sub>6</sub>:

- Airgas, Inc.;
- Air Products and Chemicals, Inc.;
- Asahi Glass Chemicals;
- Honeywell International (formerly Allied Signal);
- Kanto Denka Kogyo;
- Nuclear Energy Corp. of South Africa (NECSA);
- Solvay Fluor.

Como se pode notar, não há fabricante nacional de SF<sub>6</sub>. Isto se deve, em grande parte, ao fato de o F<sub>2</sub> ser matéria-prima essencial para produção de SF<sub>6</sub>, ao mesmo tempo que a tecnologia de produção de F<sub>2</sub> é estratégica e restrita, devido a sua utilização no ciclo do combustível nuclear (abaixo da linha do equador, somente

Brasil e África do Sul produzem F<sub>2</sub>).

### 3.2. Aplicações diversas do SF<sub>6</sub>

O SF<sub>6</sub> é utilizado em diversas áreas da indústria, desde aplicações pouco convencionais, tal como propelente de torpedos, como aplicações mais comerciais, como as descritas abaixo:

**Metalurgia:** Utilizado como atmosfera protetora (0,5 a 1% em volume) em fornos de fusão de ligas de magnésio, a fim de prevenir a vaporização, ignição e oxidação do metal. Também é utilizado (até 2% em volume) para desgaseificação das ligas de alumínio fundido, a fim de retirar o hidrogênio que causa porosidade nas peças fundidas.

**Semicondutores:** O gás é utilizado na forma de plasma tanto para gravação dos “wafers” de silício como na limpeza das câmeras de deposição do tipo CVD (Chemical Vapour Deposition), em ambos os casos a pureza do SF<sub>6</sub> deve ser de 99,99%. Também é aplicado na preparação de células fotovoltaicas de alto desempenho.

**Painéis LCD:** Utilizado na limpeza de substâncias depositadas na superfície do LCD (Liquid Crystal Display), durante o processo de litografia.

**Medicina:** Na medicina é utilizado como composto para aumento de contraste em ultrassons, cirurgias oftalmológicas e tratamento de perda da audição por infecção no ouvido médio.

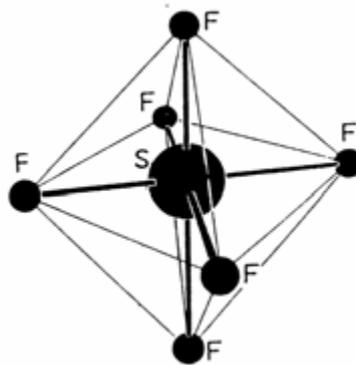
**Gás traçador:** O SF<sub>6</sub>, por ser facilmente detectável por equipamentos simples (detectores de halogênios), é utilizado na determinação de vazamentos de equipamentos e tubulações, assim como na determinação do tempo de residência em reatores químicos e estudos meteorológicos.

**Outros equipamentos de alta tensão:** O SF<sub>6</sub> é utilizado como gás isolante de geradores de alta tensão, aplicados em aceleradores de partículas. Também é utilizado nos estabilizadores de tensão de microscópios eletrônicos; equipamentos de raios-x; fabricação de radares (AWACS); transformadores e capacitores especiais.

### 3.3. Comportamento Químico

O SF<sub>6</sub> é um composto inodoro, incolor, atóxico, não corrosivo e não inflamável, com massa molecular de 146,05. Em condições normais de pressão e temperatura encontra-se na forma de um gás de elevada estabilidade química e esta característica se estende por ampla faixa de temperatura, quando na ausência de catalisadores ou umidade (SOLVAY SF<sub>6</sub>, KOCH, 2003).

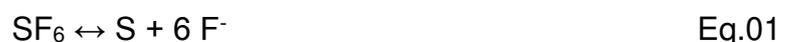
Sua estabilidade química é atribuída ao arranjo simétrico dos átomos de flúor ao redor dos átomos de enxofre (cujos sítios das ligações químicas encontram-se saturados), numa estrutura do tipo octaédrica (Figura 3.3.1). Um indicativo de sua estabilidade é o elevado valor da entalpia de formação deste composto, da ordem de 1096 kJ/mol (BENSON, 1977).



**Figura 3.3.1 - Estrutura molecular do SF<sub>6</sub>(imagem da internet)**

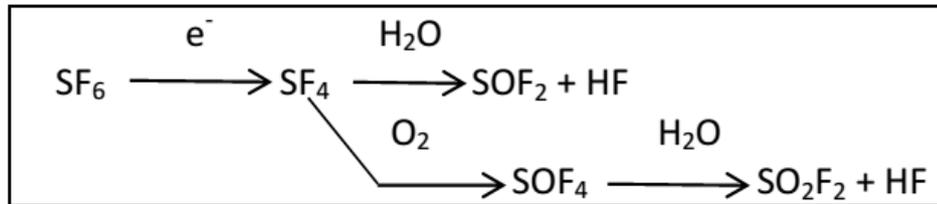
O comportamento químico do SF<sub>6</sub> em temperatura ambiente é completamente previsível, sendo sua reatividade uma das menores entre todos os compostos químicos. Sua degradação é observada a partir de 200 °C na presença de alguns metais, formando fluoretos metálicos e enxofre. No entanto, com os metais usualmente empregados em equipamentos elétricos, sua estabilidade química se prolonga até 500 °C (HONEYWELL).

Adicionalmente, em presença de descargas elétricas, o SF<sub>6</sub> se dissocia em seus constituintes atômicos, conforme equação (01) (KOCH, 2000 & HONEYWELL).



Esses átomos de enxofre e flúor se recombinam com a extinção do arco como mencionado anteriormente. Porém, a recombinação não é completa, já que parte

destes átomos reage com os materiais de construção do equipamento elétrico e/ou com o oxigênio e umidade do ar contidos no interior do equipamento. A Figura 3.3.2 mostra as reações de decomposição do SF<sub>6</sub>, após ser submetido a uma descarga elétrica na presença de umidade e oxigênio (HONEYWELL).



**Figura 3.3.2 – Decomposição do SF<sub>6</sub> quando dissociado na presença de umidade e oxigênio (adaptado de HONEYWELL)**

Os produtos sólidos e/ou gasosos formados (basicamente, fluoretos e sulfetos metálicos, óxidos de enxofre, oxifluoretos de enxofre e ácido fluorídrico) são corrosivos e/ou tóxicos. Conseqüentemente, estes produtos aceleram a degradação do equipamento e, durante intervenções para manutenção, podem causar danos à saúde do operador (AVERY, 2004).

Vale destacar que os materiais normalmente empregados na construção dos equipamentos, tais como, cobre, alumínio, bronze, PTFE (Politetrafluoretileno) e PVC (policloreto de vinila) são resistentes aos ataques químicos. Porém, vidros e porcelanas são atacados significativamente (DAMSKY, 2000).

Outras propriedades do SF<sub>6</sub>, incluindo as que o tornam importante para o setor elétrico, podem ser encontradas nas referências bibliográficas.

### **3.4. Aspectos ambientais da produção e uso do SF<sub>6</sub> – Emissões, programas de reuso e disposição**

Em função do protocolo de Quioto, os governos dos países participantes estabeleceram políticas e metas para a redução da emissão de gases do efeito estufa, entre eles o SF<sub>6</sub>.

Neste contexto, algumas de suas aplicações, tais como, isolamento acústico de janelas, enchimento de pneus e solados de calçados e desgaseificador na fundição de alumínio e magnésio têm sido substituídos por outros materiais ou

tecnologias (BAKKER & OLIVIER, 2000).

No entanto, para o setor elétrico, no qual o SF<sub>6</sub> ainda não possui substitutos à altura, os esforços das empresas são no sentido da redução das emissões, por meio de controle rigoroso de seu inventário, pela melhoria do projeto dos equipamentos (redução da quantidade de gás ou das taxas de vazamento) e pela implantação de programas de reuso do gás degradado, após reciclagem (CHRISTOPHOROU, OLTHOFF & VAN BRUNT, 1997, DAMSKY, 2000).

A reciclagem do gás degradado envolve processos de purificação, que podem ser extremamente simples ou mais elaborados, dependendo do grau de contaminação do gás. Para baixos níveis de impurezas, processos simples são realizados *in loco*, em equipamentos portáteis compostos, normalmente, por um filtro para retenção de sólidos, leitos de alumina ou peneiras moleculares para retenção de umidade e alguns produtos de degradação de caráter ácido, bomba de vácuo, compressor e reservatório para acúmulo do gás purificado. Estes produtos são oferecidos por diversas empresas como Enervac, Wika e EMT (Energy Maintenance Technologies Ltd., empresa do Reino Unido representada pela ABB Brasil).

Para níveis de impurezas mais elevados, a recuperação só é realizada pelos fabricantes do gás ou em empresas especializadas, pois a infraestrutura de purificação é a mesma utilizada na purificação do gás novo após a produção. Dados de literatura indicam que o custo de um gás recuperado varia, dependendo do grau de impurezas, de 35 a 65% do valor do gás novo (DAMSKY, 2000).

Quanto à disposição segura do SF<sub>6</sub>, quando os níveis de impurezas impedem a purificação ou não é economicamente viável, as empresas produtoras do gás realizam sua destruição. Neste caso, o gás degradado é injetado, concomitantemente com hidrogênio, em fornos a temperaturas acima de 1000°C, sendo os produtos obtidos na destruição o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e fluoreto de hidrogênio (HF), que são abatidos em coluna de lavagem de gases, com uma solução alcalina (BESSEDE et. al.).

Apenas para ilustração da possível economia de recursos e de proteção ao meio ambiente, caso todas as ações de redução das emissões estivessem consolidadas no Brasil, e com base no inventário apresentado em 2011 (CETESB, 2011), haveria uma economia de aproximadamente seiscentos e vinte e um mil reais

(R\$ 621.000,00) e não seriam emitidas 164.910 toneladas<sup>1</sup> de CO<sub>2</sub>.

### **3.5. Produção e Purificação do SF<sub>6</sub>**

Os processos de obtenção e purificação do SF<sub>6</sub> possuem algumas rotas tecnológicas, mas de maneira geral, todas possuem os mesmos tipos de operações unitárias, alterando, somente, o tipo de tecnologia empregada para execução de cada operação.

Para a produção de SF<sub>6</sub> são utilizados uma fonte de F<sub>2</sub> e um reator contendo S. Para a purificação utiliza-se um segundo reator com uma fonte de energia (calor ou ondas eletromagnéticas) para decompor o S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, um sistema de abatimento de gases ácidos (lavagem com solução alcalina ou leito seco composto por hidróxido), remoção de umidade (lavagem com ácido sulfúrico concentrado ou remoção por adsorção em alumina ativada) e remoção de contaminantes inertes (destilação sob pressão, separação criogênica ou por membranas porosas).

Devido ao foco deste trabalho, serão expostos somente os métodos de produção limitando-se às tecnologias utilizadas para sintetizar o SF<sub>6</sub>, ou seja, reatores de obtenção de SF<sub>6</sub> por meio da reação entre o F<sub>2</sub> e o S. Para mais informações sobre o tema purificação de SF<sub>6</sub>, as referências, em especial as patentes de sistemas de purificação, podem ser consultadas.

A obtenção do SF<sub>6</sub> é objeto de diversas patentes, mas todas adotam, basicamente, três rotas tecnológicas. Para duas destas rotas, não foram encontradas na literatura consultada indicação ou evidencia de uso comercial. Já a terceira rota, em que se reage o F<sub>2</sub> com o S, é mencionada na literatura como de aplicação comercial (LEWIS, 2001).

A seguir estão descritas as rotas tecnológicas para obtenção do SF<sub>6</sub> e a rota adotada neste trabalho.

#### **3.5.1. Processos de fabricação de SF<sub>6</sub> que não utilizam o F<sub>2</sub> como insumo primário**

O S em pó é adicionado junto a um fluoreto metálico (de cobre (Cu), prata

---

<sup>1</sup> Cálculo realizado considerando-se: emissão total de 6.9 toneladas e preço médio de compra de 90 R\$/kg de SF<sub>6</sub>

(Ag), mercúrio (Hg) ou misturas destes) em um primeiro reator e a mistura é aquecida entre 113°C e 444°C<sup>2</sup> (MILLER, 1997). O produto obtido nesta reação é o tetrafluoreto de enxofre (SF<sub>4</sub>), na forma gasosa, e sulfetos metálicos na forma sólida. O SF<sub>4</sub> é direcionado a um segundo reator, no qual reage com oxigênio (O<sub>2</sub>) em temperaturas que variam entre 100°C e 550°C (MILLER, 1997), tendo como produto o SF<sub>6</sub> e dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), que seguem para os processos de purificação.

O sulfeto metálico sólido, obtido na primeira reação, segue para recuperação. Para tal, o mesmo é direcionado a um terceiro reator, com temperatura de ~150°C (MILLER, 1997), em qual reage com fluoreto de hidrogênio (HF) e oxigênio (O<sub>2</sub>). O produto desta reação é o fluoreto metálico de origem e os subprodutos são óxidos de enxofre. O produto é reutilizado para produção de SF<sub>4</sub>, fechando-se o ciclo.

As reações químicas envolvidas neste processo são apresentadas abaixo:



Em que  $\alpha$  representa os números inteiros 2 ou 3.

O autor ainda relata que este processo é mais econômico, menos poluente, menos perigoso e com maior rendimento comparado a outros processos, mas não apresenta dados numéricos em suas patentes (MILLER, 1997). Este processo também é tratado por MUTTIERTIES, et. al. (1959) e MUTTIERTIES, et. al. (1962).

Outro ponto importante não abordado pelos autores é a possibilidade de perdas dos metais nobres (Cu e/ou Ag), assim como o potencial de gerar efluentes contendo Hg.

### 3.5.2. Reação direta entre o F<sub>2</sub> e S fundido ou vapor

Neste método, o F<sub>2</sub> produzido eletroliticamente é posto em contato com o S em um reator aquecido acima de 120°C para garantir a fusão do enxofre. O produto

---

2 Temperatura utilizada para o Fluoreto de Prata (AgF)

(SF<sub>6</sub>) e subprodutos (SF<sub>2</sub>, SF<sub>4</sub>, S<sub>2</sub>F<sub>2</sub> e S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>) são direcionados a um segundo reator, com temperatura em torno de 400°C (MASSONE, 1977) em que ocorre a pirólise do S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, gerando SF<sub>6</sub> e SF<sub>4</sub>.

As reações químicas envolvidas nesta rota tecnológica estão apresentadas abaixo:



em que:

$$a = 1 \text{ ou } 2$$

$$b = 2, 4 \text{ ou } 10$$

$$\alpha, \beta \in \mathbb{R}$$

$$X = \text{Convers\~{a}o (entre 0 e 1)}$$



A decomposi\~{c}\~{a}o do S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, apresentada pela Equa\~{c}\~{a}o (07) pode ser necess\u00e1ria quando se opera em temperaturas mais elevadas e a rea\~{c}\~{a}o apresentada pela Equa\~{c}\~{a}o (08) \u00e9 uma rea\~{c}\~{a}o paralela que ocorre na c\u00e9lula eletrol\u00edtica quando se utiliza\~{c}\~{a}o de anodos de carbono.

### 3.5.3. Adi\~{c}\~{a}o de p\u00f3 de enxofre ao eletr\u00f3lito da c\u00e9lula de produ\~{c}\~{a}o de F<sub>2</sub>

A produ\~{c}\~{a}o de F<sub>2</sub> \u00e9 realizada em c\u00e9lulas eletrol\u00edticas pelo processo de eletr\u00f3lise de um sal fundido, o KF.nHF, (onde 0,9 < n < 3, em fun\~{c}\~{a}o do projeto). A proposta desta rota tecnol\u00f3gica \u00e9 de aproveitar a c\u00e9lula eletrol\u00edtica como um reator qu\u00edmico de produ\~{c}\~{a}o de SF<sub>6</sub>, por meio da adi\~{c}\~{a}o de S em p\u00f3 ao sal fundido (eletr\u00f3lito). Desta forma, o F<sub>2</sub> formado no anodo reage imediatamente com o S presente no eletr\u00f3lito, obtendo-se SF<sub>6</sub>, o qual \u00e9 exaurido por tubula\~{c}\~{a}o para um sistema de purifica\~{c}\~{a}o.

Os autores desta rota tecnol\u00f3gica afirmam que o rendimento da rea\~{c}\~{a}o \u00e9

proporcional a relação de eletrólito/enxofre, podendo atingir uma porcentagem de até 92% (UKIHASHI, 1971). As reações químicas envolvidas nesta rota tecnológica são as mesmas da rota anterior, Equações de (05) a (08).

O inconveniente desta rota é a necessidade de construção de células eletrolíticas de produção de  $F_2$  de uso exclusivo para produção de  $SF_6$ . Como também se prevê, por meio da experiência do CTMSP com células eletrolíticas, dificuldades operacionais para reposição constante do S consumido além da aceleração da taxa de corrosão das ligas de construção da célula, devido a possível formação de  $H_2SO_4$ . Com base no exposto, acreditou-se que essa rota tecnológica ainda necessita superar alguns desafios para se tornar viável para o uso industrial.

### **3.6. Obtenção do $SF_6$ no CTMSP**

Dentre as rotas existentes, foi selecionada a reação do S fundido com  $F_2$  que, além de ser citada como única utilizada industrialmente, é mais adequada à estrutura de produção de  $F_2$  existente no CINA – CTMSP.

O  $F_2$  gerado é carregado para fora da célula utilizando-se  $N_2$  como gás de arraste. Esta corrente gasosa também arrasta vapores de HF e, por este motivo, uma purificação da corrente é realizada. Para isto, se utiliza uma armadilha criogênica que consiste em um vaso cilíndrico, com internos especialmente desenvolvidos, inserido em um “dewar” com nitrogênio líquido, em qual o HF é retido devido à baixa temperatura.

A reação entre o  $F_2$  e o S é realizada em um reator cilíndrico vertical com aquecimento indireto por resistências em um forno com isolamento e controle de temperatura. A corrente gasosa é injetada no reator por meio de um tubo injetor que se prolonga até a proximidade da superfície do S líquido e, após a reação entre o  $F_2$  e S, o produto eflui pelo topo do reator.

A corrente gasosa efluente do reator é direcionada para o reator de pirólise do  $S_2F_{10}$  e, em seguida, para um sistema de purificação composto por colunas para retirada dos subprodutos por lavagem com solução aquosa de KOH e coluna de secagem com alumina ativada.

A purificação final do  $SF_6$ , ou seja, a remoção do  $N_2$  e demais inertes que

podem estar presentes na corrente gasosa, é realizada por meio de separação criogênica.

### **3.7. Produção de SF<sub>6</sub>**

Tendo em vista que, para obtenção de SF<sub>6</sub> se faz necessário o uso de produtos químicos perigosos que exigem cuidados especiais em seu manuseio, os parágrafos a seguir trazem uma breve descrição dos 3 principais produtos utilizados no processo.

#### **Enxofre (S)**

Nas CNTP apresenta-se na forma de um sólido amarelo formado por anéis compostos por 8 átomos, apresenta densidade 2,07 g.cm<sup>-3</sup>. Seu ponto de fusão na forma rômica é 107 °C (contudo, ao atingir 95,6°C o sólido se altera de S-rômico para S-beta, cujo ponto de fusão é 115°C) e ao se fundir torna-se um líquido amarelo e apresenta redução no valor da densidade para um valor em torno de 1,8 g.cm<sup>-3</sup>.

Ao atingir ~160°C os anéis de 8 átomos se desfazem formando longas cadeias e tornando o líquido castanho-avermelhado e mais viscoso, atingindo seu valor máximo em 200°C; após esta temperatura ocorre redução da viscosidade. Se resfriado rapidamente, o S se solidifica assumindo sua forma amorfa, mantendo a cor castanho-avermelhada e apresentando redução na densidade para 1,92 g.cm<sup>-3</sup> e elevação no ponto de fusão para 120°C (POWELL & EYRING, 1943, GREENWOOD & EARNSHAW, 1997).

O S reage com o ar formando gases tóxicos (p.e. SO<sub>2</sub>) por isto sua manipulação deve ser feita com precauções quando em temperaturas acima da temperatura ambiente e principalmente em estado líquido. O ponto de fulgor do S é de 160°C e o ponto de autoignição é 232°C (INCHEM).

#### **Fluoreto de Hidrogênio (HF) ou (Ácido Fluorídrico Anidro)**

De acordo com as informações do produtor (Pelchem, África do Sul) o HF é um líquido incolor com ponto de ebulição de 19,5°C; quando em solução possui característica de ácido fraco, porém é incompatível com óxidos, silicatos e a maioria dos metais, sendo comumente armazenado em recipientes plásticos,

particularmente plásticos fluorados (p.e. PTFE).

O limite de exposição ocupacional para o HF é 3 ppm, ou seja, este é o limite máximo no qual se pode trabalhar 8 horas por dia e uma exposição a 30 ppm é imediatamente perigoso a vida e a saúde.

## **Flúor (F<sub>2</sub>)**

De acordo com as informações do produtor (Pelchem, África do Sul) à CNTP, gás amarelado altamente reativo que apresenta ponto de liquefação de -188°C. É explosivo em contato com O<sub>2</sub> e inflama em contato com matéria orgânica (em particular óleos e graxas). O limite de exposição recomendado varia de 0,1 ppm (OSHA) e 2 ppm (ACGIH).

### **3.7.1. Processos de obtenção de SF<sub>6</sub>**

Como citado anteriormente, a produção de SF<sub>6</sub> é objeto de diversas patentes. Abaixo segue a descrição dos resultados obtidos pelos pesquisadores e inventores, o que permite inferir alguns pontos importantes para este processo e avaliar quais são os fatores de maior importância. Vale ressaltar que a produção e o uso do SF<sub>6</sub> se iniciaram em meados do século 20, o que, por consequência, faz com que a maior parte da pesquisa desenvolvida remeta ao mesmo período. Isto, no entanto, não reduz a importância estratégica e a relevância tecnológica da produção deste gás pelo Brasil.

Abaixo, seguem as descrições dos resultados obtidos nas patentes consideradas mais relevantes ao trabalho aqui realizado.

WATSON et. al. (1967) propõem um reator para produção de diversos fluoretos, dentre eles o de S, em qual a reação ocorre entre o F<sub>2</sub> gás e o vapor de S (ou outro reagente). Para tal, utiliza-se um vaso com o S fundido e próximo a temperatura de evaporação (444°C) e os vapores gerados são direcionados à câmara do reator na qual o F<sub>2</sub> é alimentado.

De acordo com os autores da patente, é possível se obter diferentes fluoretos de enxofre com este equipamento, tais como SF<sub>6</sub> e SF<sub>4</sub>, sendo o produto definido pelo controle estequiométrico, e apresentando bons resultados com variações de ±5% do valor estequiométrico.

Os valores obtidos nesta patente foram citados em 3 exemplos, sendo que no

primeiro exemplo foram injetados 100 g de  $F_2$  junto a três diferentes massas de S e medindo-se a composição da saída. Os valores de cada experimento estão apresentados na Tabela 3.7.1.

A razão mássica entre o S e o  $F_2$  ( $S/F_2$ ) na molécula de  $SF_6$  é de 0,28. No primeiro experimento a razão  $S/F_2$  é 0,013 menor, ou seja, há excesso de  $F_2$ , enquanto no segundo e terceiro experimentos, as razões são 0,015 e 0,076 maiores, respectivamente. Os resultados destes testes sugerem uma forte influência da estequiometria na distribuição dos produtos, sendo que mesmo um pequeno excesso de S favorece a geração de subprodutos.

Uma patente publicada por MONTEDISON (1966) propõe que a reação seja realizada em um reator horizontal com S fundido e a altura entre o leito de S e o “teto” do reator seja entre 30 mm e 50 mm, sendo o  $F_2$  injetado preferencialmente de maneira paralela ao leito de S, não ultrapassando um ângulo de  $45^\circ$ . A vazão de  $F_2$  citada é de 0,18 a  $1,2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$  de área de superfície de S e a temperatura de operação entre  $150^\circ\text{C}$  e  $210^\circ\text{C}$ .

**Tabela 3.7.1: Valores obtidos nos testes realizados por WATSON et. al. (1967).**

Teste	Entrada do Reator			Saída do Reator			
	$F_2$	S	Razão mássica $S/F_2$	$F_2$	$SF_6$	$SF_4$	$S_2F_{10}$
1°	100 g	26,7 g	0,267	5 g (3,9 %)	121,7 g (96,1 %)	0 g (0 %)	0 g (0 %)
2°	100 g	29,5 g	0,295	0 g (0 %)	114,1 g (88,1 %)	15,4 g (11,9 %)	0 g (0 %)
3°	100 g	35,6 g	0,356	0 g (0 %)	50,8 g (39,7 %)	71,6 g (50,4 %)	13,2 g (9,9 %)

O autor também cita uma variação do reator com chicanas (“baffles”). Nesta variação, as chicanas se iniciam na parte superior do casco do reator e seguem até ficarem ligeiramente imersas no S fundido, de modo a permitir a operação sem necessidade de pressurização do  $F_2$  (considerando-se a pressão de operação de uma célula de produção industrial).

Variando os parâmetros citados acima, os autores relataram a obtenção de valores, em porcentagem de  $SF_6$  entre 98% e 99,4%. Neste estudo não foi considerada a influência do HF contido na corrente gasosa.

GALL (1951) em sua patente “Production of Sulfur Hexafluoride”, descreve um método de produção de  $SF_6$  no qual injeta o  $F_2$  perpendicularmente à superfície do S fundido com possibilidade de o processo ser realizado continuamente, já que permite adição intermitente de S, utilizando-se de um selo formado pelo próprio S fundido ao inserir uma barreira física que separa a zona de reação, onde há  $F_2$ , da zona de alimentação.

Das três configurações de reatores apresentados por GALL (1951), duas consistem de cilindros verticais com adição de  $F_2$  no centro do reator e saída na parte superior; o terceiro possui maior seção horizontal, porém também apresenta a injeção de  $F_2$  na superfície e saída na parte superior do reator; no entanto, na saída do reator, há uma continuidade na qual a reação continua na fase gasosa. Esta continuação do reator consiste em duas seções, cada uma formada por um tubo com menor diâmetro com relação ao reator, e que possuem ângulos opostos o que, de acordo com o autor, retém sólidos arrastados.

Este formato geral dos reatores, com saída pela parte superior, é defendido pelo autor sob o argumento de que os reatores, até então utilizados, que possuem formato horizontal (algo semelhante a um “plugflow”), geram muitos fluoretos de enxofre (que não o  $SF_6$ ) e também permitem a passagem de muito  $F_2$  sem reagir.

Nesta mesma patente também é citado o fato de que a velocidade do fluxo de  $F_2$  sobre a superfície deve ser baixa; logo, o diâmetro da tubulação que injeta o  $F_2$  deve ser grande o suficiente para tal, assim como o tubo de entrada de  $F_2$  não deve estar posicionado muito próximo à superfície do S fundido, sendo recomendada a distância entre 1 e 6 polegadas (entre 25,4 mm e 152,4 mm).

Nos testes realizados nos reatores supracitados, mantendo a temperatura do leito de S fundido em  $\sim 130^\circ C$  e alimentando  $F_2$  a uma taxa de uma libra por hora (0,454 kg/h) em uma área superficial de S entre 20 e 100 polegadas quadradas

(entre 129 cm<sup>2</sup> e 645,16 cm<sup>2</sup>), os resultados obtidos na corrente de saída do reator foram: 80% SF<sub>6</sub>, 15% fluoretos menores de enxofre, 4% HF e 1% de ar.

Como observado acima, o autor cita presença de ar no produto do reator, o que é tratado pelos demais autores como sendo deletério ao processo. Este ar provavelmente é proveniente do sistema de alimentação contínua do S, já que não se faz qualquer menção quanto ao sistema ser isolado.

Em uma patente publicada em 1966, a “Société D'électrochimie, D'électrométallurgie et desAciériesÉlectriques D'ugine” trata da produção de SF<sub>6</sub> pela reação entre o F<sub>2</sub> gasoso e gases contendo S, tais como o H<sub>2</sub>S e o CS<sub>2</sub> na presença de um gás inerte, no caso, N<sub>2</sub>. A reação é realizada em uma câmara, mantida entre 200°C e 300°C, em que os reagentes são injetados, sendo os gases pré-aquecidos a 300°C.

Os autores recomendam a utilização de F<sub>2</sub> na quantidade equivalente à estequiometria ou com algum excesso. Além de SF<sub>6</sub>, esta reação gera o subproduto, em função do gás contendo S utilizado, que pode ser recuperado.

As reações envolvidas estão apresentadas abaixo.



DI GIOACCHINO et. al. (1980), tratam de um método de produção de SF<sub>6</sub> que se utiliza da reação entre vapor de S, arrastado por um gás inerte, e F<sub>2</sub> em uma câmara de combustão.

O gás inerte, que pode ser o próprio SF<sub>6</sub> produzido, é injetado em um vaso contendo S fundido para que arraste o vapor deste. Esta corrente gasosa é superaquecida para evitar que o vapor condense e se deposite, causando entupimento nas tubulações e acessórios, e em seguida é injetada por meio de um bico que possui duas vias (na outra via é injetado o F<sub>2</sub>). A temperatura da câmara é mantida entre 300°C e 550°C, em função da temperatura da corrente gasosa.

Os autores relatam composição para os produtos deste processo de aproximadamente 94% de SF<sub>6</sub>, 5% de HF e entre 0,5% e 1% de F<sub>2</sub>.

KLEINBERG et. al. (1966), em sua patente sobre produção de SF<sub>4</sub>, expõe que a princípio a reação entre F<sub>2</sub> e S formando SF<sub>4</sub> em elevadas temperaturas foi

inesperada, já que esta era normalmente realizada pela reação do  $F_2$  com um filme de S depositado sobre a parede de um reator em temperatura de  $-75\text{ }^\circ\text{C}$ .

De acordo com os dados obtidos por KLEINBERG et. al., (1966), é possível notar a obtenção de  $SF_4$  quando a temperatura da reação ultrapassa  $260\text{ }^\circ\text{C}$ , tendendo a aumentar a formação de  $SF_4$  até uma temperatura de  $320\text{ }^\circ\text{C}$  após a qual, outros fluoretos ( $S_xF_y$ ) além do  $SF_6$ , começam a aparecer.

Vale ressaltar que MOISSAN et. al. (1930) e GALL (1951), realizando testes para obtenção de  $SF_6$ , obtiveram  $SF_4$  quando a temperatura, medida no enxofre fundido, estava acima de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Isto se deve ao fato de que a reação é altamente exotérmica, ocasionando o aumento da temperatura na zona de reação (KLEINBERG et. al., 1966).

A Tabela 3.7.2 foi elaborada com os valores apresentados por KLEINBERG et. al. (1966) e demonstra alguns resultados obtidos em função da temperatura medida na zona de reação. Vale observar que, apesar dos autores citarem as massas de reagentes e produto, não fica claro no texto se as porcentagens e razão  $SF_6/SF_4$ , apresentadas na tabela, estão em massa ou em mol.

**Tabela 3.7.2: Valores obtidos nos por KLEINBERG et. al. (1966).**

T na zona de reação ( $^\circ\text{C}$ )	% $SF_4$	% $SF_6$	Razão $SF_4/SF_6$	Outros ( $S_xF_y$ )
260	7	93	0,08	-
290	15	85	0,18	0,2
300	50	50	1	0,5
310	90	10	9	1,2
320	96,5	0,9	99	2,5
365	75	0	-	~25
440	~55	0	-	~45

A Figura 3.7.1 traz o gráfico apresentado no trabalho de KLEINBERG et. al. (1966). Vale ressaltar que este trabalho tratava da produção de  $SF_4$  e por este motivo o foco é dado na zona na qual a formação deste produto é favorecida, no entanto, também é possível notar a zona na qual ocorre a formação predominante de  $SF_6$ .

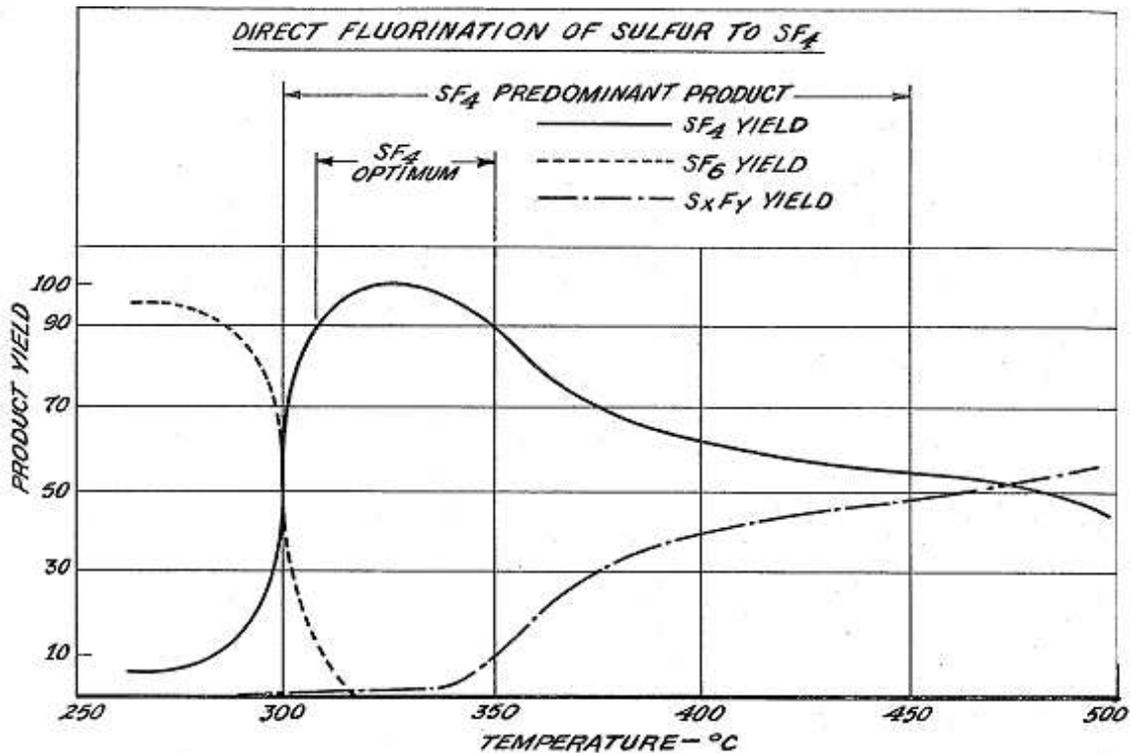


Figura 3.7.1- Figura apresentada por KLEINBERG et. al. (1966).

Estes dados foram obtidos em um reator descrito como um tubo vertical no qual a injeção do F<sub>2</sub> foi realizada perpendicularmente à superfície do S, a uma distância de aproximadamente duas polegadas (~50mm) da superfície.

Apesar de citar apenas a utilização de F<sub>2</sub>, o autor cita a diluição do F<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, Argônio ou outro gás inerte como forma de controlar a temperatura do reator, em função da reação ser altamente exotérmica. Além disso, o autor cita que o processo é realizado em pressão atmosférica ou próximo desta.

Outro ponto importante citado pelo autor da patente para produção de SF<sub>4</sub> é a necessidade de uma grande área de reação entre o flúor e o S e não haver excesso de F<sub>2</sub>. Isto condiz com o citado por WATSON et. al. (1967), que o excesso de F<sub>2</sub> favorece a formação de SF<sub>6</sub>.

O autor propõe ainda que, em função da verificação de que em um reator de 4 polegadas houve uma ótima conversão em SF<sub>4</sub>, para um reator maior, bicos aspersores de F<sub>2</sub> poderiam ser instalados distanciados entre 3 e 6 polegadas entre si, aumentando assim a taxa de produção e mantendo a mesma conversão.

BURG et. al., 1958, em sua patente "preparation of disulfurdecafluoride" (preparação de decafluoreto de disulfureto), tratam da produção deste composto que

é um subproduto da reação de formação do SF<sub>6</sub>, no entanto, devido a sua elevada toxicidade e baixa persistência (rápida decomposição), foi tratado como um potencial agente químico para ser utilizado em guerras.

Os autores citam as condições para a produção de S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> indicando que maiores rendimentos são obtidos quando o enxofre é aquecido próximo de seu ponto de fusão, porém permanecendo sólido, formando apenas uma camada líquida na superfície, e quando a temperatura na zona de reação não ultrapassa 200°C, já que acima desta inicia-se a decomposição do S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>.

Outro fator citado como favorável à formação de S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> é a utilização o F<sub>2</sub> diluído em um gás inerte (p.e. N<sub>2</sub>), em uma razão N<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> entre 5 e 30. Outro ponto citado é que, nota-se maior formação de S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> quando o reator é maior, ou seja, apresenta maior área superficial.

Fatores como a umidade e presença de O<sub>2</sub> são tratados como deletérios já que formam oxifluoretos de enxofre; no entanto, estes fatores são deletérios à produção de qualquer fluoreto de enxofre, inclusive SF<sub>6</sub>. O S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> é inerte à lavagem com soluções alcalinas normalmente utilizadas para purificação do SF<sub>6</sub> e é removido por meio de sua decomposição em SF<sub>6</sub> e SF<sub>4</sub> que se inicia em temperaturas acima de 200°C, mas é comumente realizada entre 300°C e 450°C, o que remove a maior parte deste subproduto. A purificação final do S<sub>2</sub>F<sub>10</sub> é realizada por destilação fracionada e os pontos de fusão e ebulição deste composto, citados na patente, são, respectivamente, -53°C e 30,1°C.

Diante do exposto nos itens anteriores, fica evidente a influência das variáveis que se propõe avaliar neste trabalho, na conversão dos reagentes à SF<sub>6</sub>. As várias F<sub>2</sub>/S e Temperatura, conforme os estudos sugerem, apresentam efeitos sobre a distribuição de produtos durante a reação entre S e F<sub>2</sub>, sendo percebido um aumento de subprodutos em temperaturas acima de 250°C. Por outro lado, pode-se estabelecer como um limite inferior T=160°C, já que nesta T ocorre a transição do arranjo molecular do S. Também se nota que o excesso de F<sub>2</sub> favorece a formação de SF<sub>6</sub>, porém pode-se inferir que há um limite para esta influência, a partir do qual o F<sub>2</sub> passa a ser desperdiçado.

Adicionalmente, os relatos sobre os equipamentos e métodos utilizados direcionam a confecção de um aparato experimental seguro e eficiente para o estudo em questão. Por último, as considerações ambientais (mais recentes) e de segurança, expõem a necessidade de cuidados especiais durante o preparo e

realização dos testes.

#### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Para a realização deste estudo, foi utilizada a estrutura do CINA – CTMSP. Neste centro há infraestrutura própria para trabalhos com  $F_2$  e HF, tal como recomendado pelo Exército, além de apoio especializado para atendimento a emergências com estes materiais, tendo em vista a elevada toxicidade dos mesmos.

Abaixo seguem as descrições do aparato experimental, dos principais reagentes, métodos analíticos, do modelo matemático e planejamento experimental utilizados neste trabalho.

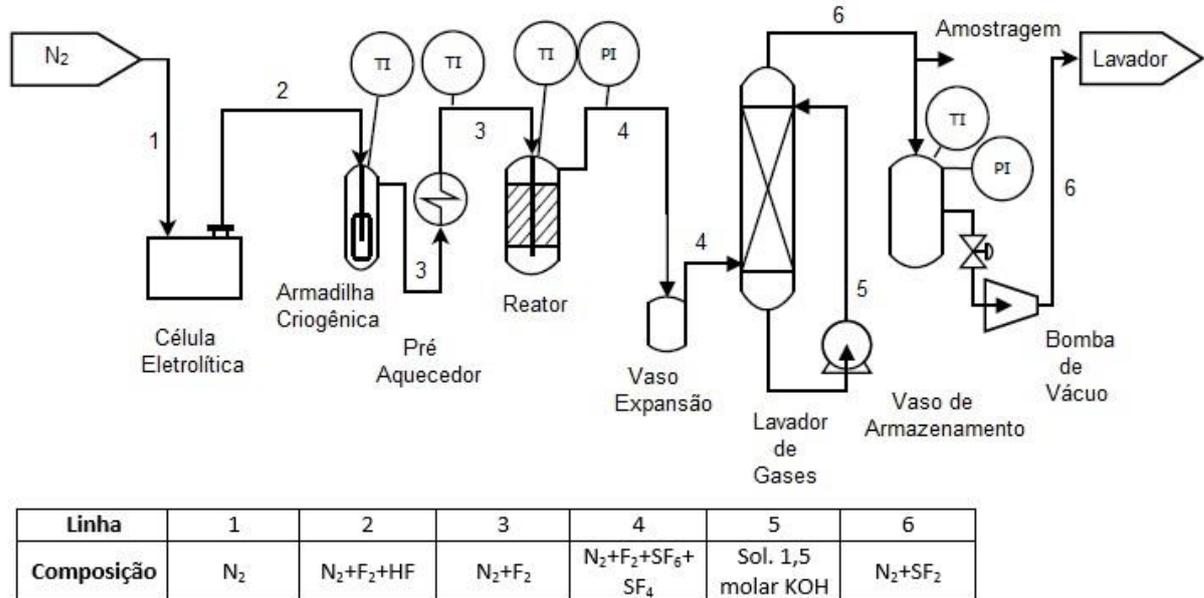
##### **4.1. Aparato experimental**

Para a realização dos experimentos, um aparato foi desenvolvido e construído para possibilitar a obtenção de dados que permitissem verificar a conversão do  $F_2$  em  $SF_6$  nas diversas condições experimentais.

Os principais materiais, equipamentos e compostos químicos utilizados para os testes foram:

- Célula eletrolítica para produção de  $F_2$  com retificador de corrente;
- Armadilha criogênica;
- Pré-Aquecedor de  $F_2$ ;
- Reator de  $SF_6$ ;
- Vaso de segurança (em caso de refluxo);
- Lavador de Gases para purificação do  $SF_6$ ;
- Bomba de vácuo;
- Vaso Pulmão;
- Balança analítica marca Sartorius com capacidade máx. 5200 g, min. 5 g, e = 1 g d = 0,1 g;
- Cromatógrafo a gás GC 17A Shimadzu com coluna PLOT Agilent J&W GS-GasPro com comprimento de 30 m e detector tipo TCD;
- Seringa “gastight” Hamilton de 1000  $\mu$ L;
- Cromatógrafo de íons DIONEX DX600 com coluna de guarda IONPAC® AG11 de 4x50 mm, coluna analítica IONPAC® AS11 de 4x250 mm, supressor ASRS® 300, válvula de 6 vias e detector DS3-1 coluna.

O fluxograma do aparato experimental (excluindo-se a parte analítica) está apresentado na Figura 4.1.1. Em seguida, há uma descrição de cada equipamento.



**Figura 4.1.1: Aparato Experimental**

### Célula eletrolítica

Neste equipamento são adicionados  $\text{KHF}_2$  e  $\text{HF}$  em uma proporção compreendida entre 0,9 e 3 mols de  $\text{HF}$  para cada mol de  $\text{KHF}_2$ , dependendo do projeto em questão. A mistura forma um eutético de baixo ponto de fusão que permite operar por meio da eletrólise ígnea.

No interior deste equipamento existem duas câmaras, uma anódica, em que ocorre a formação do  $\text{F}_2$ , e outra catódica, em que ocorre a formação do  $\text{H}_2$ . Estas câmaras possuem uma separação entre suas fases gasosas que é realizada por um aparato denominado “saia” que se prolonga até certa profundidade, determinada em projeto, no sal fundido. Isto implica, no entanto, em não haver separação entre as câmaras fase líquida, já que isto impediria a homogeneização do eletrólito.

A necessidade de separação das fases gasosas e homogeneização da fase líquida tornam a operação da célula eletrolítica sensível a variações de pressão, já que o entupimento ou elevada perda de carga na saída de uma das câmaras ocasionaria a mistura dos gases, tendo como consequência a recombinação espontânea e explosiva do  $\text{F}_2$  com  $\text{H}_2$ , podendo ocasionar danos não só ao equipamento, como à segurança do operador.

A célula eletrolítica utilizada durante este estudo é de pequeno porte, podendo atingir uma produção de  $F_2$  equivalente a uma corrente de 40 Ampères utilizando-se eletrodos de níquel. A produção de  $F_2$  em uma célula eletrolítica é obtida por meio da equação geral da eletrólise:

$$m_A = F \cdot E \cdot i \cdot t \quad \text{Eq.11}$$

Aplicando-se a produção de  $F_2$ , pelo período de uma hora e adicionando-se o termo de rendimento, obtém-se:

$$m_{F_2} = \frac{1}{2.96485} \cdot 38 \cdot i \cdot 3600 \cdot r \quad \text{Eq.12.1}$$

$$m_{F_2} = 0,709 \cdot i \cdot r \quad \text{Eq.12.2}$$

Para este trabalho, será assumido o valor previamente determinado de rendimento, que é de aproximadamente 85%, que quando aplicado à Equação (12.2), gera o resultado de  $\sim 0,6 \cdot i$ , ou seja, 60% do valor da corrente em gramas de  $F_2$  por hora (g de  $F_2$ /h).

Adicionalmente, há arraste de HF pela corrente gasosa que eflui da célula; no entanto, este valor não será levado em conta e seu efeito não será medido, dada a utilização da armadilha criogênica e a dificuldade operacional de se computar separadamente os dados do  $F_2$  e do HF.

Um fator importante para os experimentos é que esta célula utiliza injeção de  $N_2$  gasoso para medição de nível e para arraste dos gases gerados nas câmaras. O valor mínimo de injeção de  $N_2$  para a operação é de 12 NL/h na câmara de  $F_2$ . Assim sendo, esta quantidade de  $N_2$  acompanhará o  $F_2$  em sua utilização final, agindo como um inerte.

### **Armadilha criogênica**

Este equipamento tem por objetivo purificar a corrente gasosa proveniente da célula eletrolítica de todo HF arrastado, evitando que este chegue ao reator, podendo mascarar os dados e prejudicar o processo em si causando reações paralelas com o S e formando compostos indesejados.

O princípio de funcionamento está baseado no fato de o HF se liquefazer a

19,5°C em pressão de 1 atm, enquanto o F<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub> (também presente, utilizado como gás de arraste) liquefazem a temperaturas bem inferiores, -188,1°C e -195,8°C, respectivamente.

A armadilha criogênica possui internos que favorecem o contato da corrente gasosa e opera em temperaturas em torno de -150°C, sendo refrigerado por nitrogênio líquido. Este procedimento remove a maior parte do HF arrastado pela corrente gasosa.

### **Pré-aquecedor de F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**

O pré-aquecedor é constituído por uma serpentina posicionada no interior de um forno com isolamento e aquecimento por resistências elétricas que possui controle de temperatura.

### **Reator de SF<sub>6</sub>**

O reator consiste de um cilindro vertical de 90 mm de diâmetro interno e 450 mm de altura, possui poço para termopar que se prolonga até 20 mm do fundo e entrada de gás por um tubo tipo pescador com diâmetro externo de 12,7 mm e que se prolonga até 50 mm do fundo do reator. Este tubo é fechado na ponta e possui 4 furos de 3 mm de diâmetro em suas laterais que estão posicionados a 10 mm do final do tubo e em formato de cruz. A saída dos gases, após a reação, ocorre pela parte superior do reator.

O aquecimento é do tipo indireto feito por um forno elétrico com controle de temperatura e isolamento térmico. O aquecimento é feito somente até a altura de 150 mm, garantindo que somente a região do reator contendo S seja aquecida.

Acima do leito de S e antes da saída de gases do reator, na zona sem aquecimento, há uma sequência de placas intercaladas (chicanas) com o objetivo de aumentar o tempo de retenção no interior do reator e de reter possíveis vapores de S que podem ser arrastados pela corrente gasosa em caso de sobretemperatura, visto que os vapores podem se depositar nas tubulações e válvulas causando entupimentos (que podem, como consequência, causar problemas operacionais na célula eletrolítica).

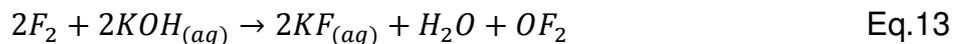
### **Lavador de Gases**

Este equipamento consiste de um lavador especialmente projetado para

abater HF, F<sub>2</sub> e seus derivados reativos e funciona com um fluxo concorrente de uma solução de KOH a 1,5 M e tem por objetivo reter as impurezas (F<sub>2</sub> excedente e S<sub>x</sub>F<sub>y</sub>) da corrente gasosa, permitindo apenas a passagem dos gases inertes (SF<sub>6</sub> e N<sub>2</sub>).

Apesar de haver recomendações encontradas para se utilizar fluxo concorrente já que, segundo SLESSER & SCHRAM (1951), a utilização de fluxo contracorrente com F<sub>2</sub> torna o projeto inviável devido à elevada corrosão nos bicos de alimentação, este lavador de gases utiliza fluxo contracorrente sendo, porém, feito em polipropileno.

Com relação ao teor de KOH, é recomendada a utilização de solução entre 5% e 10% (RING & ROYSTON, 1973), porém há recomendação clara para a não utilização de solução abaixo de 5% (m/m) (SLESSER & SCHRAM, 1951), devido ao fato de que soluções muito diluídas podem alterar os produtos da reação de KF, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> (conforme será visto adiante e apresentado na Equação (15), para KF, H<sub>2</sub>O e OF<sub>2</sub> (LEBEAU & DAMIENS, 1929), conforme equação (13).

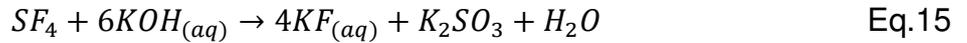
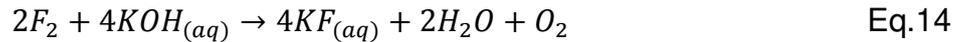


O composto em questão é o difluoreto de oxigênio, OF<sub>2</sub>. Este composto é explosivo e altamente oxidante e pode reagir com a água, além de ser muito tóxico, sendo seu valor de IDLH igual a 0,5 ppm (CAMEO).

Com relação ao processo, SLESSER & SCHRAM (1951) demonstram que, em um lavador deste tipo com vazão de 5 gal/min (~19 L/min) com uma solução caustica (p.e. NaOH, KOH) a 8%, é suficiente para abater quantidades de F<sub>2</sub> até 3 lb/h (~1360 g/h) com eficiência de 100% mesmo estando diluído em N<sub>2</sub> em uma mistura 45% F<sub>2</sub> e 55% N<sub>2</sub> em volume.

Em função da recomendação supracitada de se utilizar soluções cáusticas acima de 5% (m/m) e da literatura citar que 8% (m/m) é suficiente para abater o F<sub>2</sub> com eficiência, neste trabalho foi utilizada uma solução 1,5 M (~8,7% m/m) para facilitar a preparação e reprodutibilidade de uma solução padrão para o lavador. O volume utilizado em cada experimento foi de 3 L.

Neste equipamento também ocorre o abatimento dos subprodutos da reação, que aqui serão tratados como SF<sub>4</sub> conforme será visto na Seção 4.6. As reações do F<sub>2</sub> e do SF<sub>4</sub> com o KOH estão apresentadas a seguir.



E, em presença de  $O_2$ , ocorre a reação:



no entanto, para a análise de teor de S, o composto formado não é relevante.

### Vaso pulmão e ponto de amostragem

Este vaso possui indicador de pressão e temperatura e tem por objetivo estocar a corrente gasosa e servir como amortecedor entre a bomba de vácuo e o sistema de produção. Na entrada do vaso há um ponto de amostragem que consiste de uma conexão flangeada tipo CF16 na qual foi adaptado um septo de silicone revestido de PTFE, conforme demonstram as Figuras 4.1.2a e b em que se obtêm as amostras com auxílio de uma seringa “gastight”.



**Figura 4.1.2a: Ponto de amostragem**



**Figura 4.1.2b: Septo de silicone revestido com PTFE**

### **Bomba de Vácuo**

Esta bomba de vácuo possui válvula tipo agulha para controle de vazão e tem por objetivo a evacuação inicial do vaso pulmão e servir como força motriz para a movimentação da fase gasosa através do processo como um todo.

### **4.2. Reagentes**

Os reagentes utilizados nos experimentos estão listados abaixo.

- Enxofre em pó (99,95%);
- Fluoreto de Hidrogênio (99,99%);
- Bifluoreto de Potássio (99,9%);
- Hidróxido de Potássio (85%);
- Nitrogênio gasoso (99,99%);
- Hélio (He) (99,99%).

### **4.3. Métodos analíticos**

#### **Determinação de S e F-**

A determinação do S e do F<sup>-</sup> foi realizada por cromatografia de íons em um aparelho marca DIONEX modelo DX600 com detector DS3-1, utilizando uma coluna de guarda IONPAC<sup>®</sup> AG11 de 4x50 mm, uma coluna analítica IONPAC<sup>®</sup> AS11 de

4x250 mm e uma supressora ASRS® 300.

As injeções das amostras foram realizadas por meio de uma seringa, passando por uma válvula de 6 vias em qual ocorreu a eluição da amostra com água ultrapura e uma solução de NaOH 0,035M. O volume de amostra eluída enviado para análise foi de 25 µL a uma velocidade de 1 mL/min.

As amostras analisadas foram coletadas após 1 hora de operação, diretamente da coluna de lavagem de gases e uma parte de cada amostra foi diluída por um fator de 1000 para poderem ser analisadas utilizando-se uma curva de calibração pré-existente, elaborada para analisar F<sup>-</sup> de 0 a 10 ppm (tempo de retenção 1,940 min.) e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> de 0 a 5 ppm (tempo de retenção 11,051 min.).

### **Método de determinação de teor de SF<sub>6</sub>**

A determinação do SF<sub>6</sub> foi realizada por cromatografia gasosa em um aparelho marca Shimadzu modelo GC 17A com detector TCD, utilizando uma coluna tipo PLOT Agilent J&W GS-GasPro de 30m e uma seringa “gastight” de 1000 µL, marca Hamilton.

A coluna utilizada foi desenvolvida para uma variedade de inorgânicos voláteis além de hidrocarbonetos de baixo peso molecular (GS-GASPRO PAPER). A Figura 4.3.1a demonstra os compostos que podem ser identificados com auxílio desta coluna e a sequência de retenção em função do tempo e a Figura 4.3.1b demonstra separadamente a sequência de compostos inorgânicos, que são de maior interesse para este trabalho.

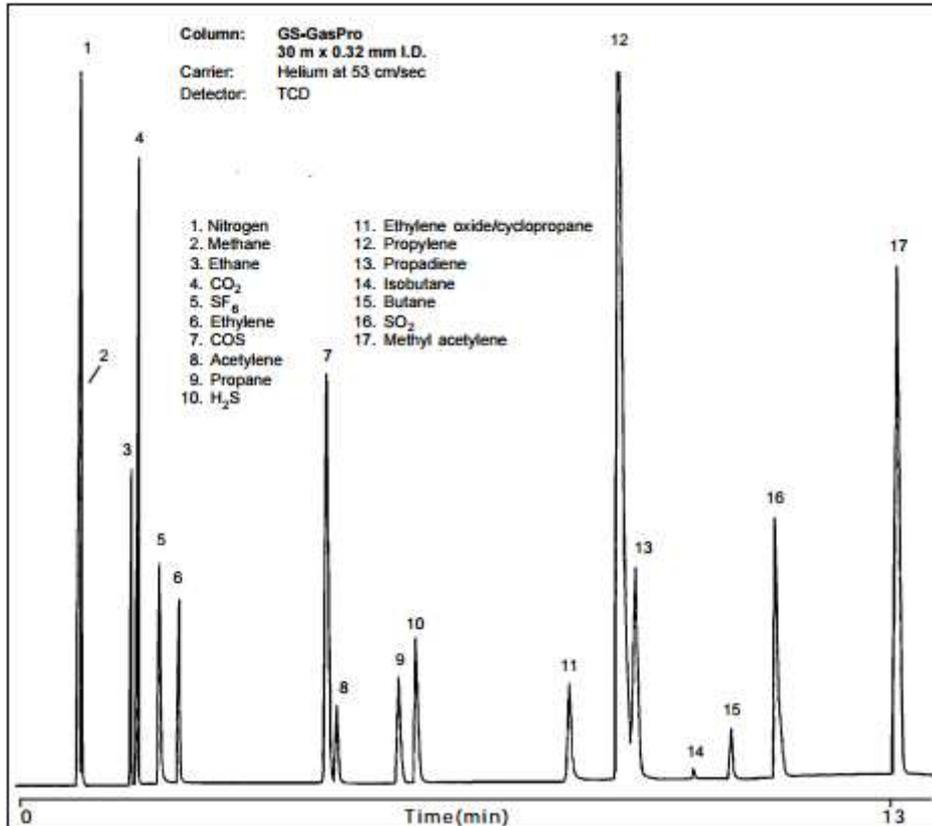


Figura 4.3.1a: Cromatograma da coluna “GS-GasPro” (GS-GASPRO PAPER).

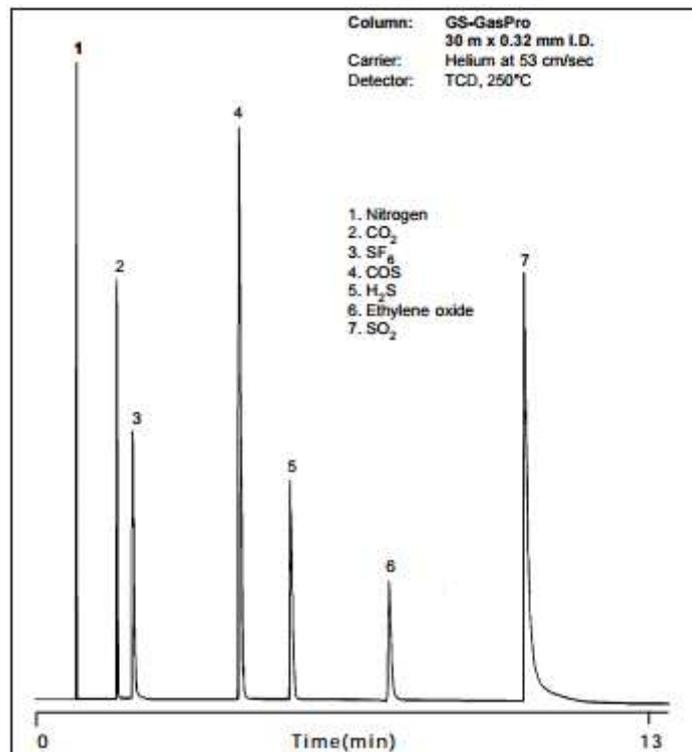
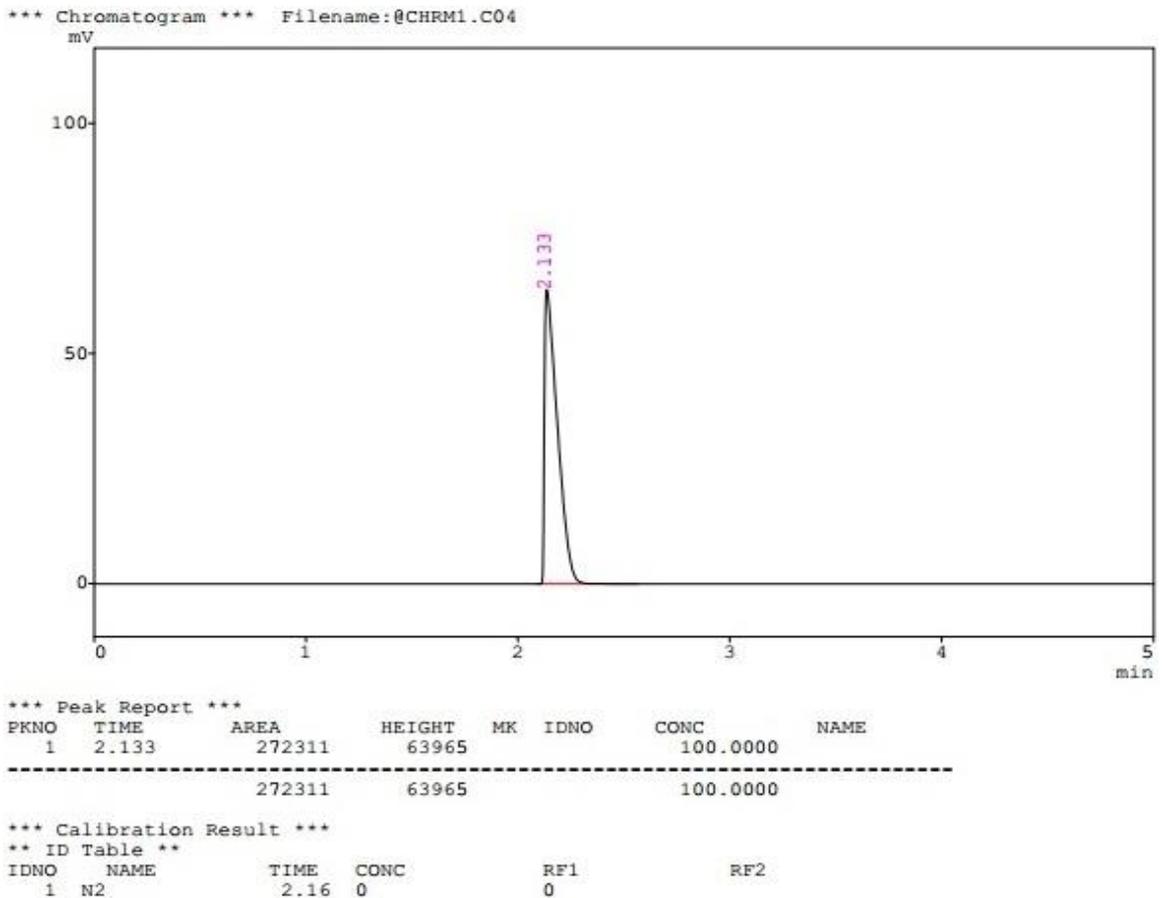


Figura 4.3.1b: Cromatograma da coluna “GS-GasPro” contendo somente os compostos inorgânicos (GS-GASPRO PAPER).

Para a realização das análises, foram injetados 500 µL de amostra, coletados diretamente do processo no ponto de amostragem descrito no item 4.1.

A determinação do teor de N<sub>2</sub> e SF<sub>6</sub> na amostra foi realizada por normalização das áreas dos picos, por este motivo, a fim de comprovar quais compostos estavam sendo identificados, uma amostra de N<sub>2</sub> puro e uma amostra do SF<sub>6</sub>, previamente produzido no CTMSP e caracterizado, foram analisados para se verificar o tempo de retenção de cada amostra, utilizando-se He como gás de arraste. O volume de amostra injetado foi de 500 µL, o mesmo utilizado durante os experimentos de produção de SF<sub>6</sub>.

As Figuras 4.3.2a e 4.3.2b demonstram os cromatogramas obtidos nestes testes e os tempos de retenção de cada composto.



**Figura 4.3.2a: Cromatograma N<sub>2</sub> puro.**

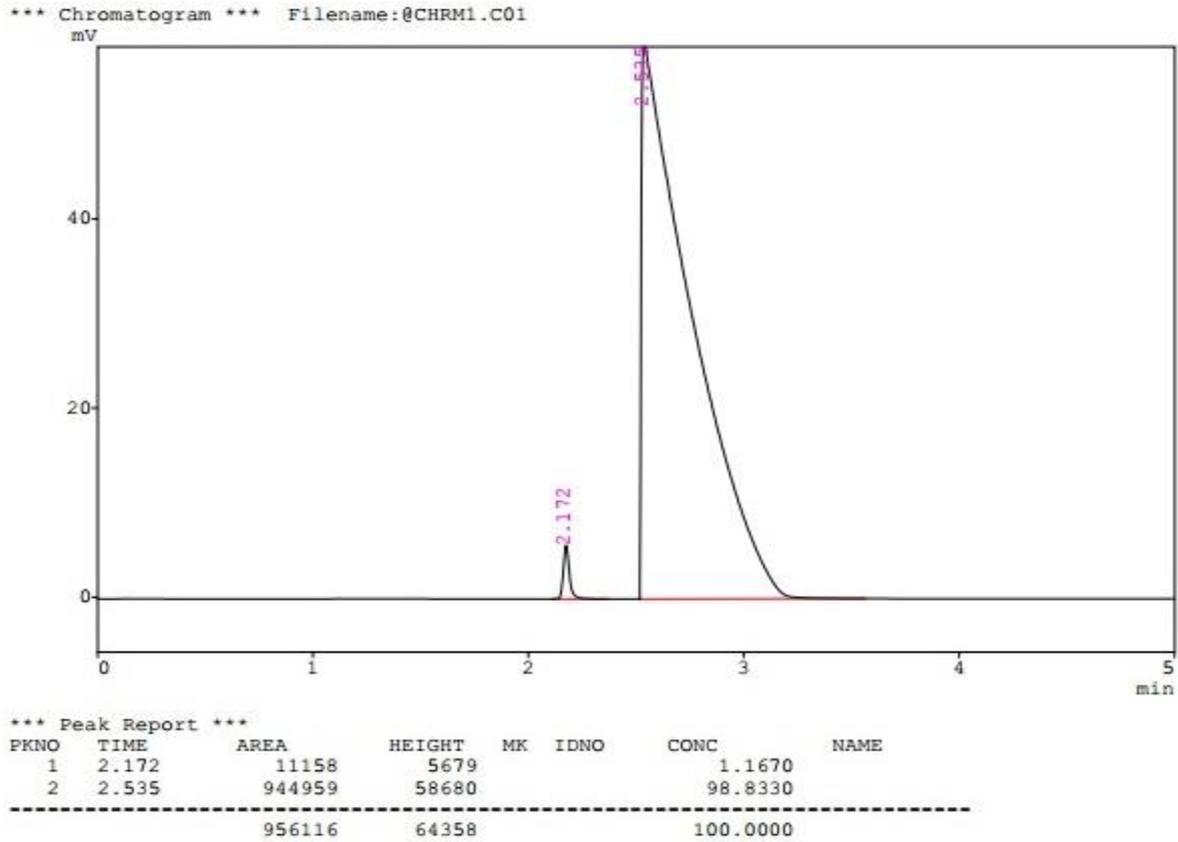


Figura 4.3.2b: Cromatograma SF<sub>6</sub> produzido no CTMSP.

#### 4.4. Modelo matemático

O modelo matemático foi desenvolvido assumindo como limitante a taxa de transferência do S para o meio gasoso (Eq.17) a partir da transferência de massa por convecção forçada (Eq.19.1):

$$Q_S = N_S \cdot A \quad \text{Eq.17}$$

$$A = A_{\text{reator}} - A_{\text{injetor}} \quad \text{Eq.18}$$

$$N_S = k_{m_S} (p_S^i - p_S^\infty) \quad \text{Eq.19.1}$$

sendo esta equação simplificada pela consideração de não haver S deixando o reator, conforme apresentado na Equação 19.2

$$N_S = k_{m_S} \cdot p_S^i \quad \text{Eq.19.2}$$

e a pressão parcial do S na superfície foi considerada como sendo sua pressão de vapor, que foi obtida pela Equação 29.

$$p_S = P_{v_S} \quad \text{Eq.20}$$

$$\ln(p) = \frac{89,273 - 13463}{T - 8,9643 \cdot \ln(T)} \quad \text{Eq.21}$$

Para aplicação no modelo, foram estimados os coeficientes médios de transferência de massa por convecção forçada ( $k_m$ ) para cada condição experimental e estes foram aplicados à equação que descreve a taxa.

$$k_{m_S} = \frac{Sh \cdot D_{S-N_2}}{L} \quad \text{Eq.22}$$

Para a estimativa de  $k_m$  foi utilizada a relação apresentada na Equação (22) Correlação  $Sh = f(Re, Sc)$  para as condições de fluxo: forçado, médio (não local), sobre placa plana (PERRY & GREEN, 1999), que relaciona  $k_m$  com o número adimensional de Sherwood ( $Sh$ ), que por sua vez foi obtido pela Equação (23), que relaciona  $Sh$  com os adimensionais de Reynolds ( $Re$ ) e Schimidt ( $Sc$ ).

$$Sh = 0,646 Re^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq.23}$$

$$Re = \frac{\rho_m \cdot v \cdot L}{\eta} \quad \text{Eq.24}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho_m \cdot D_{S-N_2}} \quad \text{Eq.25}$$

Os valores dos números adimensionais  $Re$  e  $Sc$  foram obtidos calculando-se suas variáveis conforme as Equações a seguir:

Densidade de cada gás:

$$\rho_A = \frac{n_A \cdot MM_A}{V_A} \quad \text{Eq.26}$$

Densidade a mistura:

$$\rho_m = y_{N_2}\rho_{N_2} + y_{F_2}\rho_{F_2} \quad \text{Eq.27}$$

Fração molar:

$$y_A = \frac{n_A}{n_A+n_B} \quad \text{Eq.28}$$

Velocidade da mistura gasosa na saída do ejetor:

$$v = \frac{V_{N_2}+V_{F_2}}{3600} \cdot \frac{1}{(\pi \cdot R_{\text{orificio}}^2)^4} = \frac{V_{N_2}+V_{F_2}}{3600} \cdot \frac{1}{(\pi \cdot 0,0015_{\text{orificio}}^2)^4} \quad \text{Eq.29}$$

Volume de cada gás:

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{P} \quad \text{Eq.30}$$

o volume foi corrigido pela Equação de Van der Waals, explicitada para o volume, e foi resolvida iterativamente até coincidir na segunda casa decimal

$$V = \left[ \frac{R \cdot T}{P + \left(\frac{a}{V^2}\right)} + b \right] \cdot n \quad \text{Eq.31}$$

Viscosidade de cada gás:

$$\eta \cdot 10^6 = \frac{26,69 \cdot (M \cdot T)^{\frac{1}{2}}}{\sigma^2 \cdot \Omega_\eta} \quad \text{Eq.32}$$

$$\Omega_\eta = \frac{A}{T_*^B} + \frac{C}{\exp^{D \cdot T_*}} + \frac{E}{\exp^{F \cdot T_*}} \quad \text{Eq.33}$$

Viscosidade da mistura:

$$\eta_{MIX} = \frac{y_{F_2} \cdot \eta_{F_2}}{y_{F_2} + (y_{N_2} \cdot \varphi_{F_2-N_2})} + \frac{y_{N_2} \cdot \eta_{N_2}}{y_{N_2} + (y_{F_2} \cdot \varphi_{N_2-F_2})} \quad \text{Eq.34}$$

$$\varphi_{F_2-N_2} = \frac{1 + \left(\frac{\eta_{F_2}}{\eta_{N_2}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{M_{N_2}}{M_{F_2}}\right)^{\frac{1}{4}}}{\left[8 \cdot \left(1 + \frac{M_{F_2}}{M_{N_2}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Eq.35}$$

$$\varphi_{N_2-F_2} = \varphi_{F_2-N_2} \cdot \frac{N_2 \cdot M_{F_2}}{\eta_{F_2} \cdot M_{N_2}} \quad \text{Eq.36}$$

Difusividade do S no N<sub>2</sub>:

$$D_{F_2N_2} = \frac{0,00266 \cdot T^{\frac{3}{2}}}{(P \cdot \sigma_{F_2N_2}^2 \cdot \Omega_D)} \left( \frac{1}{M_{F_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.37}$$

$$\sigma_{F_2N_2} = \frac{\sigma_{F_2} + \sigma_{N_2}}{2} \quad \text{Eq.38}$$

$$\Omega_D = \frac{A}{T_*^B} + \frac{C}{\exp^{D \cdot T_*}} + \frac{E}{\exp^{F \cdot T_*}} + \frac{G}{\exp^{H \cdot T_*}} \quad \text{Eq.39}$$

Adicionalmente, para garantir a altura do leito de S no interior do reator, consequentemente a distância dos orifícios para a superfície, foi utilizada a relação de (SHUAI & MEISEN, 1995) para a densidade do S.

para  $422K < T < 462K$

$$\rho = 21125 - 129,29 \cdot T + 0,2885 \cdot T^2 - 0,00021506 \cdot T^3 \quad \text{Eq.40.1}$$

para  $462K < T < 718K$

$$\rho = 2050,8 - 0,6204 \cdot T \quad \text{Eq.40.2}$$

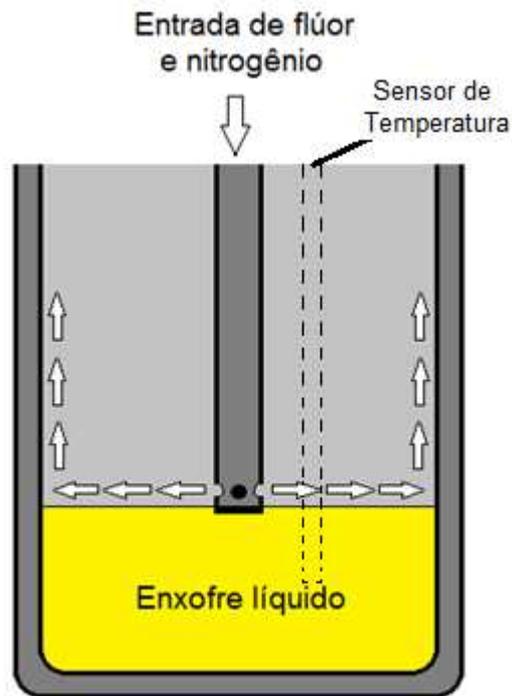
Para resolução do modelo, algumas considerações foram adotadas em função do aparato experimental, tal como para a aplicação do próprio modelo. Estas considerações estão descritas nos itens abaixo.

#### 4.4.1. Considerações em função do aparato experimental

O reator de pequena escala utilizado para os testes foi confeccionado para a realização dos testes de produção de SF<sub>6</sub> de forma a atender requisitos de segurança e operacionalidade e visando, ao máximo, evitar condições que interfiram nos experimentos. No entanto, algumas considerações ainda se fizeram necessárias, como se segue.

- O fluxo gasoso segue paralelamente a superfície e, ao atingir a parede, percorre o

comprimento do reator seguindo em direção à saída, conforme ilustrado na Figura 4.4.1.1:



**Figura 4.4.1.1: Fluxo gasoso no interior do reator.**

- Devido à constância na injeção de  $F_2/N_2$  e a conseqüente renovação da superfície, se considera que todo produto formado é rapidamente removido e não exerce influência na transferência de massa dos demais reagentes.

#### **4.4.2. Considerações para aplicação do modelo**

Este modelo considera a transferência do vapor de S por convecção forçada para a fase gás. Este tratamento é bem conhecido e pode ser encontrado em livros de fenômenos de transporte como os de BIRD (2002) e INCROPERA (2006). A equação que descreve a taxa neste modelo é a Equação 17.

Outras duas equações utilizadas para este modelo são as Equações 21 e 40, que são correlações obtidas por (SHUAI & MEISEN, 1995) para a pressão de vapor e a densidade do S, respectivamente.

Como será visto na Seção 4.5, mais adiante, que trata com maior atenção a pressão de vapor do S, pode-se notar uma variação acentuada na faixa de trabalho utilizada e espera-se que este fato torne a adequação ou não do modelo de fácil percepção (as Figuras 4.5.1a e 4.5.1b demonstram esta variação detalhadamente).

Quanto à densidade, nota-se uma variação muito pequena com a temperatura para a faixa de trabalho aqui utilizada, 1,77 kg/L a 160°C e 1,76 kg/L a 200°C. Dada a pequena influência desta variação será utilizado somente o valor de 1,77 kg/L.

Abaixo seguem as considerações utilizadas para a aplicação do modelo:

- O F<sub>2</sub> não difunde no S fundido;
- A reação se processa na fase gasosa entre o F<sub>2</sub> e o vapor de S;
- A reação é extremamente rápida e, portanto, a taxa depende somente da transferência do vapor de S para a fase gasosa;
- Todo vapor de S disponível na superfície é carregado pela corrente gasosa;
- A pressão de vapor do S na superfície permanece constante, tal como a disponibilidade de S na superfície do líquido; e
- Todo S carregado pela corrente gasosa é convertido a fluoreto de enxofre ou fica retido no interior do reator, ou seja, não há S deixando o reator.

Com esta última consideração, pode-se reduzir a Equação (19.1) para (19.2):

$$N_S = k_{mS} \cdot p_S^i \quad \text{Eq.19.2}$$

#### 4.4.3. Dados físico-químicos

Tabela 4.4.3.1a: Constantes físico-químicas.

	<b>Flúor</b>	<b>Nitrogênio</b>	<b>Enxofre</b>
<b>MM (g/mol)</b>	38	28	32
<b>a (atm.L<sup>2</sup>/mol<sup>2</sup>)</b>	1,155	1,35	24,3
<b>b (L/mol)</b>	0,02896	0,0387	0,066
<b>σ (10<sup>-10</sup>m)</b>	3,357	3,798	0,468
<b>ε/k (K)</b>	112,60	71,40	744,96
<b>T* (kT/ε) (160°C)</b>	1,42	2,24	0,21
<b>T* (kT/ε) (180°C)</b>	1,60	2,52	0,24

Os valores das constantes da equação de Van der Waals (a e b) foram obtidas de (UCDSB) e os valores de diâmetro de colisão e da relação entre a

energia de atração máxima e a constante de Boltzman ( $\epsilon/k$ ) foram obtidos de (POLING, et. al., 2001, apêndice B).

**Tabela 4.4.3.1b: Constantes físico-químicas.**

<b>Parâmetros da Integral de colisão</b>		
	<b>Difusividade</b>	<b>Viscosidade</b>
<b>A</b>	1,06036	1,16145
<b>B</b>	0,1561	0,14874
<b>C</b>	0,193	0,52487
<b>D</b>	0,47635	0,7732
<b>E</b>	1,03587	2,16178
<b>F</b>	1,52996	2,43787
<b>G</b>	1,76474	-
<b>H</b>	3,89411	-
<b>Outros</b>		
	<b>R (atm.L.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	0,082
	<b>k (boltzman) (m<sup>2</sup>.g/s<sup>2</sup>.K)</b>	1,38x10 <sup>-26</sup>

Os valores dos parâmetros das integrais de colisão de foram obtidas de (POLING, et. al., 2001, p.9.5 e 11.6).

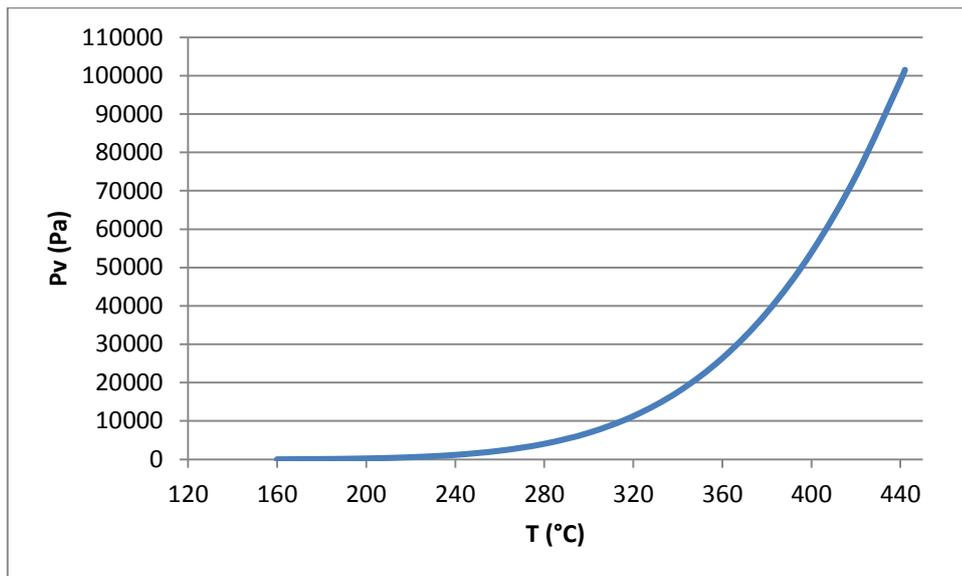
#### **4.5. Condições experimentais**

Em função dos estudos até aqui avaliados, extraiu-se dois aspectos principais sobre a reação entre F<sub>2</sub> e S:

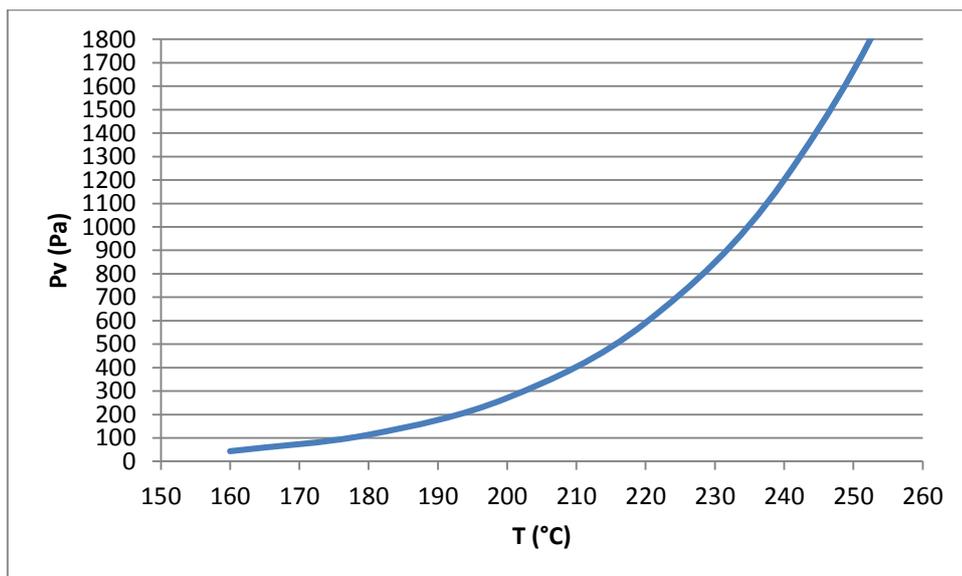
- Há indícios de que a distribuição de produtos é controlada principalmente pela relação F<sub>2</sub>/S sendo que o excesso de F<sub>2</sub> favorece a formação de SF<sub>6</sub> e a sua falta favorece a formação de outros fluoretos como SF<sub>4</sub> e S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>, mesmo em temperaturas elevadas nas quais o SF<sub>6</sub> é, a princípio, mais estável. Disto subentende-se que o excesso de F<sub>2</sub> é necessário para formar SF<sub>6</sub>; assim, é importante avaliar a relação F<sub>2</sub>/S.
- É possível que a relação entre o aumento da temperatura e a formação de

subprodutos seja uma consequência direta da maior disponibilidade de S na superfície, tendo em vista que a pressão de vapor do S se eleva de 43 Pa a 160°C para 270 Pa a 200°C e para 1666 Pa a 250°C, conforme pode ser calculado pela expressão da Equação (21).

Para efeito demonstrativo, as Figuras 4.5.1a e 4.5.1b apresentam a evolução da pressão de vapor do S em função de T com base na correlação obtida por SHUAI & MEISEN (1995).



**Figura 4.5.1a: Pressão de vapor do S em função de T (160°C a 440°C).**



**Figura 4.5.1b: Pressão de vapor do S em função de T (160°C a 250°C).**

Um ponto importante quando se considera a produção de SF<sub>6</sub>, é que, apesar

de os dados apresentados indicarem que ocorre maior formação de SF<sub>6</sub> em relação aos demais fluoretos de enxofre quando se utiliza excesso de F<sub>2</sub>, este mesmo excesso pode ser prejudicial sob o aspecto do custo de processo, já que o F<sub>2</sub> é um insumo de custo relativamente alto.

Assim sendo, tanto para fim de verificação do modelo como para obtenção de dados que indiquem a influência das variáveis sobre o resultado do processo no que concerne à conversão do F<sub>2</sub> e a distribuição de produtos, as duas variáveis que se apresentam como de maior interesse para o estudo em questão são: Temperatura (T), devido a sua influência direta na pressão de vapor do S e a relação F<sub>2</sub>/S (consequentemente, a concentração de F<sub>2</sub>) que, para fins de simplificação foi tratada na forma de porcentagem do valor estequiométrico (%<sub>esteq.F<sub>2</sub></sub>) para formação de SF<sub>6</sub>, Assim sendo, %<sub>esteq.F<sub>2</sub></sub> = 100%, equivale a 3 moléculas de F<sub>2</sub> por átomo de S.

Os valores das variáveis foram estipulados com base nas bibliografias, nas instalações disponíveis e no projeto já desenvolvido pelo CTMSP, visando à segurança e operacionalidade do sistema. A Tabela 4.5.1 lista as variáveis e os valores em que serão estudadas no reator de síntese.

**Tabela 4.5.1- Valores das variáveis de estudo do reator de síntese.**

Variável	Valores		
T	165 °C		175°C
% <sub>esteq.F<sub>2</sub></sub>	90%	100%	110%

O modelo matemático adotado assume a reação instantânea e na fase gás, entre o F<sub>2</sub> e S. Desta forma, a taxa de reação dependente do transporte do vapor de S para a fase gasosa e este transporte, por sua vez, ocorre por meio de convecção forçada, causada pelo arraste do vapor de S pela corrente gasosa que entra no reator.

Para verificar o modelo e a influência das variáveis de processo, um planejamento experimental foi elaborado considerando 2 repetições perfazendo um total de 12 experimentos conforme demonstra a matriz da Tabela 4.5.2.

O valor da concentração de F<sub>2</sub> está expresso na forma de porcentagem molar (%<sub>mol.F<sub>2</sub></sub>) com relação a mistura formada com o N<sub>2</sub>, que é adicionado em função da

operação da célula eletrolítica e que, por sua vez, dilui o F<sub>2</sub> gerado. Este assunto foi tratado na descrição do aparato experimental na seção 4.1.

**Tabela 4.5.2: Matriz experimental.**

Experimentos		T (°C)	%esteq.F <sub>2</sub>	%mol.F <sub>2</sub>
1	7	165	90	32,51
2	8	165	100	35,30
3	9	165	110	38,11
4	10	175	90	44,96
5	11	175	100	48,40
6	12	175	110	51,59

#### 4.6. Considerações sobre os experimentos e realização dos experimentos

Algumas considerações também foram realizadas com relação à realização dos experimentos. Abaixo segue a descrição destas.

- Para fins de balanço de massa e contabilização dos reagentes e produtos, a reação considerada foi a apresentada na Equação (41) abaixo.



Assumir esta equação é razoável quando se consideram as condições de operação utilizadas, próximas as dos trabalhos apresentados na seção 3.7, que alegam formar, em maior parte, SF<sub>6</sub> e SF<sub>4</sub>.

- Após a identificação do teor de S e F<sup>-</sup> na solução de purificação, todo S foi convertido em SF<sub>4</sub> e o F<sup>-</sup> restante foi considerado como F<sub>2</sub> que não reagiu.

- Todo S carregado pela corrente gasosa é convertido a fluoreto de enxofre, ou seja, não há S deixando o reator.

Os experimentos foram realizados no sistema já descrito. No reator foi adicionada uma massa previamente medida de 563 g de S, para que a superfície ficasse a 1 cm da injeção de F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Para tal, considerou-se a densidade do S fundido

como sendo  $1,77 \text{ g/cm}^3$  e, sendo seção de área interna do reator igual a  $63,6 \text{ cm}^2$ , foi possível concluir que  $112,6 \text{ g}$  de S fundido equivalem a  $1 \text{ cm}$  na altura do reator.

Com relação ao último parágrafo, é importante destacar 2 pontos:

- 1- A distância de  $1 \text{ cm}$  entre o leito de S fundido e o tubo injetor foi definida avaliando-se os trabalhos citados no item 3.7 (como MONTEDISON, 1966 e GALL, 1951) que explicitam a injeção do  $F_2$  a certa distância do leito, quando da injeção perpendicular, ou sugerem injeção paralela ao leito. Adicionalmente foram realizados experimentos prévios, inclusive borbulhando a corrente gasosa de  $F_2/N_2$  no S fundido. Nesta condição se verificou a formação, basicamente, de subprodutos. O valor de  $1 \text{ cm}$  foi definido visando deixar o injetor o mais próximo possível para simular a injeção em paralelo ao passo que mantém o leito de S distante o suficiente para evitar entupimento dos pequenos orifícios de saída dos gases.
- 2- Em função do pequeno consumo de S por experimento, comparado a massa necessária para variar  $1 \text{ cm}$  na altura do reator, a variação na altura do leito de S com relação ao tubo injetor  $F_2/N_2$  é irrelevante para os experimentos realizados.

O  $F_2$  produzido na célula eletrolítica, com corrente previamente estabelecida no planejamento experimental, e carregado pelo  $N_2$  injetado na célula com vazão de  $12 \text{ NL/h}$ , foi direcionado à armadilha criogênica. Durante os primeiros 30 minutos, a corrente gasosa efluente da armadilha criogênica foi direcionada para um lavador de gases dedicado a célula eletrolítica a fim de garantir a composição da corrente antes de enviá-la em direção ao reator e para não afetar o equilíbrio sensível de pressão existente na célula eletrolítica.

Após isto, o direcionamento da corrente gasosa foi alterado para o Pré-aquecedor onde foi aquecida a temperatura igual a do reator, para o experimento em questão, e injetada no reator de  $SF_6$  que continha a massa fundida e pré-estipulada de  $S_{(l)}$ . A injeção do  $F_2/N_2$  foi realizada paralelamente à superfície do S fundido a fim de reagir o  $F_2$  com os vapores de S presentes na superfície.

A corrente gasosa foi enviada para o sistema de purificação, em que os subprodutos ficaram retidos e cuja solução foi posteriormente analisada por cromatografia de íons, possibilitando sua contabilização.

Depois da passagem pelo sistema de purificação, a corrente gasosa seguiu

para o vaso amortecedor, passando pelo ponto de amostragem e seguindo para o vaso de estocagem e para a bomba de vácuo e, em seguida para um sistema de coleta para posterior destinação final.

Após 1 h de operação, foi coletada uma amostra de 100 mL dos 3 L da solução do lavador de gases para quantificação de  $F^-$  e  $SO_4^{2-}$ , que foram contabilizados como  $F_2$  e  $S$ , em g/L. Estes valores foram multiplicados por 3 em função do volume total utilizado no lavador durante cada experimento.

Após a mesma 1 h de operação, 3 amostras da mistura gasosa já purificada foram coletadas utilizando uma seringa “gastight” no ponto de amostragem, em um intervalo de aproximadamente 7 minutos entre as amostras (tempo suficiente para realização das análises do cromatógrafo, que demandaram tempo de aproximadamente 5 minutos cada).

Para quantificar o  $SF_6$  obtido em cada experimento, os valores de composição da mistura gasosa obtidos pela análise cromatográfica foram comparados com os valores de composição de uma mistura hipotética que seria formada pelos 12NL/h de  $N_2$  injetados na célula eletrolítica e o  $SF_6$  que seria obtido considerando a conversão de 100% do  $F_2$  produzido em cada experimento após 1 hora de operação. De certa forma, foi gerado um tipo de “gabarito” para comparação. Os valores desta mistura hipotética estão apresentados na parte referente ao modelo nas Tabelas A.2.1a e A.2.1b do apêndice 2.

Um balanço de massa foi feito conforme apresentado nas Figuras 4.6.1 e 4.6.2.

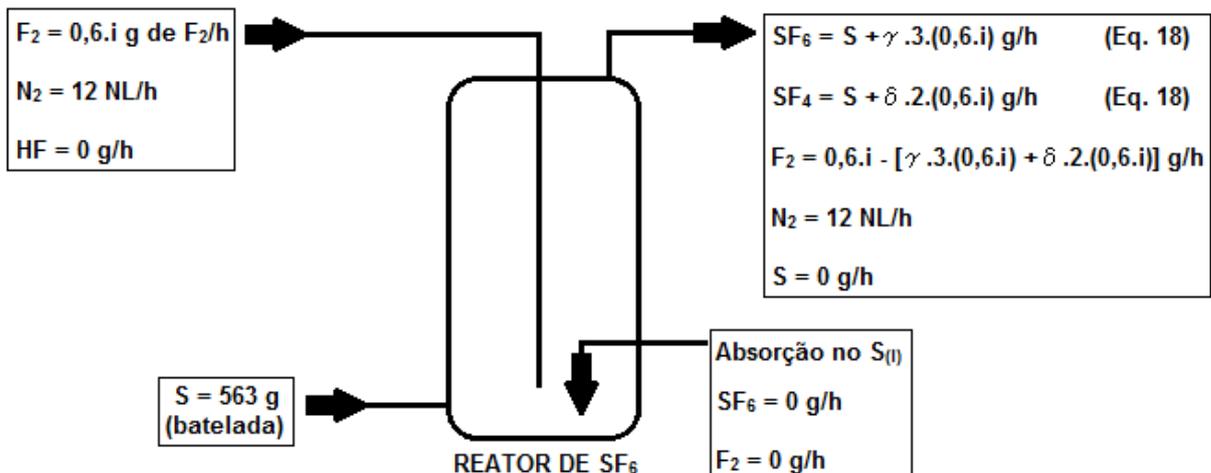


Figura 4.6.1: Balanço de massa no Reator de  $SF_6$ .

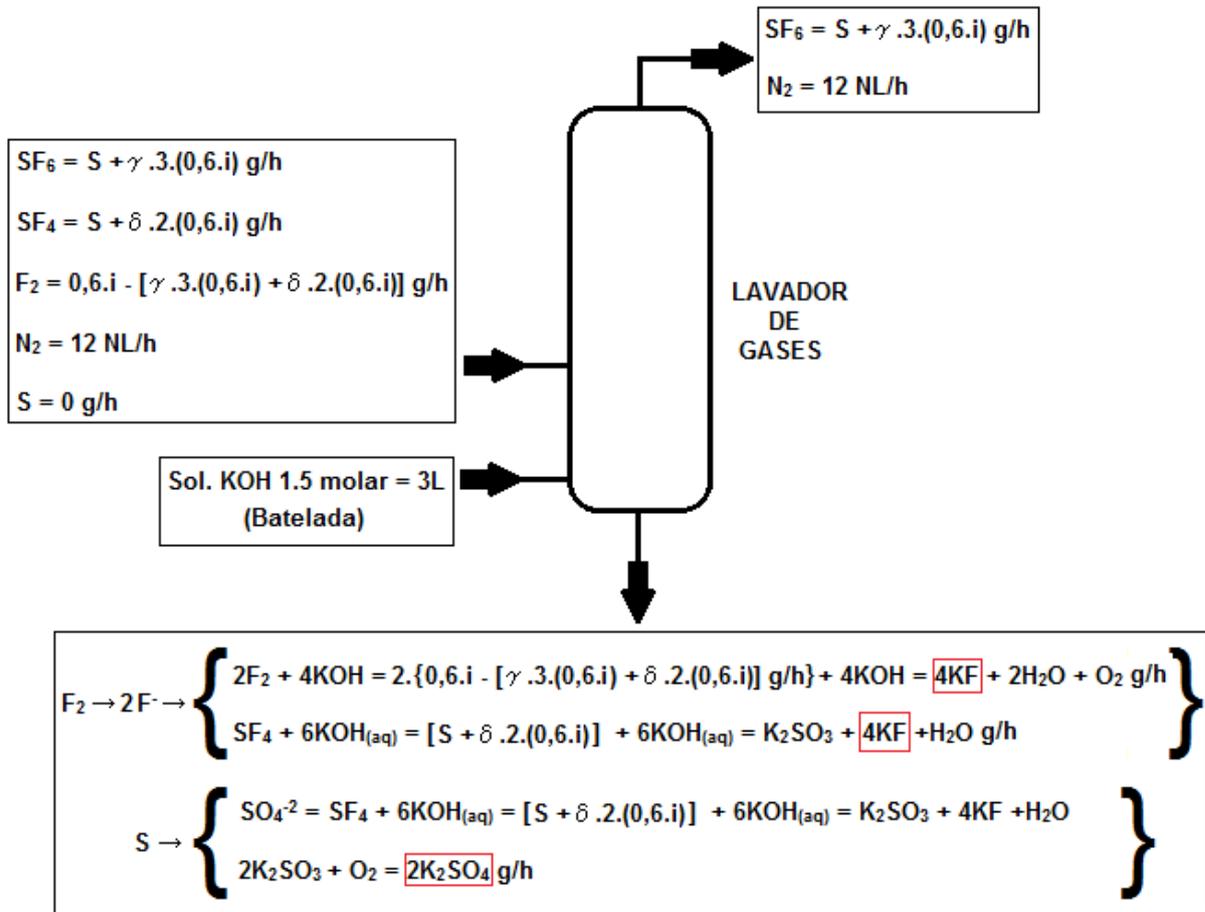


Figura 4.6.2: Balanço de massa no Lavador de Gases.

O  $F_2$  foi contabilizado somando-se os átomos de F encontrados na solução do lavador na forma de KF (tendo como fonte o  $SF_4$  e  $F_2$  não reagido) e no  $SF_6$ , enquanto o S foi contabilizado somando-se os átomos de S encontrados no lavador de gases na forma de  $SO_4^{2-}$  (tendo como fonte o  $SF_4$ ) e no  $SF_6$ .

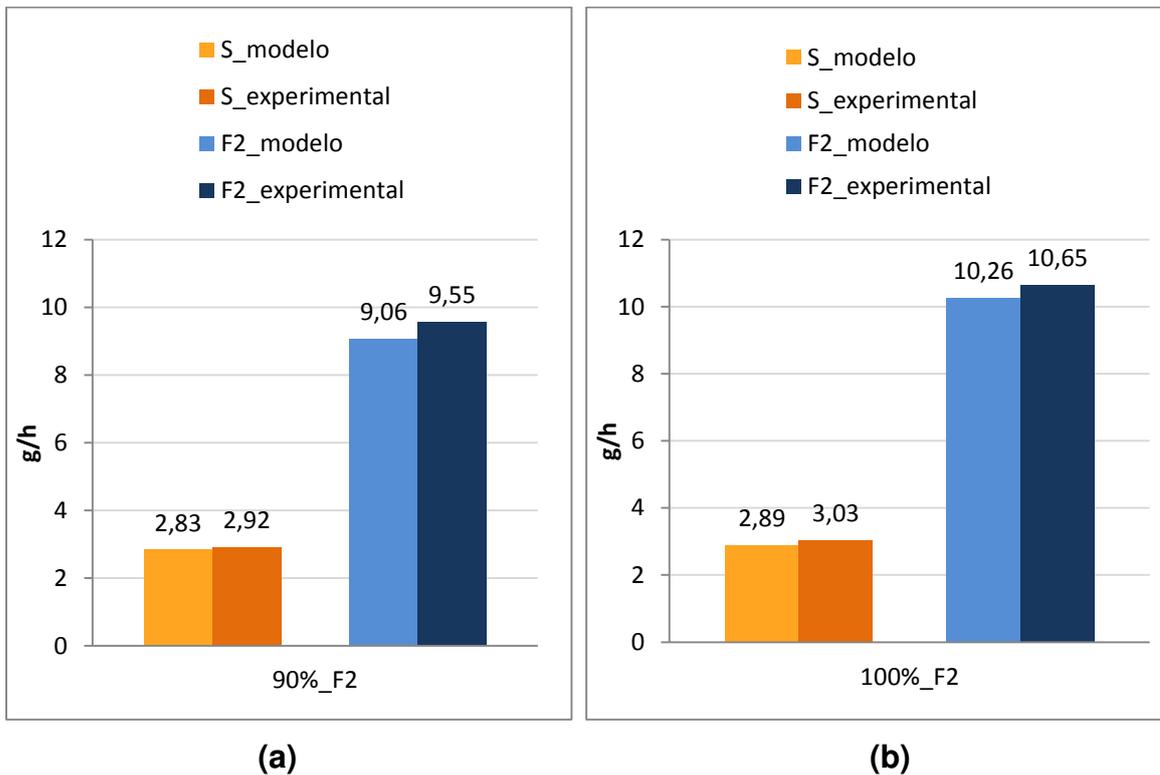
Os valores experimentais (tal como os resultados do balanço de massa) estão apresentados nas Tabelas 5.1a e 5.1b onde são confrontados diretamente com os valores de  $F_2$  que se esperava obter na célula eletrolítica e os valores de S que se esperava remover por convecção forçada, obtidos por meio do modelo matemático. Nas Tabelas A.2.1a e A.2.1b do apêndice 2 os resultados estão apresentados de forma mais detalhada, onde se avaliou a conversão do  $F_2$  e do S em  $SF_6$  e  $SF_4$  para cada condição experimental. Por estes valores, é possível verificar a influência da relação  $F_2/S$  e da concentração  $F_2$  e a influência de T.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

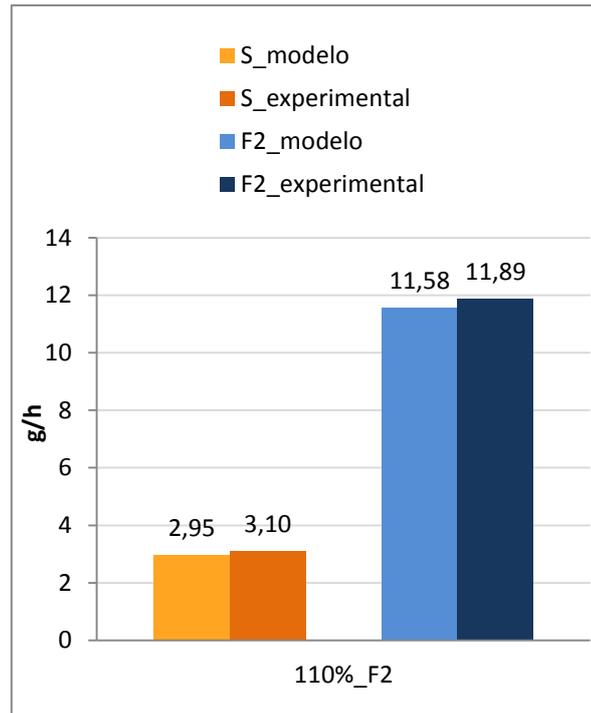
As Figuras 5.1 de “a” até “c” e 5.2 de “a” até “c” apresentam a comparação direta

entre os valores obtidos pelo modelo e a média do balanço de massa dos experimentos realizados a 165°C e 175°C, respectivamente, com os valores mais próximos possíveis de 90%, 100% e 110% do estequiométrico de F<sub>2</sub> em função da disponibilidade de S na superfície (conforme dados do modelo). Estes valores aproximados se devem ao fato de o retificador de corrente permitir variações de 0,1 Ampère e, sendo a produção de F<sub>2</sub> equivalente a 60% do valor da corrente em g de F<sub>2</sub>/h, esta variação causa uma limitação para valores a partir da segunda casa decimal.

As Tabelas 5.1a e 5.1b, que sucedem cada grupo de figuras, apresentam os dados completos obtidos pelo modelo e nos experimentos e a diferença, em porcentagem, entre os valores experimentais e os previstos por meio do modelo.



**Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c: Comparação direta entre os valores obtidos por meio do modelo e experimentais a 165°C e diferentes % do valor estequiométricos de F<sub>2</sub>.**

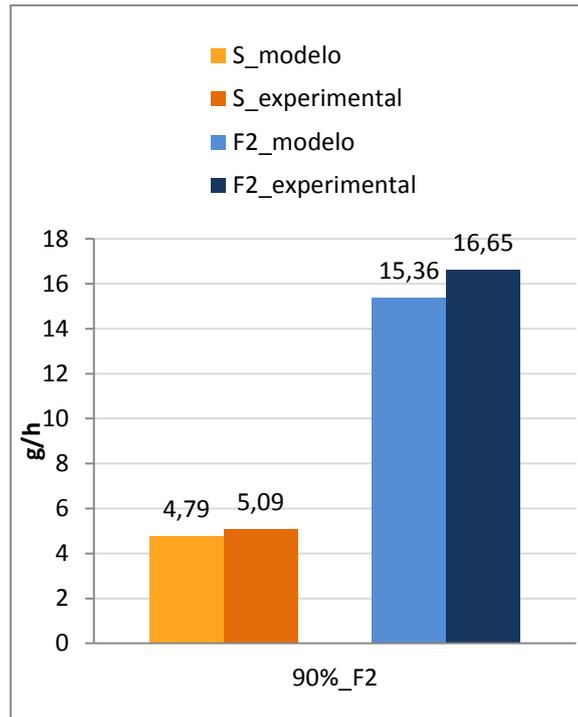


(c)

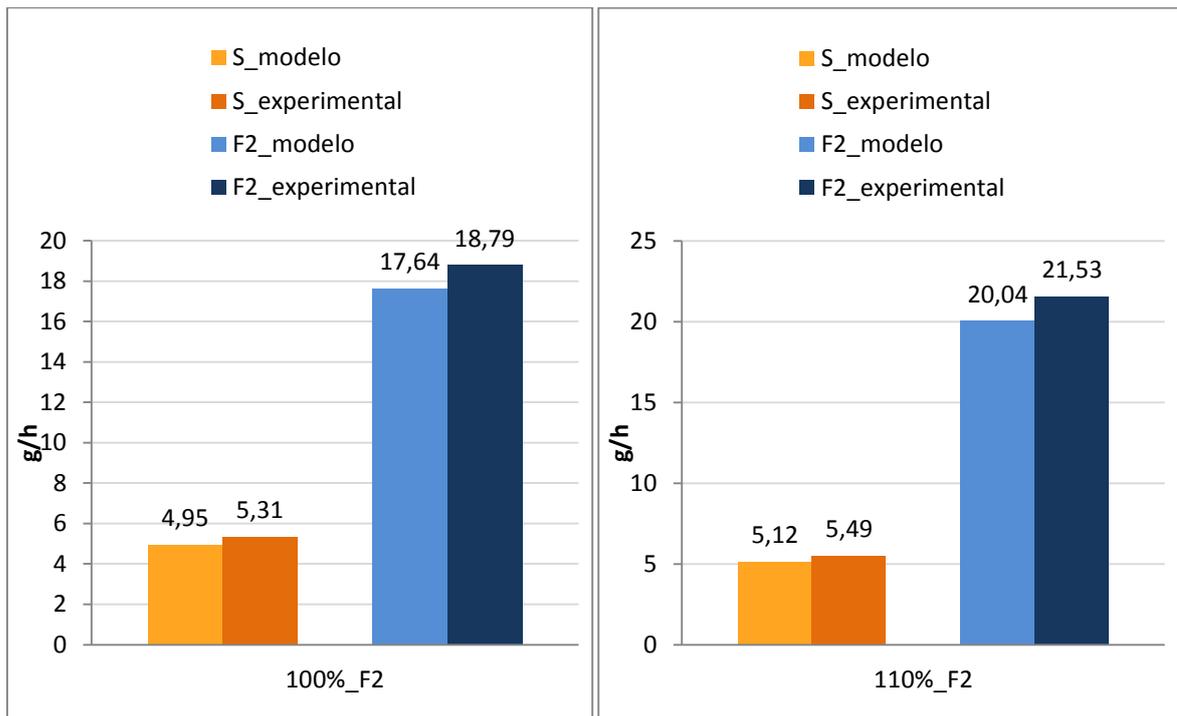
Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c: Comparação direta entre os valores obtidos por meio do modelo e experimentais a 165°C e diferentes % do valor estequiométricos de F<sub>2</sub>.

Tabela 5.1a: Valores de massa contabilizados durante 1 hora de operação para os experimentos a 165°C.

Experimento	MASSA DE REAGENTES (g/h)					
	Modelo		Experimental		Δ(exp.-mod.)	
	S	F <sub>2</sub>	S	F <sub>2</sub>	S	F <sub>2</sub>
1 <sup>a</sup> -165°C-90%	2,83	9,06	2,93	9,70	3,65%	7,06%
2 <sup>a</sup> -165°C-90%			2,91	9,40	2,83%	3,75%
<b>MÉDIA</b>	-	-	<b>2,92</b>	<b>9,55</b>	<b>3,24%</b>	<b>5,41%</b>
1 <sup>a</sup> -165°C-100%	2,89	10,26	3,04	10,68	5,27%	4,09%
2 <sup>a</sup> -165°C-100%			3,01	10,61	4,15%	3,41%
<b>MÉDIA</b>	-	-	<b>3,03</b>	<b>10,65</b>	<b>4,71%</b>	<b>3,75%</b>
1 <sup>a</sup> -165°C-110%	2,95	11,58	3,14	11,92	6,35%	2,94%
2 <sup>a</sup> -165°C-110%			3,07	11,85	4,07%	2,33%
<b>MÉDIA</b>	-	-	<b>3,10</b>	<b>11,89</b>	<b>5,21%</b>	<b>2,63%</b>



(a)



(b)

(c)

Figuras 5.2a, 5.2b e 5.2c: Comparação direta entre os valores obtidos por meio do modelo e experimentais a 175°C e diferentes % do valor estequiométricos de F<sub>2</sub>.

**Tabela 5.1b: Valores de massa contabilizados durante 1 hora de operação para os experimentos a 175°C.**

Experimento	MASSA DE REAGENTES (g/h)					
	Modelo		Experimental		$\Delta(\text{exp.-mod.})$	
	S	F <sub>2</sub>	S	F <sub>2</sub>	S	F <sub>2</sub>
1 <sup>a</sup> -175°C-90%	4,79	15,36	5,10	16,71	6,47%	8,79%
2 <sup>a</sup> -175°C-90%			5,07	16,58	5,85%	7,94%
<b>MÉDIA</b>	-	-	<b>5,09</b>	<b>16,65</b>	<b>6,16%</b>	<b>8,37%</b>
1 <sup>a</sup> -175°C-100%	4,95	17,64	5,32	18,72	7,47%	6,12%
2 <sup>a</sup> -175°C-100%			5,31	18,85	7,27%	6,86%
<b>MÉDIA</b>	-	-	<b>5,32</b>	<b>18,79</b>	<b>7,37%</b>	<b>6,49%</b>
1 <sup>a</sup> -175°C-110%	5,12	20,04	5,49	21,54	7,23%	7,49%
2 <sup>a</sup> -175°C-110%			5,48	21,51	7,03%	7,34%
<b>MÉDIA</b>	-	-	<b>5,49</b>	<b>21,53</b>	<b>7,13%</b>	<b>7,41%</b>

Avaliando os dados apresentados acima, pode-se notar que os valores obtidos experimentalmente são próximos dos valores obtidos por meio do modelo, variando menos que 10% em todos os casos. No entanto, nota-se que todos os valores experimentais exibem um excesso, tanto de F<sub>2</sub> como de S.

Uma possível causa da diferença entre os valores estar sempre em excesso é arraste de HF, que, apesar de a maior parte deste ser removido pela armadilha criogênica, sabe-se a remoção não é total. Entretanto, não foram realizados experimentos para precisar o arraste de HF, mantendo-se este, e seus efeitos, como uma incógnita.

Outra possibilidade é de que, em função da quantidade de calor liberada pela reação, 7,5 kJ/g de SF<sub>6</sub> gerado, equivalente a 35 J/s no experimento de 175°C e 110%, pode ter ocorrido elevação da temperatura na superfície do S, ocasionando maior evaporação de enxofre. Esta situação é plausível quando se observa que o valor do calor específico do S é de 39,88 J/mol.K e, apesar de se ter 17,6 mol de S no reator, o S mais próximo da superfície seria mais afetado.

*Como um adendo, relata-se que, outro modelo foi avaliado considerando-se a teoria do duplo filme.*

$$-r_A = \frac{1}{\frac{1}{k_{Ag}a} + \frac{H_A}{k_{Al}aE} + \frac{H_A}{k_{CB}f_l}} p_A \quad \text{Eq.42.1}$$

*A Equação 42.1 é geral para esta teoria, da qual se obtém 8 casos diferentes*

resultando, conseqüentemente, em 8 equações diferentes. Cada caso específico deriva de uma condição experimental diferente que leva em consideração a velocidade da reação, o filme em qual ocorre a reação e a concentração dos reagentes.

No caso da reação do  $F_2$  com o S, foi adotado o caso 2 (Levenspiel, 2000), que considera reação instantânea no filme gasoso com alta concentração de reagente no líquido. A equação para este caso é a Equação (42.2):

$$r_{F_2} = N_{F_2} = k_{m_{F_2}} \cdot p_{F_2} \quad \text{Eq.42.2}$$

Nesta condição, se considerou que a velocidade da corrente gasosa no reator seria baixa o suficiente para considerar um processo de transporte do  $F_2$  no  $N_2$  sendo que a mistura  $F_2/N_2$  estaria sendo repostada constantemente, mantendo-se a concentração constante. Neste caso, a reação dependeria somente da taxa de transporte do  $F_2$  até o filme líquido.

O coeficiente  $k_{m_{F_2}}$  foi estimado do mesmo modo que para o S no modelo utilizado neste trabalho e a pressão parcial foi calculada a partir da mistura  $F_2/N_2$  nas condições de operação. O modelo foi calculado nas mesmas condições utilizadas nos testes e no modelo principal utilizado neste trabalho.

O fluxo molar de  $F_2$  foi comparado com a taxa de reposição de  $F_2$  no reator e os resultados indicaram que na melhor das hipóteses (que ocorreu com produção de  $F_2 = 20 \text{ g/h}$  e  $T = 175^\circ\text{C}$ ) somente 22,06% do  $F_2$  injetado teria contato com o S. Este modelo claramente não representa a condição encontrada experimentalmente.

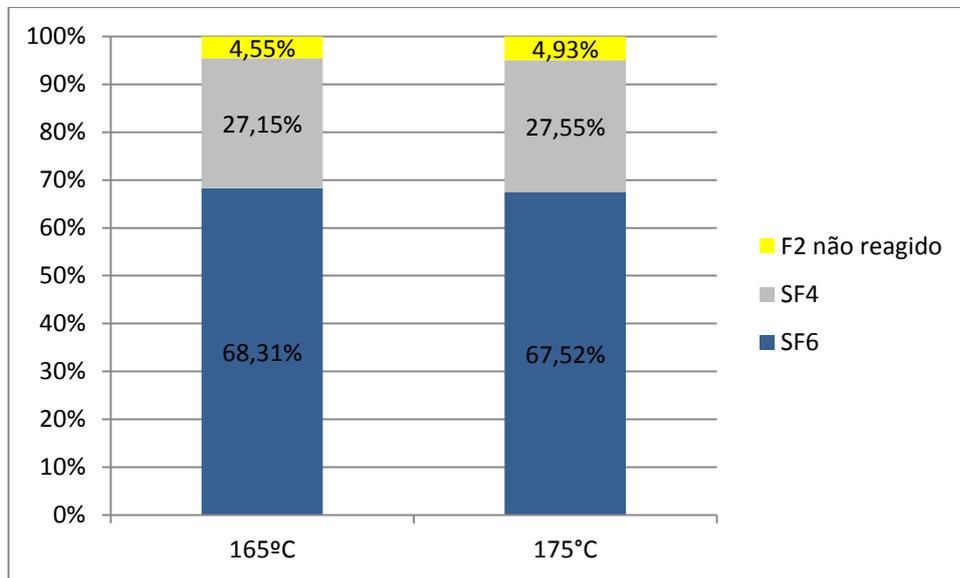
Outra consideração feita brevemente foi a de que, podendo-se considerar a velocidade muito baixa no reator, tal como no modelo do duplo filme, poderia haver controle da reação pela difusão do S para fase gasosa. Este processo seria fortemente dependente da pressão de vapor do S. A Equação (43) foi utilizada para este cálculo e a consideração que se fez foi de que o vapor de S difundiria apenas 1 cm, até atingir o ponto de injeção de  $F_2$ , em qual seria completamente consumido.

$$N_S = D_{S-N_2} A \frac{(p^i - p^\infty)}{RT(z^\infty - z^i)} \quad \text{Eq.43}$$

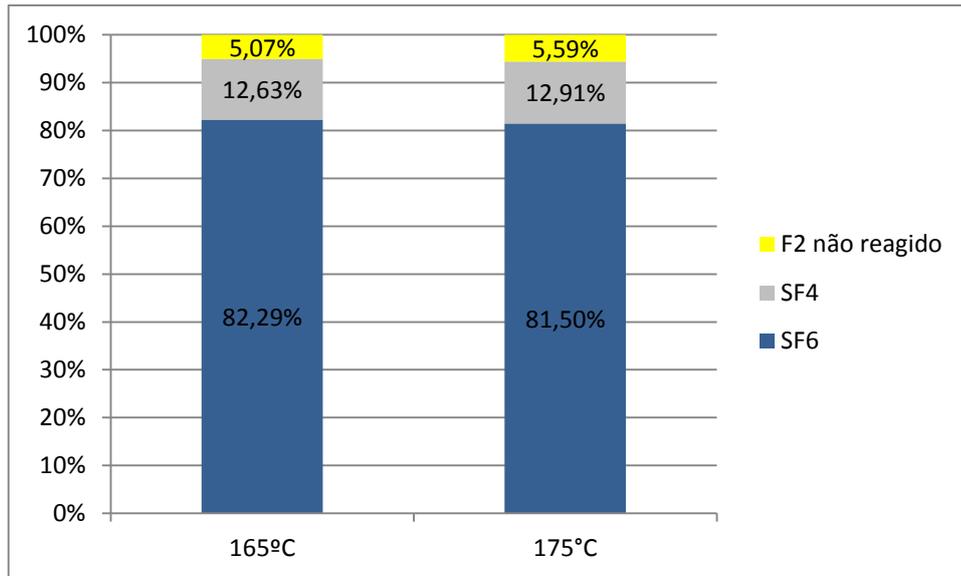
Na condição de  $175^\circ\text{C}$ , o resultado demonstrou que pouco mais de 0,1 g de S/h difundiriam para o meio gasoso. Isto equivale a 0,36 g de  $F_2/h$ . Este resultado

também se demonstrou completamente fora das condições verificadas experimentalmente.

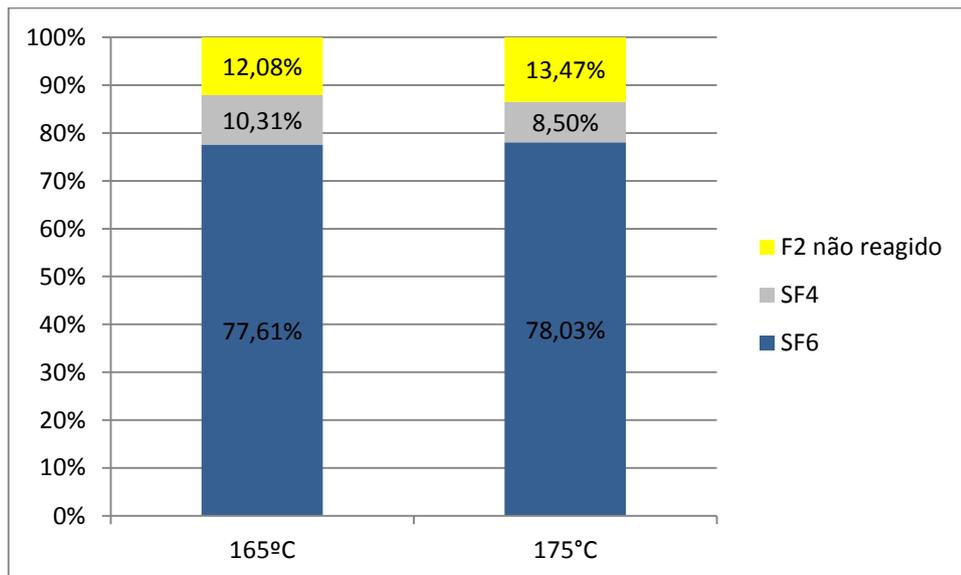
Além dos comparativos entre o modelo e os resultados experimentais, também foram avaliadas as conversões do  $F_2$  em  $SF_6$ ,  $SF_4$  e a quantidade de  $F_2$  não reagido. As Figuras 5.3a, 5.3b e 5.3c, demonstram a comparação entre a conversão do  $F_2$  em cada composto, para os experimentos equivalentes em porcentagem do valor estequiométrico de  $F_2$  nas temperaturas de  $165^\circ C$  e  $175^\circ C$ , permitindo avaliar o efeito da temperatura na conversão.



**Figura 5.3a: Comparação entre a conversão do  $F_2$  em  $SF_6$ ,  $SF_4$  e  $F_2$  não reagido com adição de 90% do estequiométrico de  $F_2$  nas temperaturas de  $165^\circ C$  e  $175^\circ C$ .**



**Figura 5.3b: Comparação entre a conversão do F<sub>2</sub> em SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub> e F<sub>2</sub> não reagido com adição de 100% do estequiométrico de F<sub>2</sub> nas temperaturas de 165°C e 175°C.**



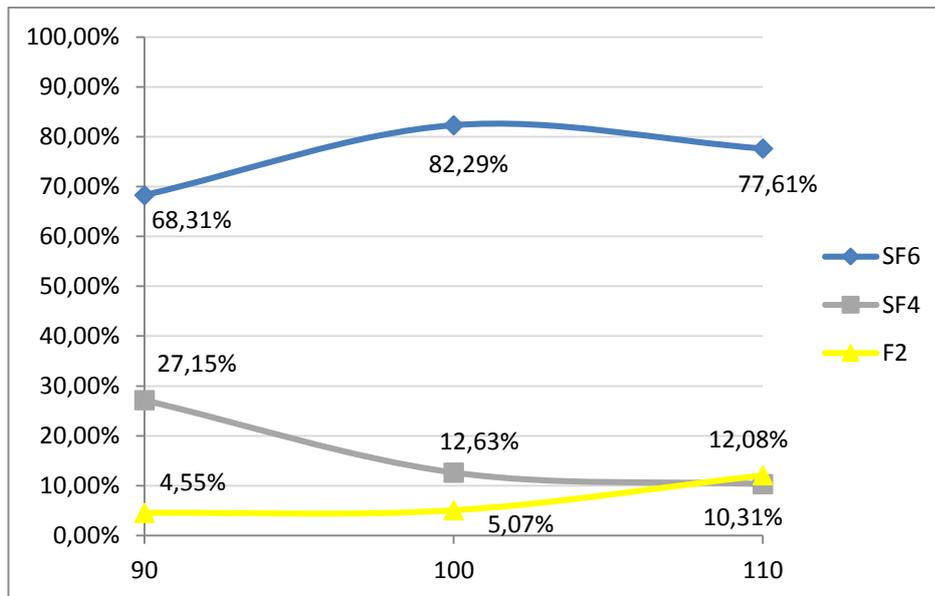
**Figura 5.3c: Comparação entre a conversão do F<sub>2</sub> em SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub> e F<sub>2</sub> não reagido com adição de 110% do estequiométrico de F<sub>2</sub> nas temperaturas de 165°C e 175°C.**

Os valores expostos nos gráficos acima demonstram que o valor de conversão de F<sub>2</sub> em SF<sub>6</sub>, apesar de ligeiramente maior para os casos de 165°C nos experimentos a 90% e 100% do F<sub>2</sub> estequiométrico e o inverso a 110% de F<sub>2</sub>, pode-se afirmar que o valor de conversão não varia de uma temperatura para outra, já que as pequenas variações (menores que 1%) estão contidas dentro do desvio padrão em todos os casos.

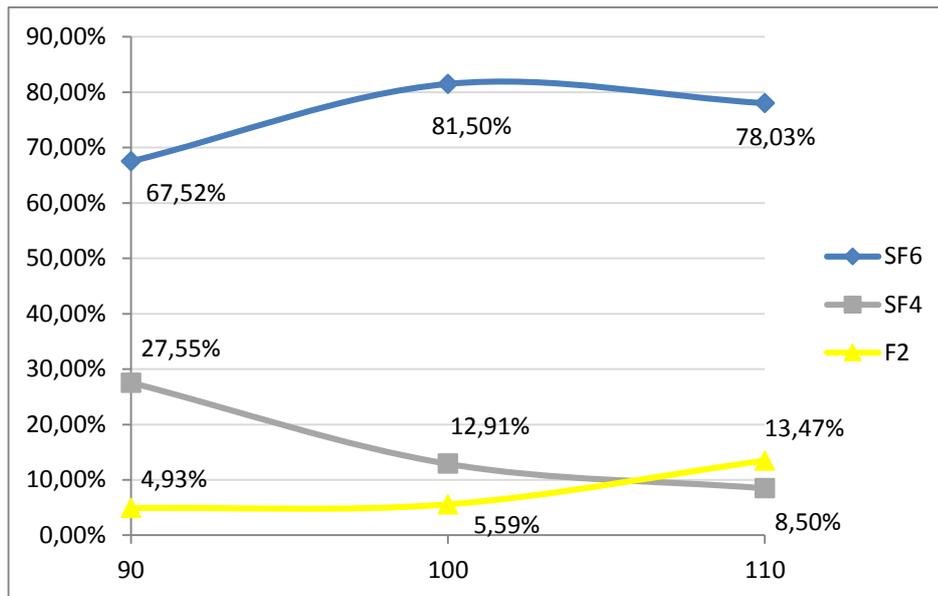
Todavia, não se pode afirmar que não haja influência da temperatura visto o

intervalo de T ser muito pequeno. Vale ressaltar que este pequeno intervalo foi utilizado em função da limitação de produção da célula eletrolítica, já que para a disponibilidade de S acima de 180°C, não seria possível fornecer os valor de 110% do estequiométrico de F<sub>2</sub> (a 180°C a disponibilidade de S, de acordo com o modelo, é de 0,2063 mol/h e, no máximo de produção da célula, esta forneceria somente 102,06% de F<sub>2</sub>), enquanto que qualquer valor abaixo 165°C, se aproxima demais da temperatura de transição (160°C) citada anteriormente.

Por último, as Figuras 5.4a e 5.4b demonstram a conversão do F<sub>2</sub> em função das porcentagens (90%, 100% e 110%) relativas ao valor estequiométrico para as temperaturas de 165°C e 175°C, respectivamente.



**Figuras 5.4a: Comparação entre a conversão do F<sub>2</sub> em SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub> e F<sub>2</sub> não reagido em função da concentração relativa de F<sub>2</sub> nas temperaturas a 165°C.**



**Figuras 5.4b: Comparação entre a conversão do F<sub>2</sub> em SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub> e F<sub>2</sub> não reagido em função da concentração relativa de F<sub>2</sub> nas temperaturas a 175°C.**

Os resultados acima demonstram claramente um máximo de conversão do F<sub>2</sub> em SF<sub>6</sub> em função da concentração que está situado entre 100% e 110% do estequiométrico de F<sub>2</sub>. Ao mesmo tempo, há um decréscimo na porcentagem de F<sub>2</sub> que se converte a SF<sub>4</sub> e um acréscimo na quantidade de F<sub>2</sub> que não reage.

O fato de a conversão em SF<sub>6</sub> (em massa, conforme pode ser visto nas Tabelas 8a e 8b abaixo) aumentar com o aumento da relação F<sub>2</sub>/S (ou diminuição da relação S/F<sub>2</sub>), condiz com os resultados do trabalho de (WATSON et. al., 1967), conforme apresentado na seção 3.7.

A comparação da conversão do F<sub>2</sub> em função da porcentagem do valor estequiométrico expõe um resultado muito interessante do ponto de vista comercial: O F<sub>2</sub> é um insumo de alto custo e nota-se menor conversão deste a SF<sub>6</sub> quando se utiliza excesso de 10% além do estequiométrico, no entanto, neste mesmo valor, nota-se maior produção de SF<sub>6</sub> em massa (conforme exposto nas tabelas 5.2a e 5.2b abaixo). Isto implica que um valor ótimo para uma produção comercial de SF<sub>6</sub>, em um reator que utilize o mesmo princípio aqui adotado, provavelmente esteja inserido entre 100% e 110% do valor estequiométrico de F<sub>2</sub> com relação ao S.

A Tabela 5.2a demonstra resumidamente os valores médios de conversão em cada composto para cada experimento a 165°C e a Tabela 5.2b demonstra os mesmos valores para os experimentos a 175°C.

Tabela 5.2a: Valores médios de conversão do S e F<sub>2</sub> nos experimentos a 165°C.

MÉDIA - T=165°C, QN <sub>2</sub> =12NL/h				
% de F <sub>2</sub> relativo ao esteq.		89,95%	99,82%	110,24%
Fração molar de SF <sub>6</sub>		0,0759	0,1042	0,1151
SF <sub>6</sub> (% do modelo)		72,02%	85,36%	88,81%
Desvio Padrão		3,17%	0,11%	2,52%
F <sub>2</sub>	conv. em SF <sub>6</sub> (g/h)	6,53	8,76	9,23
	conv. em SF <sub>6</sub> (%)	<b>68,31%</b>	<b>82,29%</b>	<b>77,61%</b>
	Desvio Padrão	1,52%	0,52%	3,19%
	conv. em SF <sub>4</sub> (g/h)	2,59	1,35	1,23
	conv. em SF <sub>4</sub> (%)	<b>27,15%</b>	<b>12,63%</b>	<b>10,31%</b>
	Desvio Padrão	2,38%	0,41%	1,29%
	não reagido (g/h)	0,44	0,54	1,44
	não reagido (%)	<b>4,55%</b>	<b>5,07%</b>	<b>12,08%</b>
	Desvio Padrão	0,86%	0,11%	1,89%
S	conv. em SF <sub>6</sub> (g/h)	1,83	2,46	2,59
	conv. em SF <sub>6</sub> (%)	<b>62,63%</b>	<b>81,29%</b>	<b>83,43%</b>
	Desvio Padrão	2,55%	0,62%	2,37%
	conv. em SF <sub>4</sub> (g/h)	1,09	0,57	0,51
	conv. em SF <sub>4</sub> (%)	<b>37,37%</b>	<b>18,71%</b>	<b>16,57%</b>
	Desvio Padrão	2,55%	0,62%	2,37%

Tabela 5.2b: Valores médios de conversão do S e F<sub>2</sub> nos experimentos a 175°C.

<b>MÉDIA - T=175°C, QN<sub>2</sub>=12NL/h</b>				
<b>% de F<sub>2</sub> relativo ao esteq.</b>		<b>89,95%</b>	<b>99,82%</b>	<b>110,24%</b>
<b>Fração molar de SF<sub>6</sub></b>		0,1438	0,2002	0,2288
<b>SF<sub>6</sub> (% do modelo)</b>		73,14%	86,80%	92,13%
<b>Desvio Padrão</b>		1,58%	1,87%	0,17%
<b>F<sub>2</sub></b>				
<b>conv. em SF<sub>6</sub> (g/h)</b>		11,24	15,31	16,80
<b>conv. em SF<sub>6</sub> (%)</b>		<b>67,52%</b>	<b>81,50%</b>	<b>78,03%</b>
<b>Desvio Padrão</b>		1,07%	1,33%	0,24%
<b>conv. em SF<sub>4</sub> (g/h)</b>		4,59	2,43	1,83
<b>conv. em SF<sub>4</sub> (%)</b>		<b>27,55%</b>	<b>12,91%</b>	<b>8,50%</b>
<b>Desvio Padrão</b>		0,79%	1,31%	0,12%
<b>não reagido (g/h)</b>		0,82	1,05	2,90
<b>não reagido (%)</b>		<b>4,93%</b>	<b>5,59%</b>	<b>13,47%</b>
<b>Desvio Padrão</b>		0,28%	0,03%	0,12%
<b>S</b>				
<b>conv. em SF<sub>6</sub> (g/h)</b>		3,16	4,30	4,72
<b>conv. em SF<sub>6</sub> (%)</b>		<b>62,04%</b>	<b>80,81%</b>	<b>85,96%</b>
<b>Desvio Padrão</b>		0,99%	1,84%	0,24%
<b>conv. em SF<sub>4</sub> (g/h)</b>		1,93	1,02	0,77
<b>conv. em SF<sub>4</sub> (%)</b>		<b>37,96%</b>	<b>19,19%</b>	<b>14,04%</b>
<b>Desvio Padrão</b>		0,99%	1,84%	0,24%

No Apêndice A.2, estão apresentadas, separadamente, as tabelas com os valores obtidos em cada experimento assim como os valores máximos admissíveis pelo modelo. No Apêndice A.3 e A.4 estão apresentados os resultados das análises realizadas (cromatogramas).

Com relação aos aspectos operacionais da realização dos experimentos, alguns pontos importantes foram notados durante a realização de testes pré-operacionais, que visaram um breve comissionamento do aparato experimental. Estas operações visaram garantir a operacionalidade e segurança do aparato.

Este comissionamento consistiu de uma série de operações utilizando N<sub>2</sub> efluente da célula, mistura F<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e F<sub>2</sub> puro com S fundido no reator com temperaturas de 160°C e 180°C.

A primeira consequência destes testes foi a observação de arraste de S pelo N<sub>2</sub> puro, com conseqüente solidificação e acúmulo deste nas tubulações e válvulas dificultando o fechamento correto de válvulas de controle. A fim de evitar problemas,

estas válvulas foram substituídas por válvulas de passagem plena, do tipo esfera ou macho e, quando da necessidade de controle de fluxo, as válvulas com essa finalidade foram posicionadas o mais distante possível da saída do reator ou após um condensador de S.

Por outro lado, quando foi utilizado  $F_2$  puro, com uma produção equivalente a corrente de 40 A, houve um grande aumento na temperatura do reator, atingindo mais de  $220^\circ\text{C}$ , ocasionando grande evaporação de S, chegando a entupir a tubulação ao se solidificar em pontos mais frios.

Esta informação é importante para a segurança operacional, já que, em uma planta industrial, devido a fatores de escala, espera-se um maior arraste de S, podendo ocasionar entupimento de tubulações e de instrumentos de medição (p.e. medidores de pressão) que podem ocasionar leituras incorretas, podendo resultar em acidentes. Além disso, uma elevação de temperatura em escala industrial (células com capacidade de mais de 4500 A) pode gerar um efeito “runaway” e ocasionar um acidente de grande proporção.

Logo, para o projeto de uma planta como essa é recomendável contemplar um conceito intrinsecamente seguro (p.e. o reator deve conter a menor carga de S possível, optando por uma alimentação contínua ou uma reposição em pequenas quantidades) e contemplar sistema de resfriamento do reator em caso de emergência.

## **6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS**

Considerando-se os resultados apresentados, conclui-se que o modelo matemático, que visa representar o processo em estado estacionário, apresentou boa representatividade, coincidindo com os valores experimentais em aproximadamente 90%. Vale ressaltar que, apesar de diversos testes terem sido realizados para adequação e refinamento operacional do aparato experimental, o erro do aparato não foi medido.

No entanto, os experimentos apresentaram, invariavelmente, resultados acima do valor previsto, indicando que algum fator não considerado (provavelmente o arraste de HF da célula eletrolítica) ocasionou os desvios observados.

Com relação aos valores experimentais de conversão de  $F_2$  em  $SF_6$ , estes foram muito próximos dos relatados nas literaturas consultadas e, para os

experimentos realizados, a temperatura não se mostrou importante para a conversão, porém vale ressaltar que a faixa testada foi pequena em função da limitação da célula eletrolítica, contudo foi suficiente para testar o modelo visto sua grande influência na pressão de vapor do S líquido.

Por outro lado, houve o apontamento de que o fator de maior influência na conversão do  $F_2$  em  $SF_6$  é a relação  $F_2/S$ , sendo que a partir do valor estequiométrico há uma forte tendência de se formar  $SF_6$  que cresce com o excesso de  $F_2$ , porém este excesso tende a se tornar  $F_2$  não reagido ao se aproximar de 10%.

Com isto, verifica-se que o excesso deve permanecer entre 0% e 10%, a fim de evitar a elevação dos custos operacionais. Adicionalmente, observando a formação de  $SF_4$  e resíduo de  $F_2$ , a utilização de um segundo reator, normalmente utilizado para remoção de  $S_2F_{10}$ , que não foi considerado neste trabalho, com tempo de residência e temperatura adequada pode favorecer a conversão dos subprodutos em produtos. Este reator permitiria, inclusive, a adição de mais  $F_2$ , o que também pode favorecer uma maior conversão em  $SF_6$  e menor consumo de reagente e consequente geração de efluente na coluna de lavagem.

Por último, vale ressaltar a importância de uma avaliação criteriosa de segurança para o projeto e construção de uma planta de produção de  $SF_6$ .

Como sugestão de trabalhos futuros destaca-se:

- A avaliação a adição de um segundo reator para elevar a taxa de conversão em  $SF_6$ ;
- Modelo matemático e simulação, utilizando CFD, dos efeitos de alterações na geometria do reator;
- Modelar e avaliar a obtenção de  $SF_6$  com de um injetor de  $F_2$  com formato de “chuveiro” com diâmetro próximo ao diâmetro interno do reator, permitindo variar a altura entre o injetor e o leito de S (delimitando diferentes volumes do reator);
- Avaliação da reação em uma faixa de temperatura mais ampla a fim de verificar a real contribuição desta para a conversão em  $SF_6$ ; e
- Projeto de uma planta intrinsecamente segura para produção de  $SF_6$ .

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 11902 – Hexafluoreto de Enxofre para Equipamentos Elétricos – Especificação, 2011.

ABNT NBR 12160 – Hexafluoreto de Enxofre – Verificação das Propriedades – Métodos de Ensaio, 2016.

Ata de registro de preço de fornecimento de SF<sub>6</sub>; Furnas– julho de 2014.

AVERY, P. SF<sub>6</sub> Alternatives. SF6 CONFERENCE, Scottsdale, 2004.

B, S. W. Thermochemistry and Kinetics of Sulfur-Containing Molecules and Radicals; Department of Chemistry, University of Southern California; February 2, 1977.

BESSEDE, L., HUET, I., MONTILLET, G. – AREVA T&D; E. BARBIER, J. MICOZZI – AVANTEC; Implementation of Treatment & Recovery of the SF<sub>6</sub> Gas Containing a High Amount of Decomposition Products Due to High Voltage Electrical Interruptions. In: Proceedings of the 3rd International Conference on SF<sub>6</sub> and the Environment, Scottsdale, Arizona, 2004.

BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT. Transport Phenomena. 2.ed. York: John Wiley & Sons Inc., 2002. Cap. XVII: Diffusivity and the Mechanisms of Mass Transport, p.513-538; Cap. XX: Concentration Distributions with More than One Independent Variable, p.612-647; Cap. XXI: Concentration Distributions in Turbulent Flow, p. 657-667.

CAMEO CHEMICALS, <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/4148> , visitado em 03/08/2016.

CAPIEL, UNIPEDE – “Does SF<sub>6</sub> Switchgear Contribute to the Greenhouse Effect?”, MEIE, 2000, p.43-47.

CETESB, 1º Inventário de Emissões Antrópicas e Gases de Efeito Estufa Diretos e Indiretos do Estado de São Paulo – Emissões de Gases SF<sub>6</sub>. Março, 2011.192 p.

CHRISTOPHOROU, L.G.; OLTHOFF, J.K.; GREEN, D.S.; Gases for Electrical Insulation and Arc Interruption: Possible Present and Future Alternatives to Pure SF<sub>6</sub>; National Institute of Standards and Technology (NIST) Technical Note 1425, November 1997.

CHRISTOPHOROU, L.G.; OLTHOFF, J.K.; VAN BRUNT, R.J.; Sulfur Hexafluoride

and the Electric Power Industry; IEEE Electrical Insulation Magazine; v.3, n.5; September/October 1997.

DAMSKY, B. SF<sub>6</sub> Gas Condition Assessment and Decontamination; EPRI Technical Report; Palo Alto, California, June, 2000.

Di GIOACCHINO et al., inventor; Montedison S.p.A., assignee; Method for the Preparation Sulphur Hexafluoride of High Purity; United States Patent US 4186180, Jan. 29, 1980.

FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 3 ed. New Delhi, Prentice Hall India, 2004. Cap. XI: External Diffusion Effects on Heterogeneous Reactions, p.687-736.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A. Chemistry of the Elements; 2.ed. Butterworth-Heinemann, p.645–665, 1997.

GS-GASPRO PAPER; <http://www.chem.agilent.com/cag/cabu/pdf/gaspro.pdf> , visitado em 03/08/2016.

HANDLING AND USE OF SULFUR HEXAFLUORIDE GAS; Northeast Utilities System and U.S. Environmental Protection Agency.

HARDWICK, inventor; Hercules Incorporated, assignee; Purification of Sulphur Hexafluoride; United States Patent US 5298229, Mar. 29, 1994.

HONEYWELL; SF<sub>6</sub> Technical Reference.

INCHEM - <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1166.htm> (visitado em 06/07/16)

INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., BERGMAN, T. L., LAVINE, A. S. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. 6 ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 2006. Cap. VI: Introduction to Convection, p.347-385; Cap VII: External Flow, p. 401-452; Cap. IX: Free Convection, p.559-595.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO (IBP), Comissão para Movimentação de Produtos Especiais, Comitê do Ácido Fluorídrico; Manual do Ácido Fluorídrico; 1978.

KLEINBERG, S. et al, inventor; Air Products and Chemicals Inc and Allentown Pa., assignors; Sulfur Tetrafluoride; United States Patent US 3399036, Apr. 20, 1966.

KLEMM, W., HENKEL, P. Über einige physikalische eigenschaften von SF<sub>6</sub>, SeF<sub>6</sub>,

TeF<sub>6</sub> und CF<sub>4</sub>; Z. Anorg. Allgem. Chemie, vol. 267, p.73-86, 1932.

KOCH, D. SF<sub>6</sub> Properties and Use in MV and HV Switchgear; Cahier Technique n.188, Schneider Electric; February 2003.

LAUZON, D.C., JANNICK, P. A Novel Purification Process for Used SF<sub>6</sub> from Electrical Equipment; SF<sub>6</sub> Conference, Arizona, December 1-3, 2004.

LEBEAU, P.; DAMIENS, A. Sur un nouveau mode de préparation du fluorure d'oxygène, [A new method of preparation of oxygen fluoride]. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences (in French) 188: 1253–1255, 1929, retrieved february 21, 2013.

LEVENSPIEL, Octave; Engenharia das Reações Químicas. 3 ed traduzida. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2000. Cap. 23: Reações Fluido-Fluido: Cinética, p.443-451.

LEWIS, G. SF<sub>6</sub> The Management of SF<sub>6</sub> (Sulfur Hexafluoride) Leakage by Electric Utilities; EPRI Technical Report; December, 2001.

MASSONE et al, inventor; Kali-Chemie Aktiengesellschaft, assignee; Process for Preparing Sulphur Hexafluoride; United States Patent US 4039646, Aug. 2, 1977.

MAZURIN et al., inventor; Process for Fine Purification of Sulphur Hexafluoride from Impurities; United States Patent US 4380532, Apr. 19, 1983.

MAZURIN et al., inventor; Process for Fine Purification of Sulphur Hexafluoride from Impurities; United States Patent US 4380532, Apr. 19, 1983.

MILLER, inventor; Method and Apparatus for Producing Sulphur Hexafluoride; United States Patent US 5744022, Apr. 18, 1998.

MILLER, inventor; Method for Producing Sulphur Hexafluoride; United States Patent US 5639435, Jun. 17, 1997.

MINISTÉRIO DA DEFESA; EXÉRCITO BRASILEIRO, Brasil. Normas Administrativas Relativas às Atividades com Ácido Fluorídrico - (NARAAF) – 2006.

MISSEN, R. W., MIMS, C. A, SAVILLE, B. A. Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics. 1 ed., New York: John Wiley & Sons Inc., 1999. p.240-255.

MOISSAN, H., SCHUMB, W.C., GAMBLE, E.L. The preparation of sulfur hexafluoride and some of its properties; J. Am. Chem. Soc. v.52, p.4302-4308, 1930.

MONTEDISON SPA (MONTECANI EDISON SOCIETA GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA), Milão, The Production of Sulphur Hexafluoride, GB 1,039,201. Aug. 17, 1966.

MOORE, F., et al; Measured SF<sub>6</sub> Losses and Its Influence on Age of Air Calculations; Proceedings of the 9th International Symposium on Gaseous Dielectrics, Ellicot City, ML.USA. May 2001.

MUETTERTIES et al, inventor; du Pont, assignee; Method for Preparing Sulphur Hexafluoride; United States Patent US 3054661, Sept. 18, 1962.

MUETTERTIES et al, inventor; du Pont, assignee; Synthesis of Sulphur Hexafluoride; United States Patent US 2883267, Apr. 21, 1959.

OLIVIER, J G.J.; BAKKER, J. Historical Global Emission Trends of the Kyoto Gases HFCs, PFCs and SF<sub>6</sub>; SF<sub>6</sub> and the Environment. Emission Reduction Strategies Conference, San Diego, USA, November 2-3, 2000.

P. O'CONNELL et al.; SF<sub>6</sub> in the Eletric Industy, Status 2000; ELECTRA nº 200, Février 2002.

PENNSYLVANIA SALT MANUFACTURING COMPANY, Pennsylvania, John F. Gall Narberth. Purification of Crude Sulphur Hexafluoride. US 2462379, Feb. 22, 1949.

PERRY, R. H, GREEN, D. W. Chemical Engineers' Handbook. 7.ed. New York: McGraw Hill, 1999, p.5-59.

POWELL, R. E., EYRING, H. The Properties of Liquid Sulfur. *J. Am. Chem. Soc.*, 1943. v.65, p 648–654.

PRIDEAUX, E.B.R.; Some reactions and new compounds of fluorine; *J. Chem. Soc. Trans.*, v.89, p.316-332, 1906.

Processo e aparelho para a preparação de hexafluoreto de enxofre de elevada pureza; INPI PI 7802416-1, 19/04/1977.

Processo para a separação de misturas de hexafluoreto de enxofre e nitrogênio com aplicação de membranas e um sistema; INPI PI 0010754-9, 08/02/2000.

Recuperação de gás de hexafluoreto de enxofre; INPI PI 0511781-0 A2, 16/05/2005.

REIGHTER, D. H., inventor; I-T-E Imperial Corporation, Philadelphia, Pa. assignee; Adsorption-Dessorption Method for Purifying SF<sub>6</sub>; United States Patent US 3675392,

July 11, 1972.

RHIEMEIER, J., et. al.; Update on Global SF<sub>6</sub> Emissions Trends from Electrical Equipment; Edition 1.1; 01 July 2010.

RING, R.J., ROYSTON, D. A Review of Fluorine Cells and Fluorine Production Facilities. Australian Atomic Energy Commission, September, 1973. p. 47-55.

SHUAI, X., MEISEN, A. New Correlations Predict Physical Properties of Elemental Sulfur. Oil and Gas Journal, 1995. v.93, n.42.

SLESSER, Charles (editor), SCHRAM, Stuart R. (associate editor). Preparation, Properties, and Technology of Fluorine and Organic Fluoro Compounds. First Edition. New York: McGraw-Hill, 1951, p.76 198-203.

SMYTHE, K. Trades in SF<sub>6</sub> Sales and End-Use Applications: 1991-2003; Rand Corporation; 3rd International Conf. on SF<sub>6</sub> and the Environment 1-2 December 2004.

SOLVAY REUSE <http://www.solvay.com/en/binaries/SF6-ReUse-Process-254638.pdf>  
(visitado em 12/07/2016)

SOLVAY SF<sub>6</sub>. <http://www.solvay.com/en/binaries/SF6-Sulphur-Hexafluoride-EN-254640.pdf> (visitado em 12/07/2016)

UCDSB. [http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/van\\_der\\_waals\\_constants.html](http://www2.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/database/van_der_waals_constants.html) (visitado em 06/07/2016)

UKIHASHI, H., inventor; Asahi Glass Co. Ltd, assignee; Process for the Manufacture of Sulphur Hexafluoride; United States Patent US 3623964, Nov. 30, 1971.

WANG, Y., et. al.; Dry removal of fluorine from gaseous F<sub>2</sub> by reacting with absorbent; International Aerosol Conference, Helsinki, August 29 - September 3, 2010.

WARTMANN, S.; HARNISCH, J. Reductions of SF<sub>6</sub> Emissions from High and Medium Voltage Electrical Equipment in Europe; Final Report to CAPIEL; 28 June 2005.

WILHELM, H. M. et al; Pesquisa para Identificação, Caracterização e Quantificação de Gases de Efeito Estufa nas Atividades e Processos Existentes no Sistema de Transmissão da CTEEP, 2013.

## 8. APÊNDICE

### A.1 – Resultados do modelo

As tabelas A.1.1a e A.1.1b apresentam os valores obtidos pela resolução do modelo com os valores de temperatura e produção de F<sub>2</sub> utilizados em cada experimento. A base de cálculo adotada foi de 1 hora (3600s) de operação.

Tabela A.1.1a: Valores obtidos na resolução do modelo com T = 165°C.

EQUAÇÃO	VARIÁVEL CALCULADA	REAGENTE	165°C		
			90%	100%	110%
12.2	<i>n (mol)</i>	F <sub>2</sub>	0,24	0,27	0,30
		N <sub>2</sub>	0,49		
17.2	<i>Qv (L/h)</i>	F <sub>2</sub>	8,43	9,58	10,85
		N <sub>2</sub> f(T)	17,72		
0.1	<i>y (mol/mol)</i>	F <sub>2</sub>	0,33	0,35	0,38
		N <sub>2</sub>	0,67	0,65	0,62
0.2	<i>ρ (kg/m<sup>3</sup>)</i>	F <sub>2</sub>	1,07	1,07	1,07
		N <sub>2</sub>	0,78		
0.3	<i>ρ<sub>m</sub> (kg/m<sup>3</sup>)</i>	N <sub>2</sub> -F <sub>2</sub>	0,88	0,88	0,89
0.4	<i>v (m/s)</i>		0,26	0,27	0,28
23	<i>η (kg/m.s)</i>	F <sub>2</sub>	3,13E-04		
		N <sub>2</sub>	2,30E-04		
24	<i>Ωη</i>	F <sub>2</sub>	0,98		
		N <sub>2</sub>	0,89		
25	<i>η<sub>mix</sub> (kg/m.s)</i>	F <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	3,48E-04	3,53E-04	3,58E-04
26	<i>φ<sub>F<sub>2</sub>-N<sub>2</sub></sub></i>		0,46		
27	<i>φ<sub>N<sub>2</sub>-F<sub>2</sub></sub></i>		0,46		
20	<i>DS-N<sub>2</sub> (mol/m<sup>2</sup>.s)</i>	S-N <sub>2</sub>	0,73		
21	<i>σ (Å)</i>	S-N <sub>2</sub>	2,13		
22	<i>ΩD</i>	S	1,90		
		N <sub>2</sub>	0,81		
28	<i>Re</i>	F <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	25,90	26,84	27,93
29	<i>Sc</i>		5,43E-04	5,47E-04	5,50E-04
30	<i>Sh</i>		0,27	0,27	0,28
31	<i>kmS (mol/m<sup>2</sup>.Pa.s)</i>	S	9,18	9,37	9,57
13.1	<i>NS (mol/m<sup>2</sup>.s)</i>		5,01E-03	5,11E-03	5,22E-03
18	<i>lnPv S (Pa)</i>		4,01		
0.5	<i>pS (atm)</i>		5,46E-04		
Resultado	<i>QS (mol/h)</i>			8,84E-02	9,02E-02
	<i>F<sub>2</sub>/S (mol/mol)</i>	F <sub>2</sub> -S	2,70	2,99	3,31
	<i>ΔEsteq. - F<sub>2</sub>/S (%)</i>		89,95%	99,82%	110,24%

Tabela A.1.1b: Valores obtidos na resolução do modelo com T = 175°C.

EQUAÇÃO	VARIÁVEL CALCULADA	REAGENTE	175°C		
			90%	100%	110%
12.2	$n$ (mol)	F <sub>2</sub>	0,40	0,46	0,53
		N <sub>2</sub>	0,49		
17.2	$Q_v$ (L/h)	F <sub>2</sub>	14,78	17,00	19,33
		N <sub>2</sub> f(T)	18,13		
0.1	$y$ (mol/mol)	F <sub>2</sub>	0,45	0,48	0,52
		N <sub>2</sub>	0,55	0,52	0,48
0.2	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	F <sub>2</sub>	1,04	1,04	1,04
		N <sub>2</sub>	0,76		
0.3	$\rho_m$ (kg/m <sup>3</sup> )	N <sub>2</sub> -F <sub>2</sub>	0,89	0,90	0,90
0.4	$v$ (m/s)		0,32	0,35	0,37
23	$\eta$ (kg/m.s)	F <sub>2</sub>	3,19E-04		
		N <sub>2</sub>	2,33E-04		
24	$\Omega\eta$	F <sub>2</sub>	0,97		
		N <sub>2</sub>	0,89		
25	$\eta_{mix}$ (kg/m.s)	F <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	3,73E-04	3,76E-04	3,79E-04
26	$\varphi_{F_2-N_2}$		0,46		
27	$\varphi_{N_2-F_2}$		0,46		
20	DS-N <sub>2</sub> (mol/m <sup>2</sup> .s)	S-N <sub>2</sub>	0,76		
21	$\sigma$ (Å)	S-N <sub>2</sub>	2,13		
22	$\Omega D$	S	1,88		
		N <sub>2</sub>	0,81		
28	Re	F <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	30,79	32,89	35,17
29	Sc		5,49E-04	5,49E-04	5,47E-04
30	Sh		0,29	0,30	0,31
31	kmS (mol/m <sup>2</sup> .Pa.s)	S	9,59	9,91	10,24
13.1	NS (mol/m <sup>2</sup> .s)		8,49E-03	8,78E-03	9,07E-03
18	lnPv S (Pa)		4,50		
0.5	pS (atm)		8,85E-04		
Resultado	QS (mol/h)		1,50E-01	1,55E-01	1,60E-01
	F <sub>2</sub> /S (mol/mol)	F <sub>2</sub> -S	2,70	3,00	3,30
	$\Delta$ Esteq. - F <sub>2</sub> /S (%)		89,94%	99,96%	109,92%

**A.2–Tabelas de valores experimentais e das misturas hipotéticas de SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> previstas pelo modelo.**

**Tabela A.2.1a: Valores da mistura hipotética obtida durante 1 h de operação por meio do modelo e valores experimentais com T = 165°C.**

<b>Modelo - T=165°C, QN<sub>2</sub>=12NL/h</b>				
<b>% de F<sub>2</sub> relativo ao esteq.</b>		<b>89,95%</b>	<b>99,82%</b>	<b>110,24%</b>
<b>Fração molar de SF<sub>6</sub> na mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub> (conversão de 100% do limitante)</b>		0,1053	0,1221	0,1296
<b>F<sub>2</sub></b>	<b>Corrente (A)</b>	15,1	17,1	19,3
	<b>n</b>	0,2384	0,2700	0,3047
	<b>% conv. em SF<sub>6</sub></b>	100,00%	100,00%	90,72%
	<b>Δn</b>	0	0	0,0283
	<b>Δn em %</b>	0%	0%	9,28%
	<b>Fração molar</b>	0,325	0,353	0,381
<b>Fração molar N<sub>2</sub></b>		0,675	0,647	0,619
<b>S</b>	<b>N</b>	0,0884	0,0902	0,0921
	<b>nSF<sub>6</sub> máx.</b>	0,0795	0,0900	0,0921
	<b>% conv. em SF<sub>6</sub></b>	85,95%	99,82%	100,00%
	<b>Δn</b>	0,0089	~0	0
	<b>Δn em %</b>	10,05%	~0%	0%
<b>1ª SÉRIE DE EXPERIMENTOS - T=165°C, QN<sub>2</sub>=12NL/h</b>				
<b>% de F<sub>2</sub> relativo ao esteq.</b>		<b>89,95%</b>	<b>99,82%</b>	<b>110,24%</b>
<b>Fração molar de SF<sub>6</sub> na amostra (SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>)</b>	Amostra 1	0,0758	0,1060	0,1160
	Amostra 2	0,0725	0,1051	0,1221
	Amostra 3	0,0864	0,1013	0,1141
	<b>MÉDIA</b>	<b>0,0782</b>	<b>0,1041</b>	<b>0,1174</b>
	<b>SF<sub>6</sub> (% do modelo)</b>	<b>74,26%</b>	<b>85,28%</b>	<b>90,60%</b>
<b>F<sub>2</sub></b>	<b>conv. em SF<sub>6</sub> (g/h)</b>	6,73	8,75	9,52
	<b>conv. em SF<sub>6</sub> (%)</b>	<b>69,38%</b>	<b>81,93%</b>	<b>79,87%</b>
	<b>conv. em SF<sub>4</sub> (g/h)</b>	2,47	1,38	1,12
	<b>conv. em SF<sub>4</sub> (%)</b>	<b>25,46%</b>	<b>12,92%</b>	<b>9,40%</b>
	<b>não reagido (g/h)</b>	0,50	0,55	1,28
	<b>não reagido (%)</b>	<b>5,15%</b>	<b>5,15%</b>	<b>10,74%</b>
<b>S</b>	<b>conv. em SF<sub>6</sub> (g/h)</b>	1,89	2,46	2,67
	<b>conv. em SF<sub>6</sub> (%)</b>	<b>64,43%</b>	<b>80,86%</b>	<b>85,11%</b>
	<b>conv. em SF<sub>4</sub> (g/h)</b>	1,04	0,58	0,47
	<b>conv. em SF<sub>4</sub> (%)</b>	<b>35,57%</b>	<b>19,14%</b>	<b>14,89%</b>

<b>Continuação Tabela: A.2.1a</b>				
<b>2ª SÉRIE DE EXPERIMENTOS - T=165°C, QN<sub>2</sub>=12NL/h</b>				
<b>% de F<sub>2</sub> relativo ao esteq.</b>		<b>89,95%</b>	<b>99,82%</b>	<b>110,24%</b>
<b>Fração molar de SF<sub>6</sub> na amostra (SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>)</b>	Amostra 1	0,0747	0,1009	0,1119
	Amostra 2	0,0725	0,1047	0,1158
	Amostra 3	0,0733	0,1075	0,1106
	<b>MÉDIA</b>	<b>0,0735</b>	<b>0,1043</b>	<b>0,1128</b>
	<b>SF<sub>6</sub> (% do modelo)</b>	<b>69,78%</b>	<b>85,44%</b>	<b>87,03%</b>
<b>F<sub>2</sub></b>	<b>conv. em SF<sub>6</sub> (g/h)</b>	6,32	8,77	8,93
	<b>conv. em SF<sub>6</sub> (%)</b>	<b>67,23%</b>	<b>82,66%</b>	<b>75,36%</b>
	<b>conv. em SF<sub>4</sub> (g/h)</b>	2,71	1,31	1,33
	<b>conv. em SF<sub>4</sub> (%)</b>	<b>28,83%</b>	<b>12,35%</b>	<b>11,22%</b>
	<b>não reagido (g/h)</b>	0,37	0,53	1,59
	<b>não reagido (%)</b>	<b>3,94%</b>	<b>5,00%</b>	<b>13,42%</b>
<b>S</b>	<b>conv. em SF<sub>6</sub> (g/h)</b>	1,77	2,46	2,51
	<b>conv. em SF<sub>6</sub> (%)</b>	<b>60,82%</b>	<b>81,73%</b>	<b>81,76%</b>
	<b>conv. em SF<sub>4</sub> (g/h)</b>	1,14	0,55	0,56
	<b>conv. em SF<sub>4</sub> (%)</b>	<b>39,18%</b>	<b>18,27%</b>	<b>18,24%</b>

Tabela A.2.1b: Valores da mistura hipotética obtida durante 1 h de operação por meio do modelo e valores experimentais com T = 175°C.

Modelo - T=175°C, QN <sub>2</sub> =12NL/h				
% de F <sub>2</sub> relativo ao esteq.		89,95%	99,82%	110,24%
Fração molar de SF <sub>6</sub> na mistura SF <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> (conversão de 100% do limitante)		0,1966	0,2307	0,2483
F <sub>2</sub>	Corrente (A)	25,6	29,4	33,4
	n (mol/h)	0,4042	0,4642	0,5274
	% conv. em SF <sub>6</sub>	100,00%	100,00%	96,99%
	Δn	0	0	0,0159
	Δn em %	0%	0%	3,01%
	Fração molar	0,44957	0,48401	0,51558
Fração molar N <sub>2</sub>		0,55043	0,51599	0,48412
S	N	0,1498	0,1548	0,1599
	nSF <sub>6</sub> máx.	0,1347	0,1547	0,1599
	% conv. em SF <sub>6</sub>	85,95%	99,82%	100,00%
	Δn	0,0151	~0	0
	Δn em %	10,06%	~0%	0%
1ª SÉRIE DE EXPERIMENTOS - T=175°C, QN <sub>2</sub> =12NL/h				
% de F <sub>2</sub> relativo ao esteq.		89,95%	99,82%	110,24%
Fração molar de SF <sub>6</sub> na amostra (SF <sub>6</sub> /N <sub>2</sub> )	Amostra 1	0,140898	0,198139	0,227403
	Amostra 2	0,147020	0,198381	0,230529
	Amostra 3	0,150160	0,195055	0,227459
	MÉDIA	0,146026	0,197192	0,228464
	SF <sub>6</sub> (% do modelo)	74,26%	85,48%	92,01%
F <sub>2</sub>	conv. em SF <sub>6</sub> (g/h)	11,41	15,08	16,77
	conv. em SF <sub>6</sub> (%)	68,28%	80,56%	77,86%
	conv. em SF <sub>4</sub> (g/h)	4,51	2,59	1,85
	conv. em SF <sub>4</sub> (%)	26,99%	13,84%	8,59%
	não reagido (g/h)	0,79	1,05	2,92
	não reagido (%)	4,73%	5,61%	13,56%
S	conv. em SF <sub>6</sub> (g/h)	3,20	4,23	4,71
	conv. em SF <sub>6</sub> (%)	62,75%	79,51%	85,79%
	conv. em SF <sub>4</sub> (g/h)	1,90	1,09	0,78
	conv. em SF <sub>4</sub> (%)	37,25%	20,49%	14,21%

Continuação Tabela: A.2.1a				
2ª SÉRIE DE EXPERIMENTOS - T=175°C, QN <sub>2</sub> =12NL/h				
% de F <sub>2</sub> relativo ao esteq.		89,95%	99,82%	110,24%
<b>Fração molar de SF<sub>6</sub> na amostra (SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>)</b>	Amostra 1	0,143051	0,206666	0,221775
	Amostra 2	0,146020	0,202822	0,231057
	Amostra 3	0,135829	0,200388	0,234347
	<b>MÉDIA</b>	<b>0,141633</b>	<b>0,203292</b>	<b>0,229060</b>
	<b>SF<sub>6</sub> (% do modelo)</b>	<b>72,03%</b>	<b>88,12%</b>	<b>92,25%</b>
<b>F<sub>2</sub></b>	conv. em SF <sub>6</sub> (g/h)	11,07	15,54	16,82
	conv. em SF <sub>6</sub> (%)	<b>66,77%</b>	<b>82,44%</b>	<b>78,20%</b>
	conv. em SF <sub>4</sub> (g/h)	4,66	2,26	1,81
	conv. em SF <sub>4</sub> (%)	<b>28,11%</b>	<b>11,99%</b>	<b>8,41%</b>
	não reagido (g/h)	0,85	1,05	2,88
	não reagido (%)	<b>5,13%</b>	<b>5,57%</b>	<b>13,39%</b>
<b>S</b>	conv. em SF <sub>6</sub> (g/h)	3,11	4,36	4,72
	conv. em SF <sub>6</sub> (%)	<b>61,34%</b>	<b>82,11%</b>	<b>86,13%</b>
	conv. em SF <sub>4</sub> (g/h)	1,96	0,95	0,76
	conv. em SF <sub>4</sub> (%)	<b>38,66%</b>	<b>17,89%</b>	<b>13,87%</b>

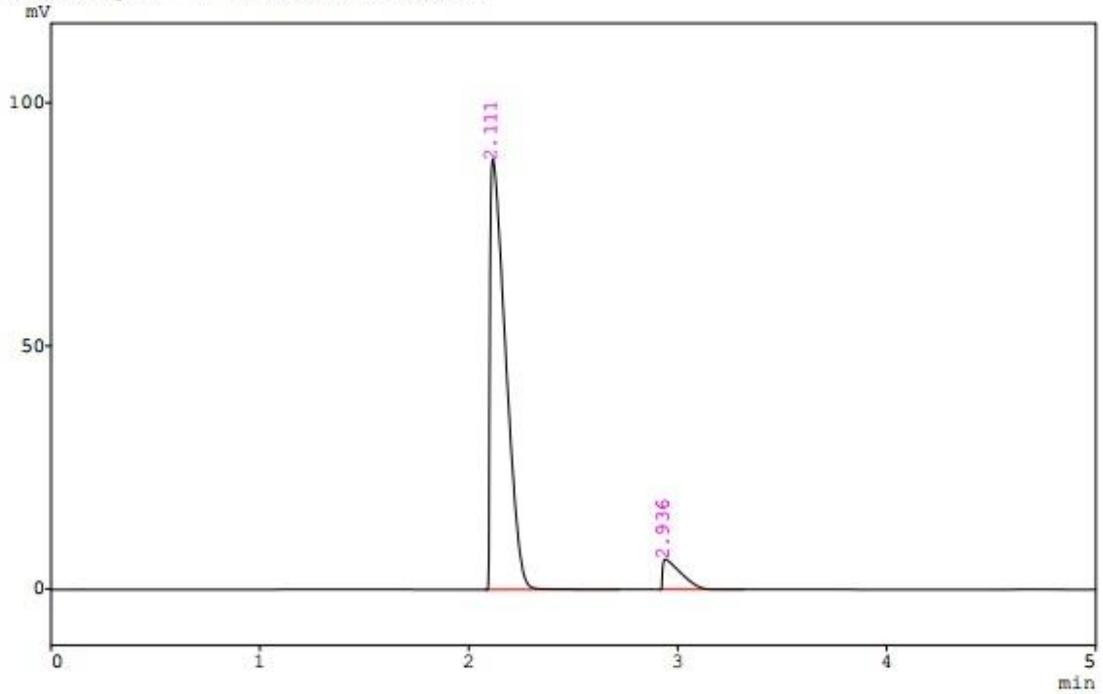
### **A.3 - Cromatogramas SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>**

A seguir estão apresentados os cromatogramas obtidos durante a realização dos experimentos. Alguns cromatogramas estão sinalizados em seu nome de figura como REPETIÇÃO. Isto foi feito em função de terem ocorridos erros de amostragem ou variações perceptíveis no processo, e por isso foram realizadas novas amostragem quando necessário. Contudo se manteve as amostras “irregulares” para fins de demonstração.

Adicionalmente, há algumas variações na apresentação dos cromatogramas (tais como erros de digitação durante a programação das análises) que podem causar confusão, sendo exemplo disto os cromatogramas que demonstram 160°C em vez de 165°C. Estes erros não puderam ser corrigidos já que o programa do cromatógrafo não permite edição em seus arquivos/laudos, porém, os nomes das figuras demonstram a qual experimento a mesma se refere.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-30 DATA-160-90F2.D01 16/09/28 14:56:52  
 Sample : 160°C 90%F2  
 ID : 160°C 90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:160-90F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.111	456453	88628			92.4231	
2	2.936	37420	6213			7.5769	

-----  
 493873            94841            100.0000

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

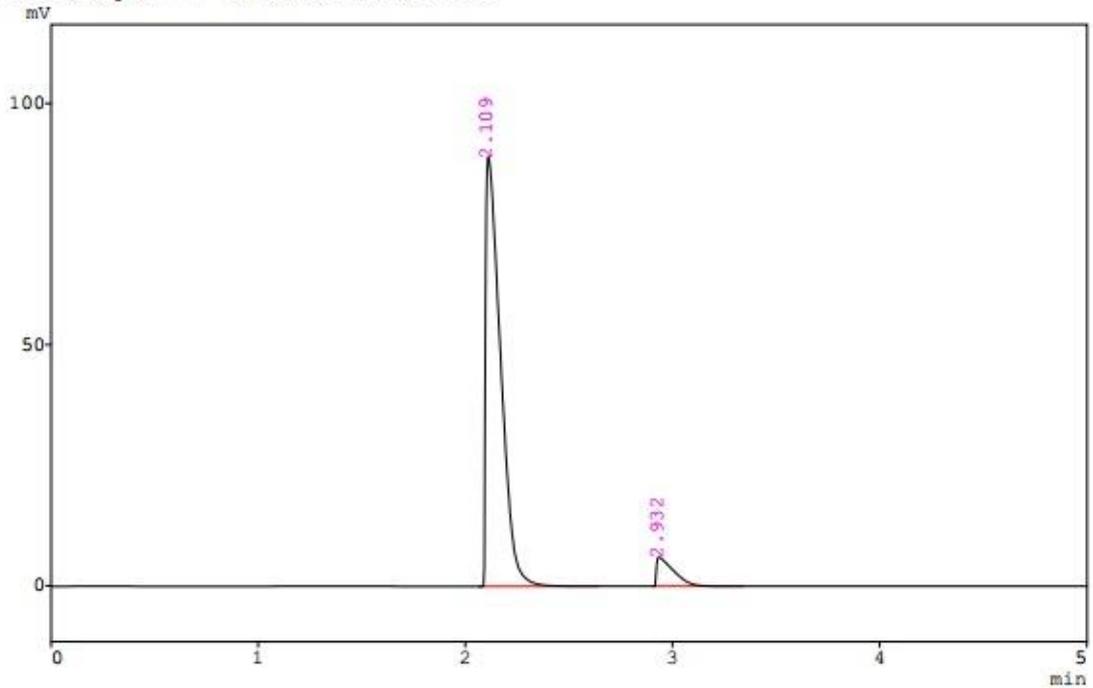
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.1: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 1, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-31 DATA-160-90F2.D02 16/09/28 15:06:40  
 Sample : 160°C 90%F2  
 ID : 160°C 90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:160-90F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.109	444322	89124			92.7470	
2	2.932	34747	6033			7.2530	

-----  
 479068 95157 100.0000

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

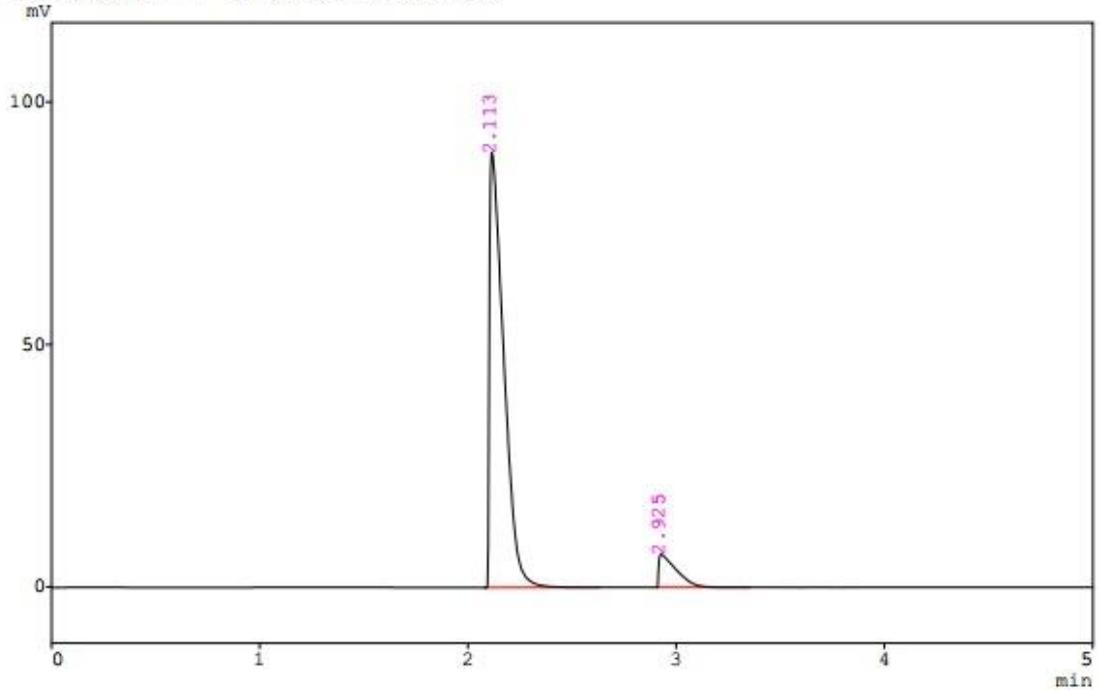
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.2: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 2, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-32 DATA-160-90F2.D03 16/09/28 15:12:24  
 Sample : 160°C 90%F2  
 ID : 160°C 90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:160-90F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.113	426033	89733			91.3644	
2	2.925	40268	6837			8.6356	
		466301	96570			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

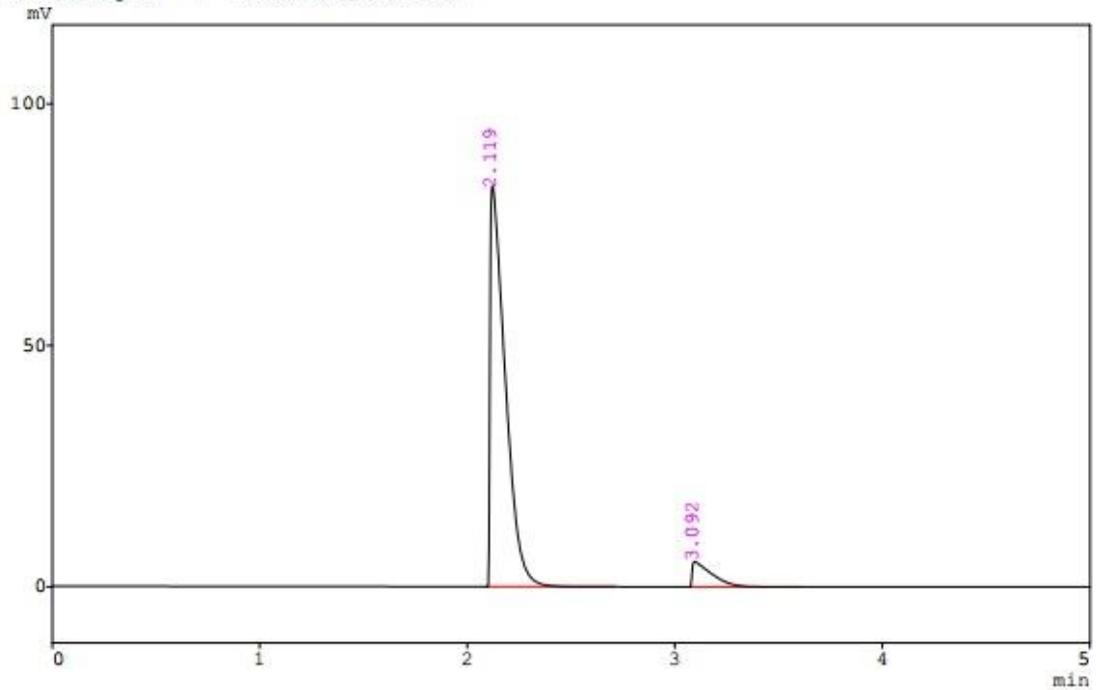
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.3: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 3, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-1 DATA=@CHRM1.D01 16/10/03 15:41:44  
 Sample :  
 ID :  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:@CHRM1.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

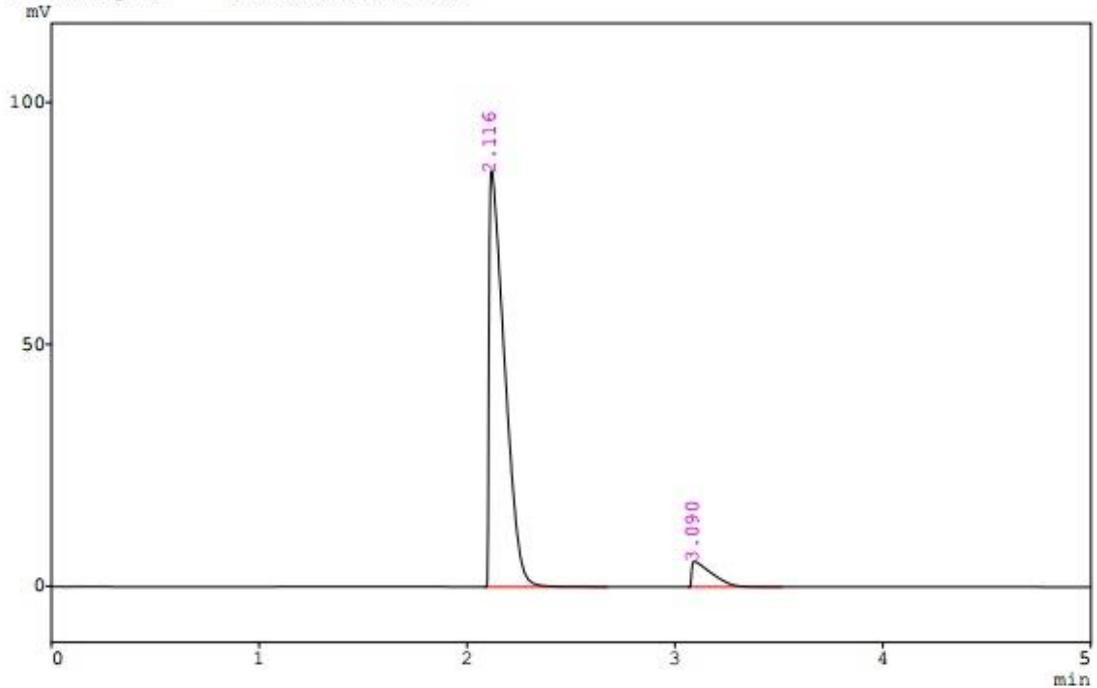
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.119	421245	82978			92.5348	
2	3.092	33984	5219			7.4652	

-----  
 455229      88198      100.0000

Figura A.3.4: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 1, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-2 DATA-@CHRM1.D02 16/10/03 15:50:16  
 Sample :  
 ID :  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:@CHRM1.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.116	444371	85955			92.7510	
2	3.090	34730	5266			7.2490	

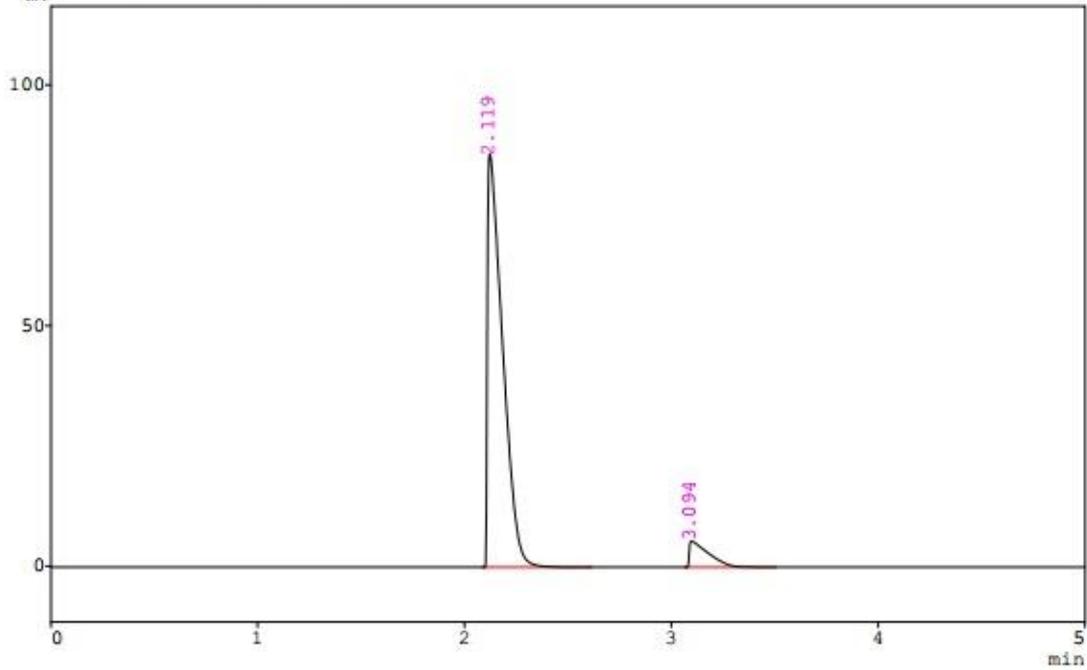
---

		479101	91220			100.0000	
--	--	--------	-------	--	--	----------	--

Figura A.3.5: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 2, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-3 DATA-@CHRM1.D03 16/10/03 15:57:58  
 Sample :  
 ID :  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:@CHRM1.C03  
 mV



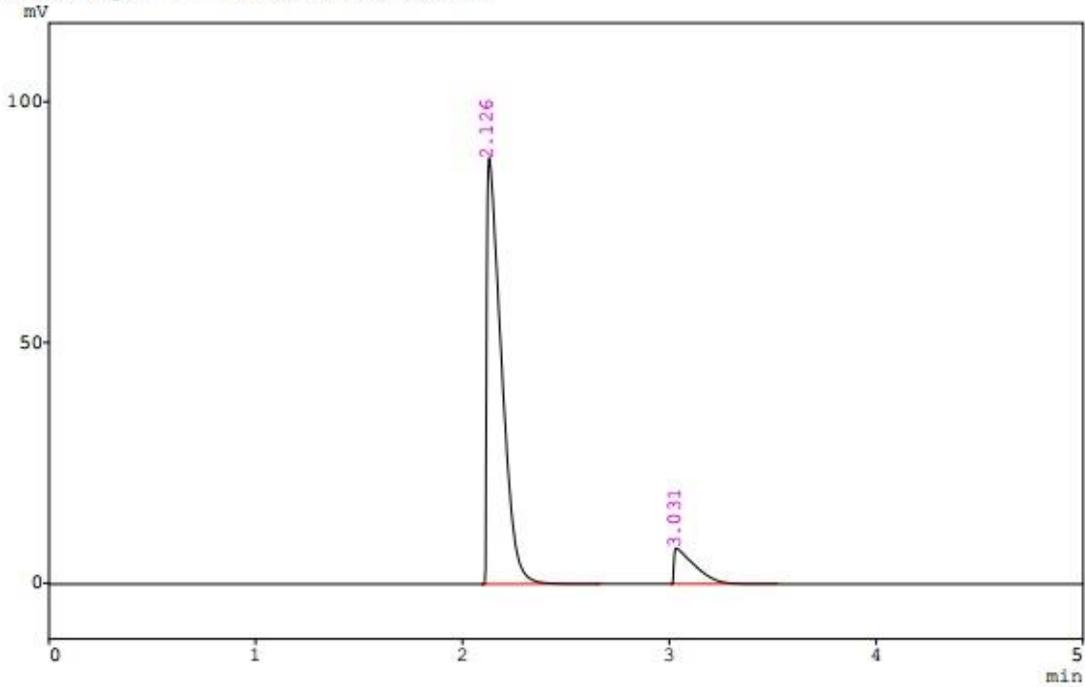
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.119	438375	85967			92.6652	
2	3.094	34699	5422			7.3348	
		473074	91389			100.0000	

Figura A.3.6: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 3, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-26 DATA-165-10F2.D01 16/09/29 16:20:12  
 Sample : SF6\_165°C 100%F2  
 ID : SF6165°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:165-10F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.126	433382	88468			89.3993	
2	3.031	51389	7476			10.6007	
		484771	95943			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

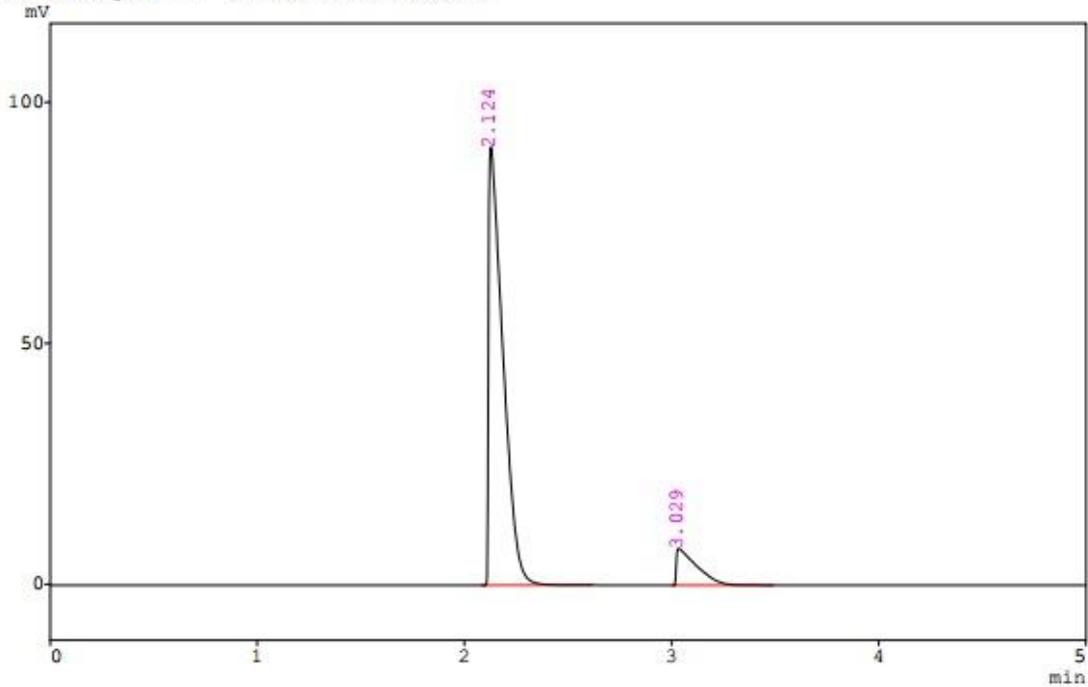
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.7: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 1, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-24 DATA-165-10F2.D02 16/09/29 16:28:10  
 Sample : SF6\_165°C 100%F2  
 ID : SF6165°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:165-10F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.124	437809	90881			89.4891	
2	3.029	51422	7611			10.5109	
		489231	98491			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

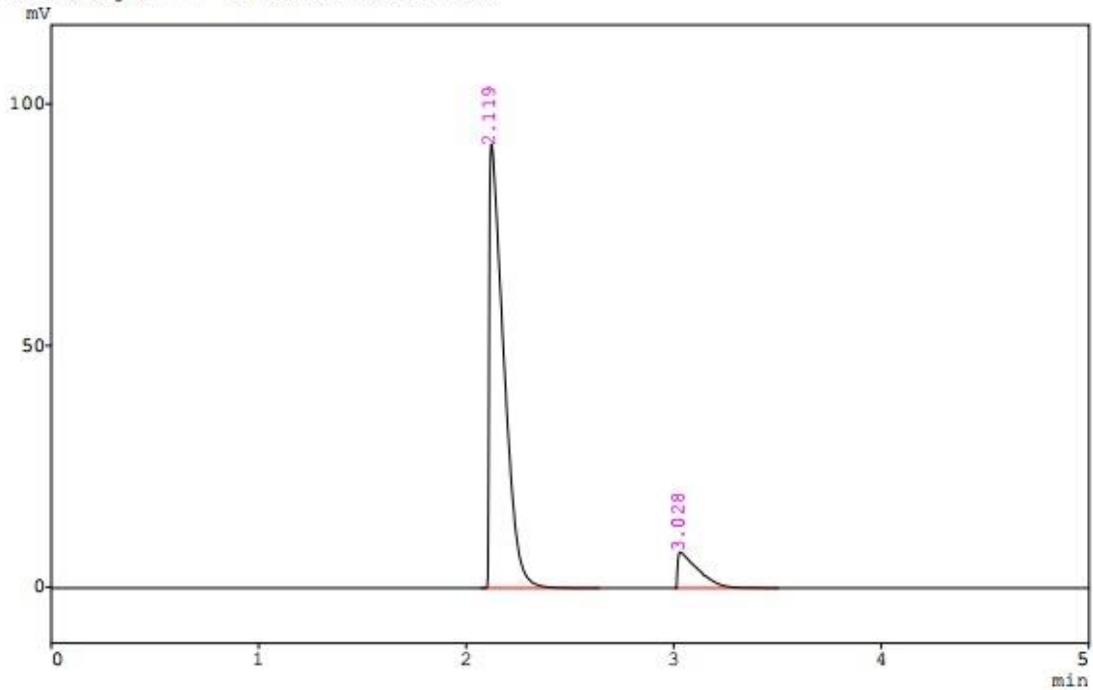
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.8: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 2, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-25 DATA-165-10F2.D03 16/09/29 16:35:40  
 Sample : SF6\_165°C 100%F2  
 ID : SF6165°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:165-10F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.119	443361	91846			89.8689	
2	3.028	49981	7417			10.1311	
		493343	99263			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

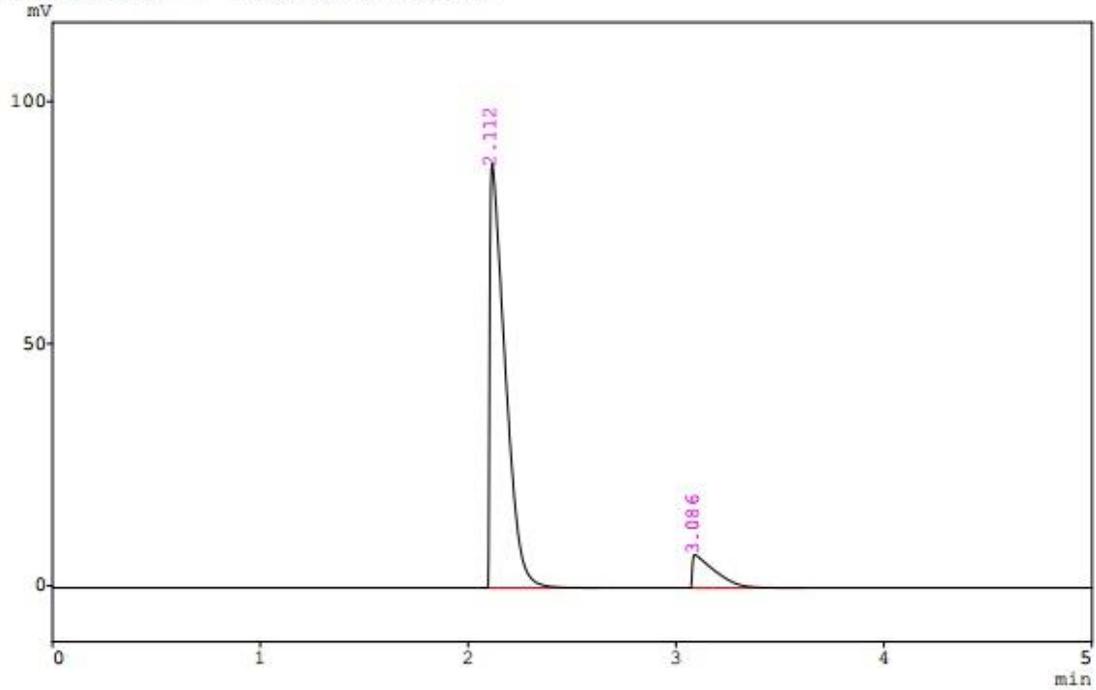
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.9: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 3, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-5 DATA-I65-10F2.D01 16/10/05 15:47:48  
 Sample : SF6\_165°C 100%F2  
 ID : SF6165°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I65-10F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.112	447353	87582			89.9144	
2	3.086	50179	6830			10.0856	
		497532	94411			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

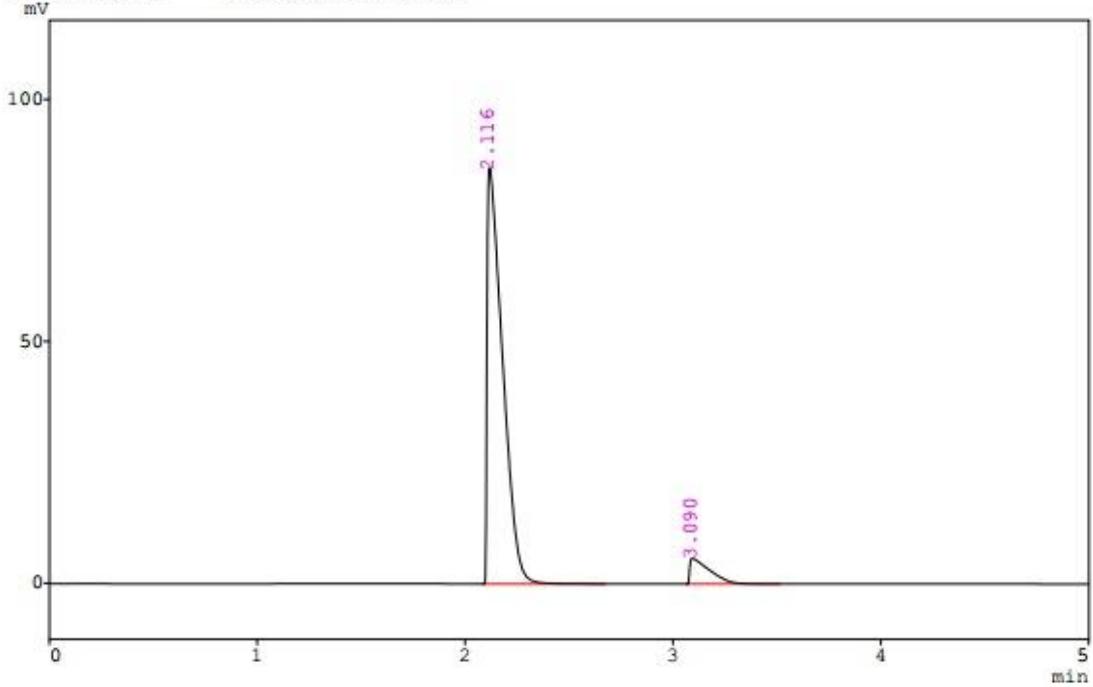
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.10: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 1, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-2 DATA-@CHRM1.D02 16/10/03 15:50:16  
 Sample :  
 ID :  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:@CHRM1.C02



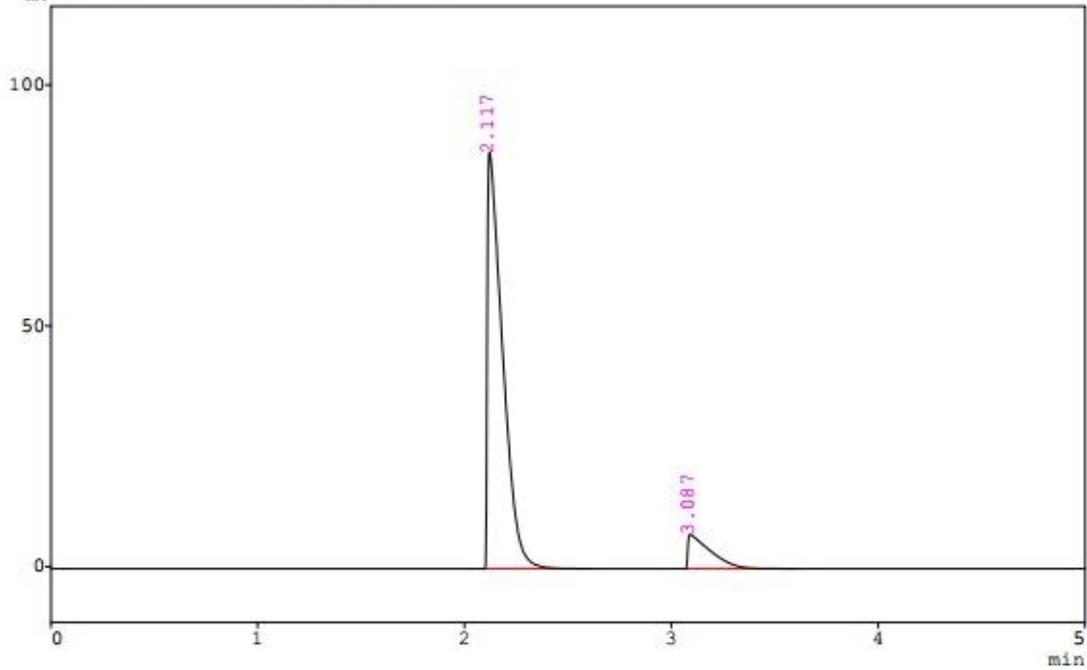
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.116	444371	85955			92.7510	
2	3.090	34730	5266			7.2490	
		479101	91220			100.0000	

Figura A.3.11: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 2, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-6 DATA-@CHRM1.D01 16/10/05 16:11:42  
 Sample :  
 ID :  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:@CHRM1.C01  
 mV



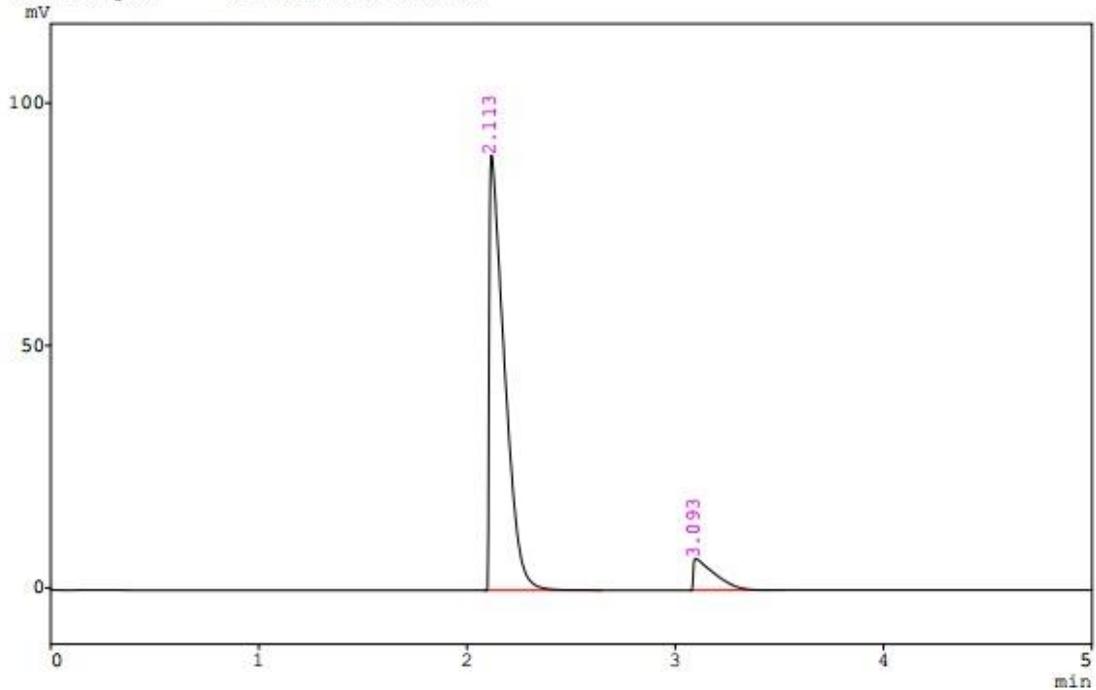
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.117	442284	86468			89.2497	
2	3.087	53274	7092			10.7503	
		495558	93560			100.0000	

**Figura A.3.12: REPETIÇÃO cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 2, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.**

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-7 DATA-I65-10F2.D03 16/10/05 16:03:42  
 Sample : SF6\_165°C 100%F2  
 ID : SF6165°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I65-10F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.113	450798	89750			90.7166	
2	3.093	46132	6507			9.2834	
		496930	96257			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

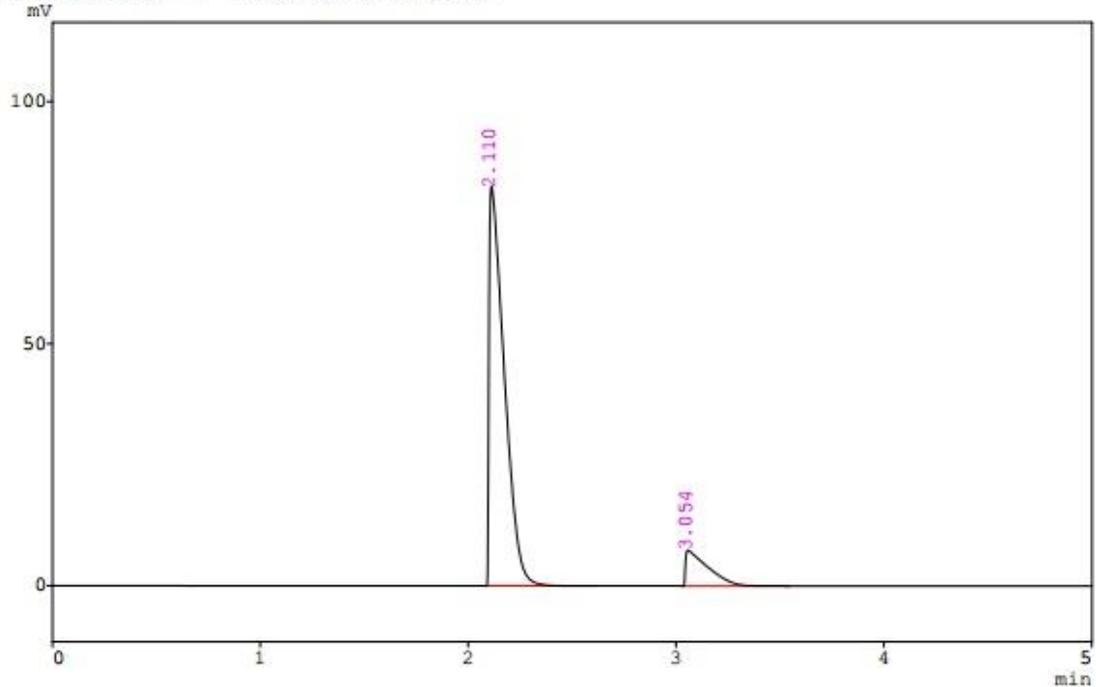
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.13: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 3, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-17 DATA-I65-11F2.D01 16/10/04 11:42:32  
 Sample : SF6\_165°C 110%F2  
 ID : SF6165°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I65-11F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.110	418832	82531			88.4025	
2	3.054	54946	7369			11.5975	
		473778	89900			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

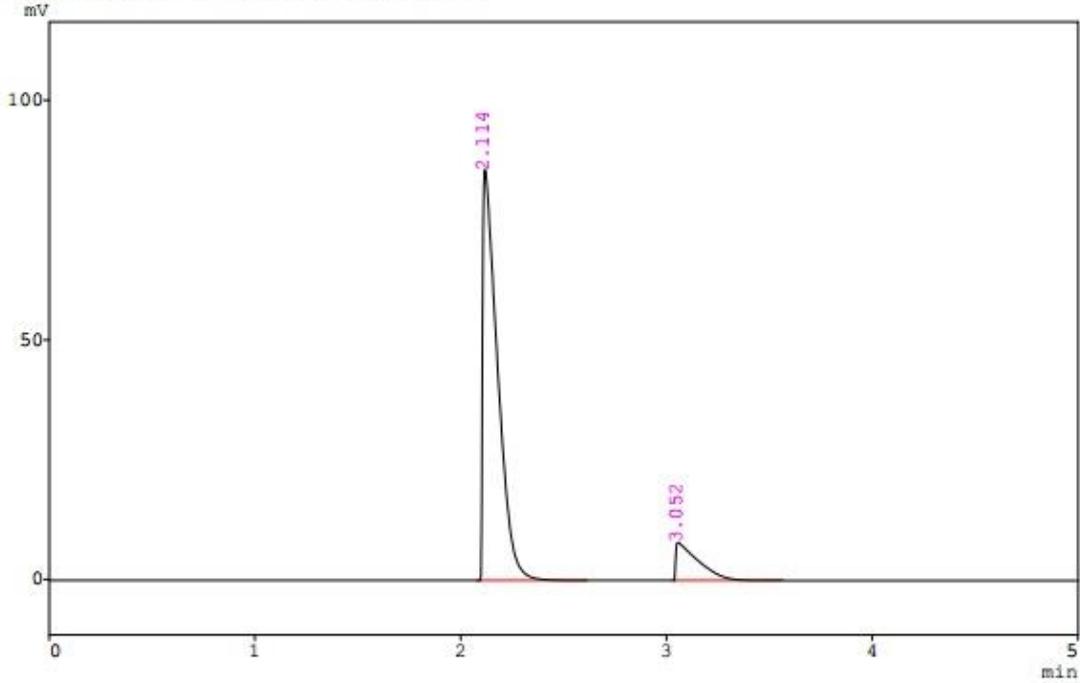
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.14: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 1, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-18 DATA-I65-11F2.D02 16/10/04 11:51:24  
 Sample : SF6 165°C 110%F2  
 ID : SF6165°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I65-11F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.114	429735	85734			87.7911	
2	3.052	59762	7915			12.2088	
		489497	93648			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

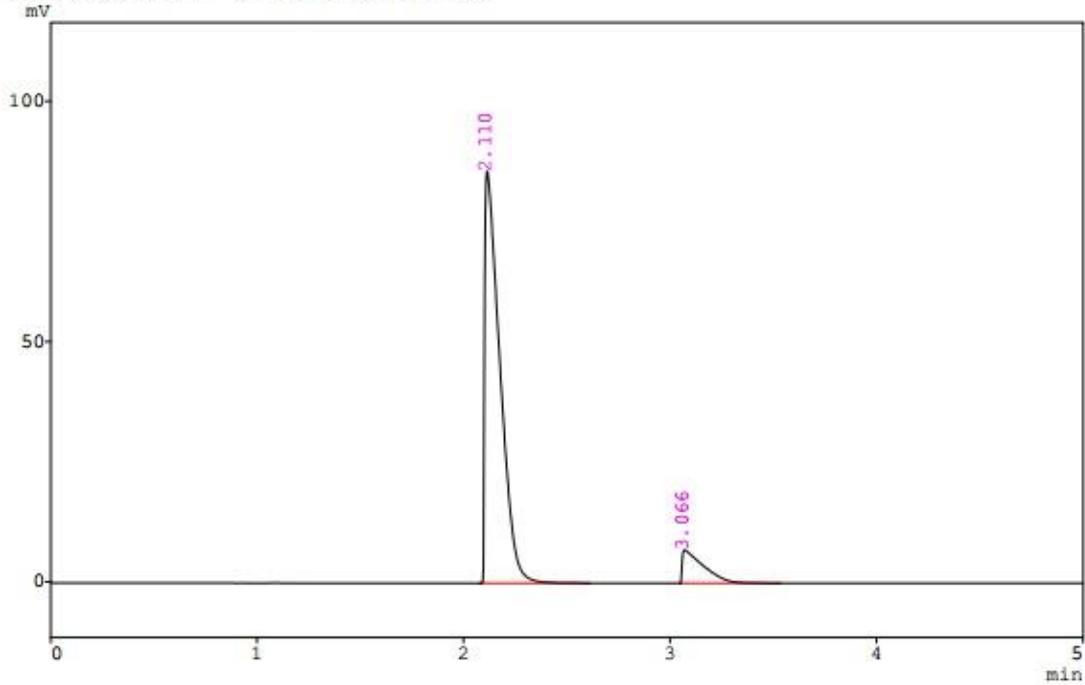
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.15: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 2, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-19 DATA-I65-11F2.D03 16/10/04 11:59:20  
 Sample : SF6\_165°C\_110%F2  
 ID : SF6\_165°C\_110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I65-11F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.110	438131	85743			89.9983	
2	3.066	48691	6878			10.0017	
		486822	92621			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

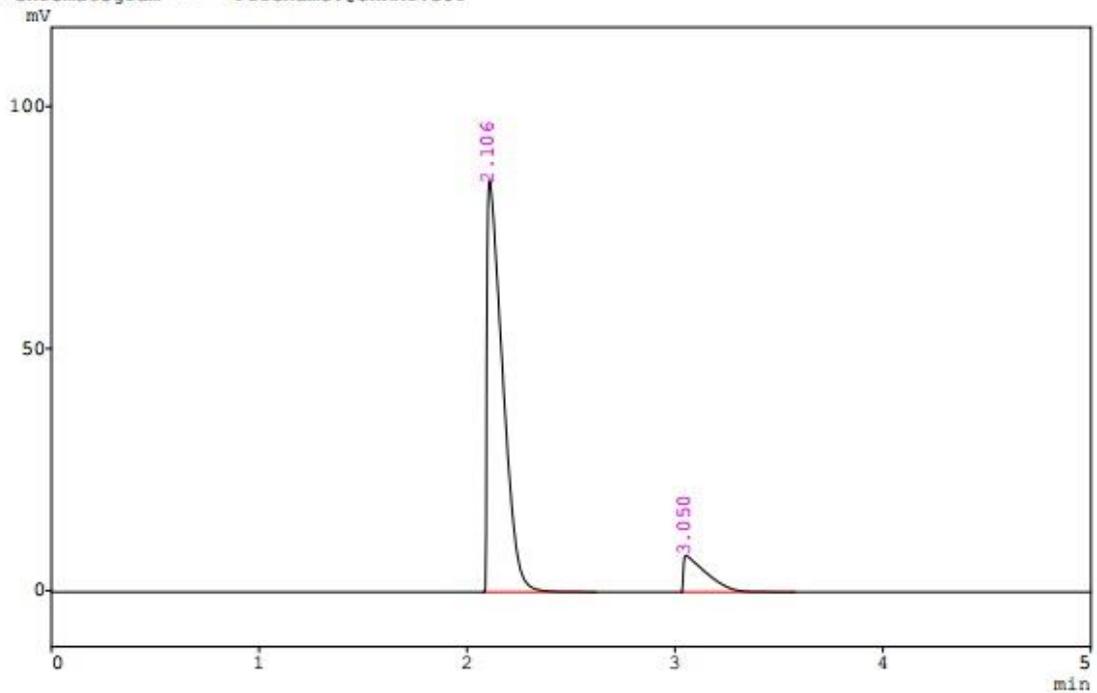
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.16: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 3, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-4 DATA=@CHRM1.D01 16/10/04 12:07:42  
 Sample :  
 ID :  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:@CHRM1.C01



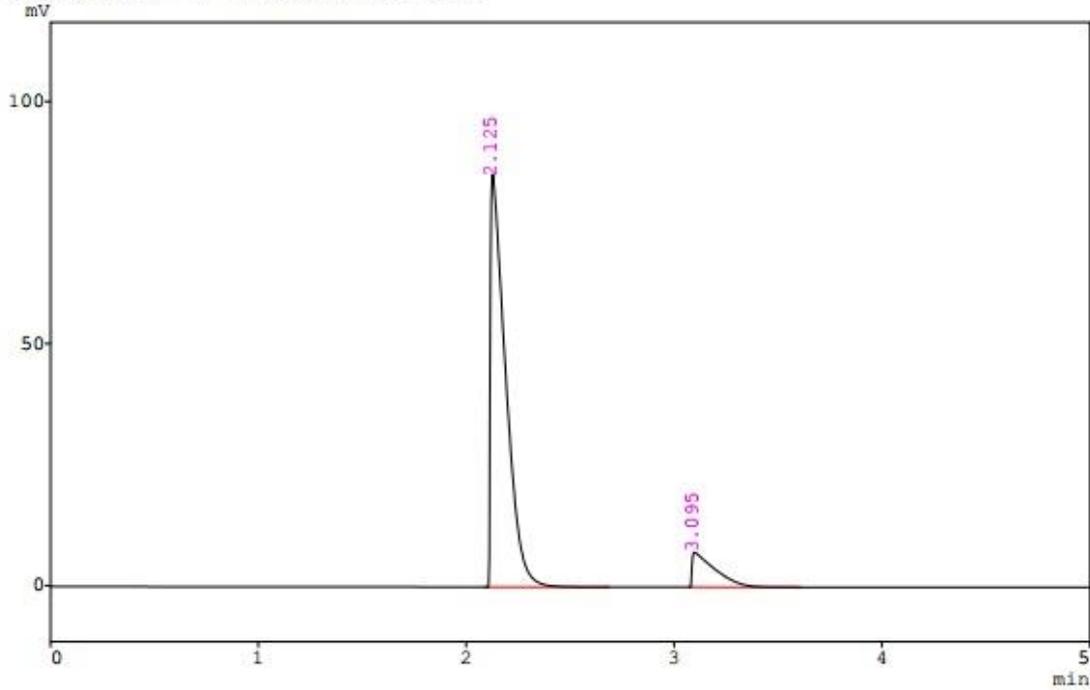
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.106	440689	84946			88.5907	
2	3.050	56755	7545			11.4093	
		497443	92491			100.0000	

**Figura A.3.17: REPETIÇÃO** cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 3, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-1 DATA-16S-11F2.D01 16/10/06 15:53:44  
 Sample : SF6\_165°C 110%F2  
 ID : SF6165°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:16S-11F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.125	431861	85216			88.8109	
2	3.095	54410	7181			11.1891	
		486271	92397			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

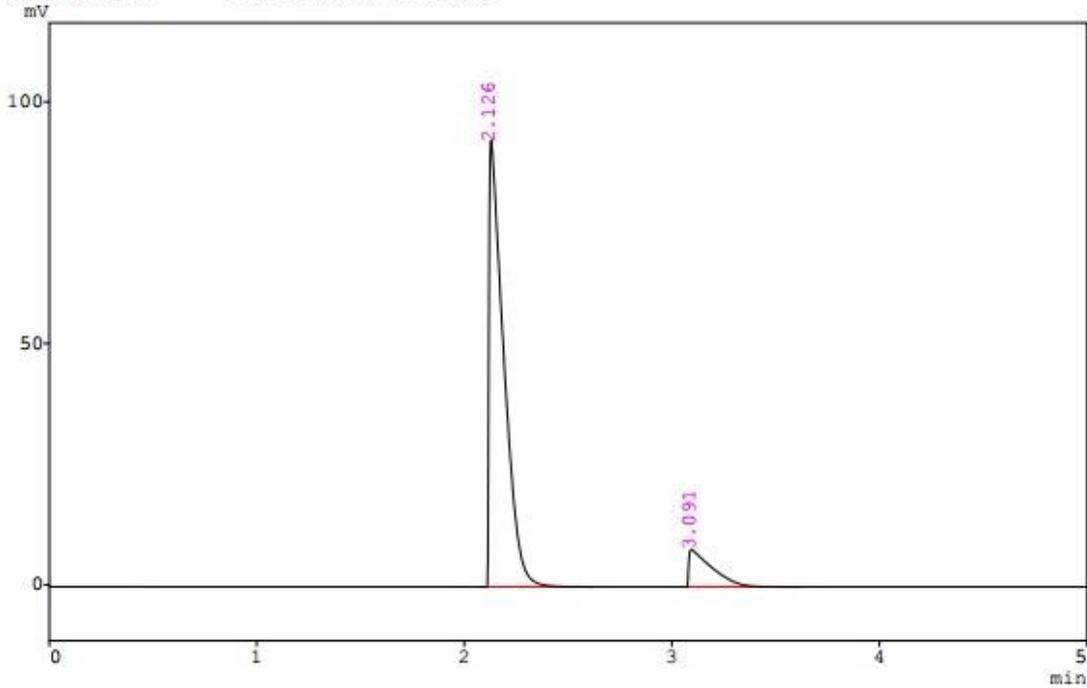
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.18: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 1, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-2 DATA-16S-11F2.D02 16/10/06 16:02:04  
 Sample : SF6\_165°C 110%F2  
 ID : SF6165°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:16S-11F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.126	453370	92411			88.4242	
2	3.091	59351	7730			11.5758	
		512722	100141			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

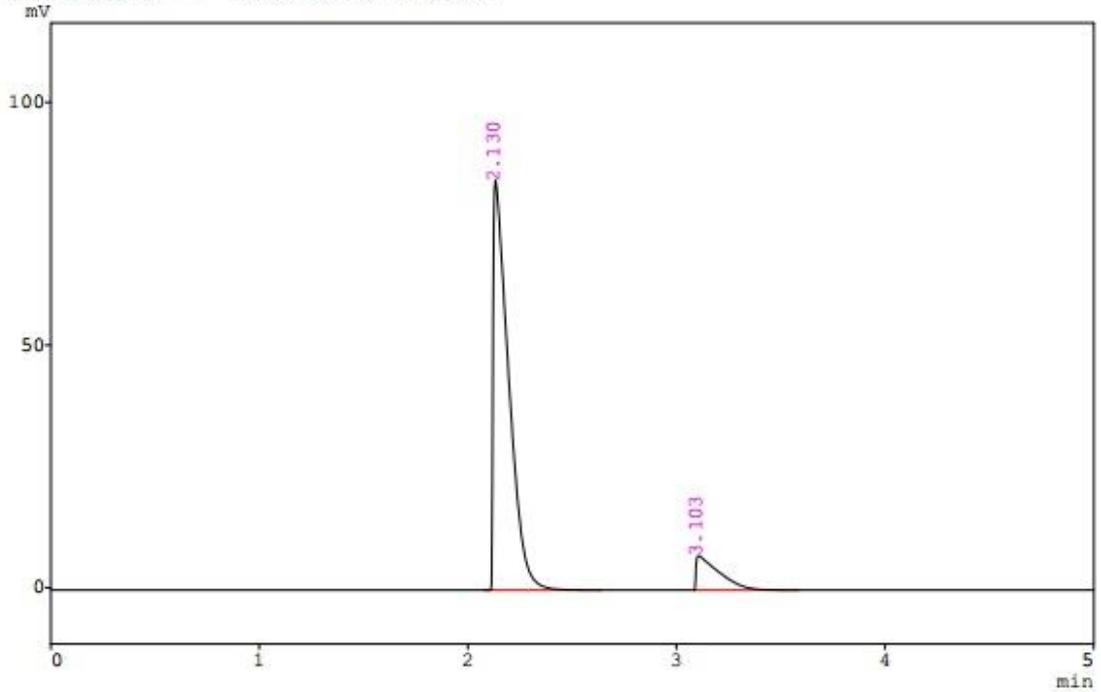
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.19: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 2, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-3 DATA-16S-11F2.D03 16/10/06 16:10:24  
 Sample : SF6\_165°C 110%F2  
 ID : SF6165°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:16S-11F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.130	434113	84440			88.9366	
2	3.103	54002	7082			11.0634	
		488115	91522			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

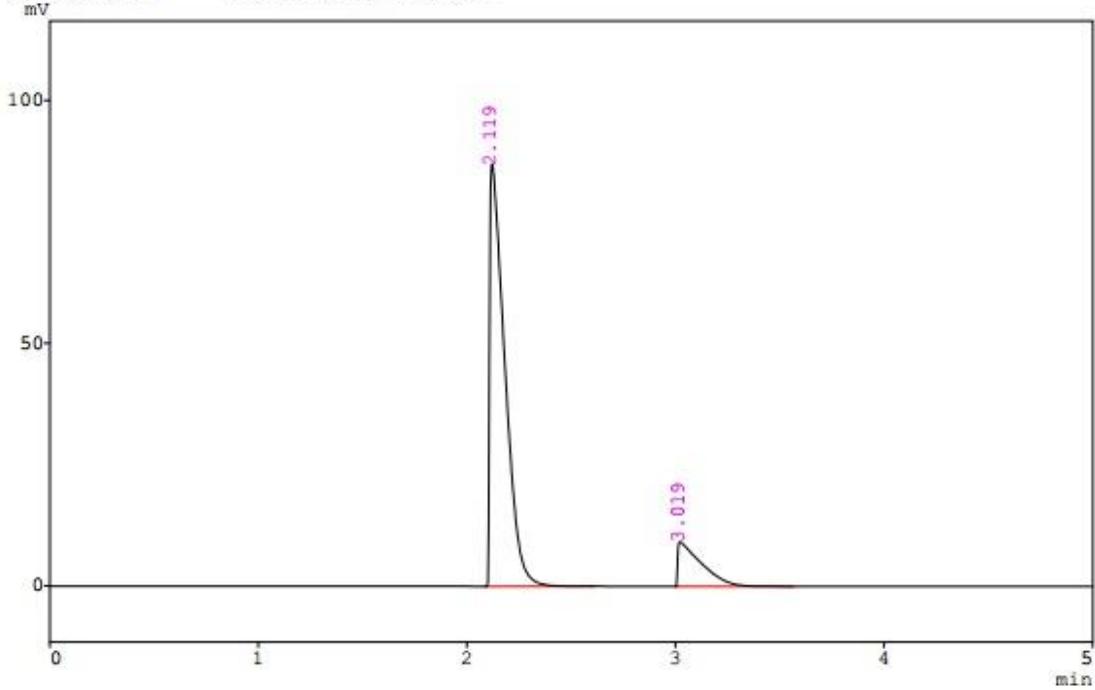
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.20: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 3, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-20 DATA-175-90F2.D01 16/09/30 15:39:26  
 Sample : SF6\_175°C 90%F2  
 ID : SF6175°C90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-90F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.119	438190	86992			85.9101	
2	3.019	71866	9180	V		14.0898	
		510056	96172			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

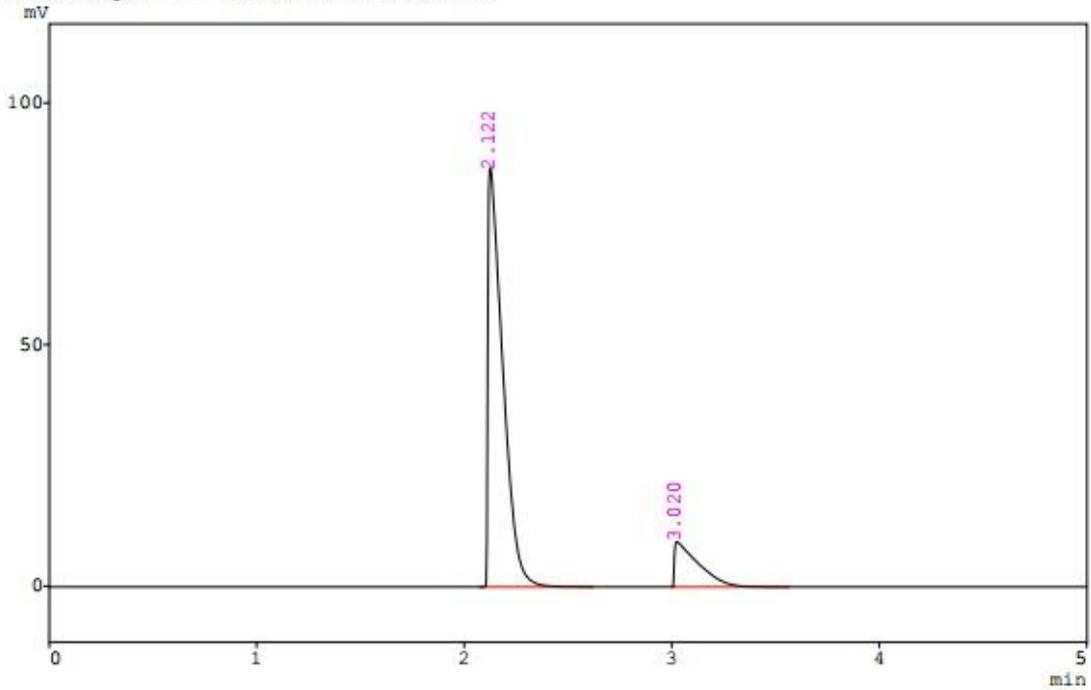
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.21: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 1, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-21 DATA-175-90F2.D02 16/09/30 15:47:44  
 Sample : SF6 175°C 90%F2  
 ID : SF6175°C90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-90F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.122	430885	86801			85.2980	
2	3.020	74267	9335	V		14.7020	
		505153	96136			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

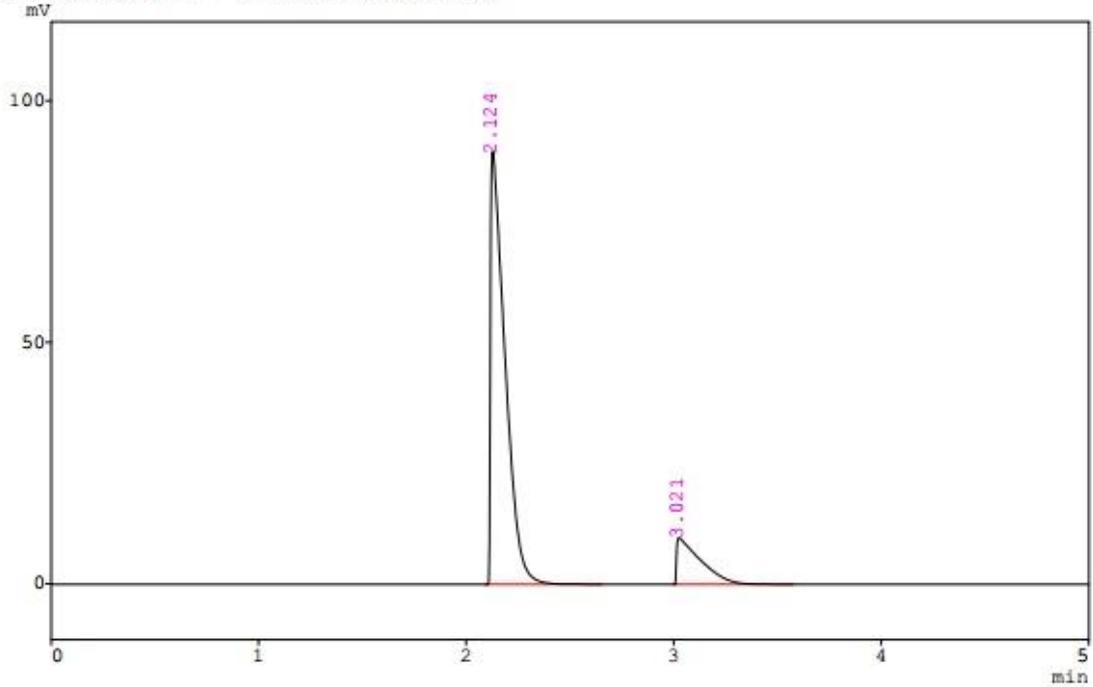
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.22: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 2, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-22 DATA-175-90F2.D03 16/09/30 15:55:34  
 Sample : SF6\_175°C 90%F2  
 ID : SF6175°C90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-90F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.124	434772	89645			84.9840	
2	3.021	76821	9644	V		15.0160	
		511592	99289			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

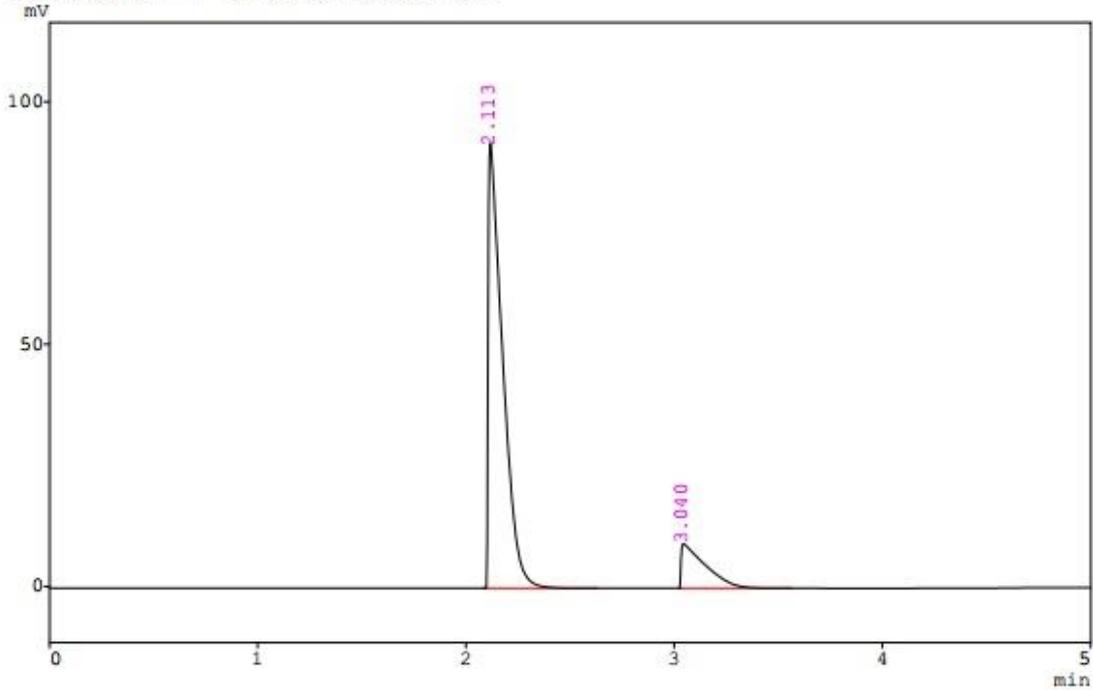
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.23: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 3, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-11 DATA-I75-90F2.D01 16/10/04 16:03:44  
 Sample : SF6\_175°C\_90%F2  
 ID : SF6I75°C90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-90F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.113	440588	91828			85.6949	
2	3.040	73548	9152	V		14.3051	
		514136	100980			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

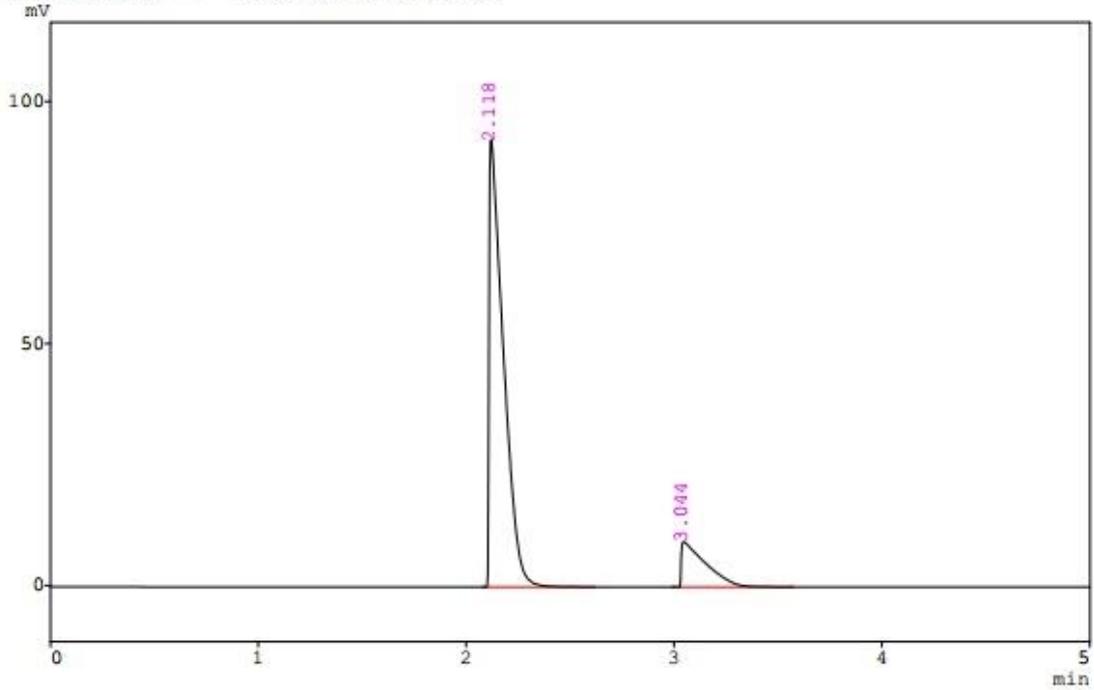
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.24: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 1, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-12 DATA-I75-90F2.D02 16/10/04 16:13:14  
 Sample : SF6\_175°C 90%F2  
 ID : SF6175°C90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-90F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.118	440215	92391			85.3980	
2	3.044	75271	9354			14.6020	
		515487	101745			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

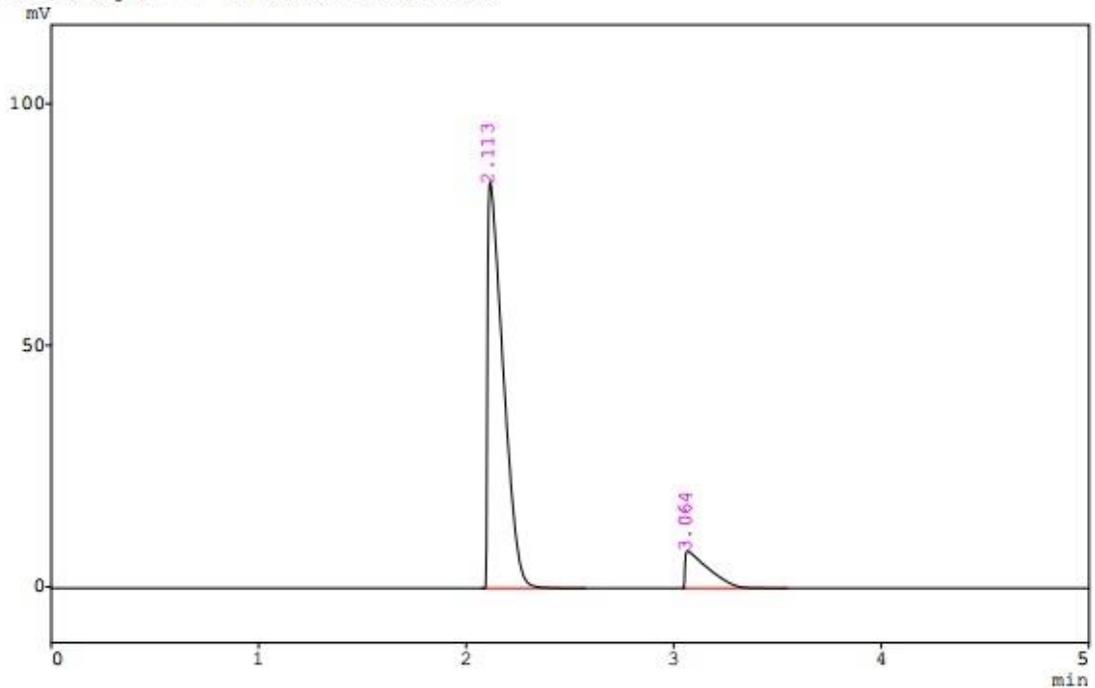
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.25: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 2, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-14 DATA-I75-90F2.D03 16/10/04 16:21:00  
 Sample : SF6\_175°C 90%F2  
 ID : SF6175°C90%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-90F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.113	436986	84131			88.0799	
2	3.064	59139	7716			11.9201	
		496124	91848			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

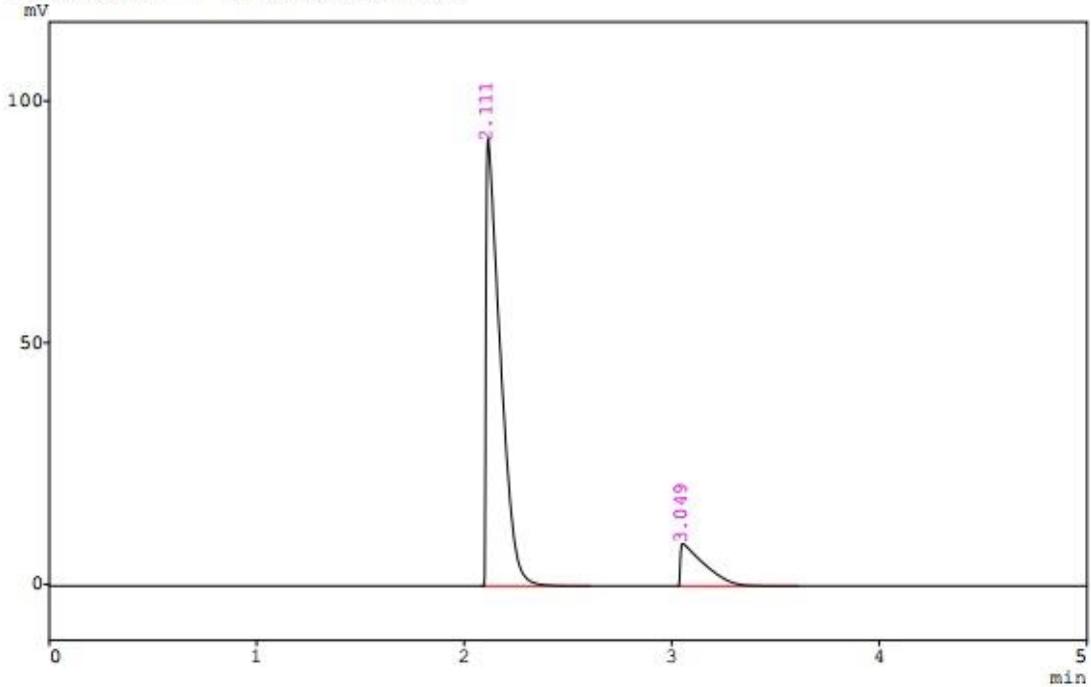
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.26: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 3, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-15 DATA=@CHRM1.D03 16/10/04 16:43:30  
 Sample :  
 ID :  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:@CHRM1.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.111	440392	92619			86.4061	
2	3.049	69285	8758	V		13.5939	
		509677	101377			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

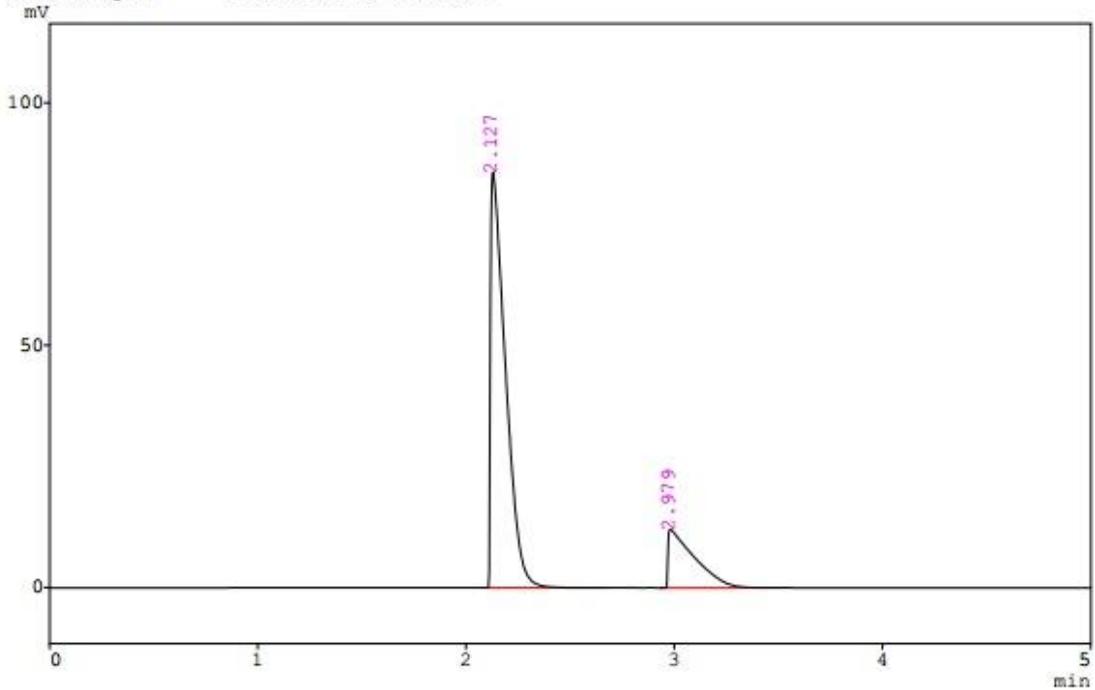
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.27: REPETIÇÃO Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 3, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 90%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-23 DATA-175-10F2.D01 16/09/30 12:15:04  
 Sample : SF6\_175°C 100%F2  
 ID : SF6175°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-10F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.127	427863	85689			80.1861	
2	2.979	105724	12024			19.8139	
		533588	97714			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

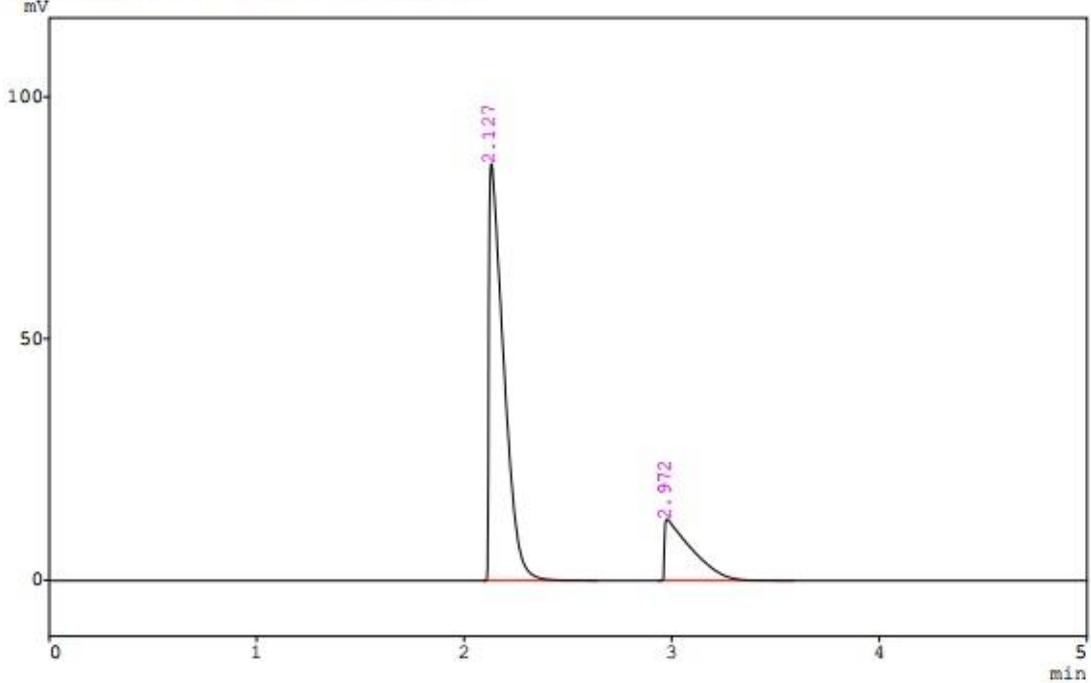
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.28: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 1, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-27 DATA-175-10F2.D02 16/09/30 12:23:08  
 Sample : SF6\_175°C 100%F2  
 ID : SF6175°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-10F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.127	424976	86293			78.8055	
2	2.972	114296	12671			21.1945	
		539273	98965			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

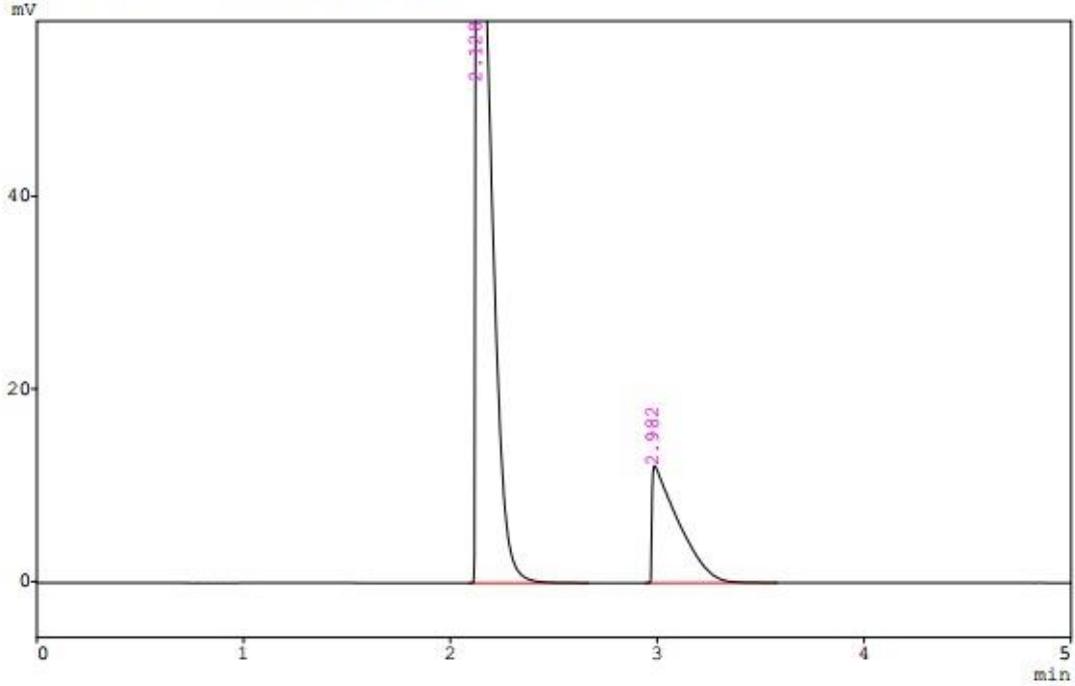
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.29: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 2, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-6 DATA=@CHRM1.D01 16/09/30 12:38:42  
 Sample :  
 ID :  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:@CHRM1.C01



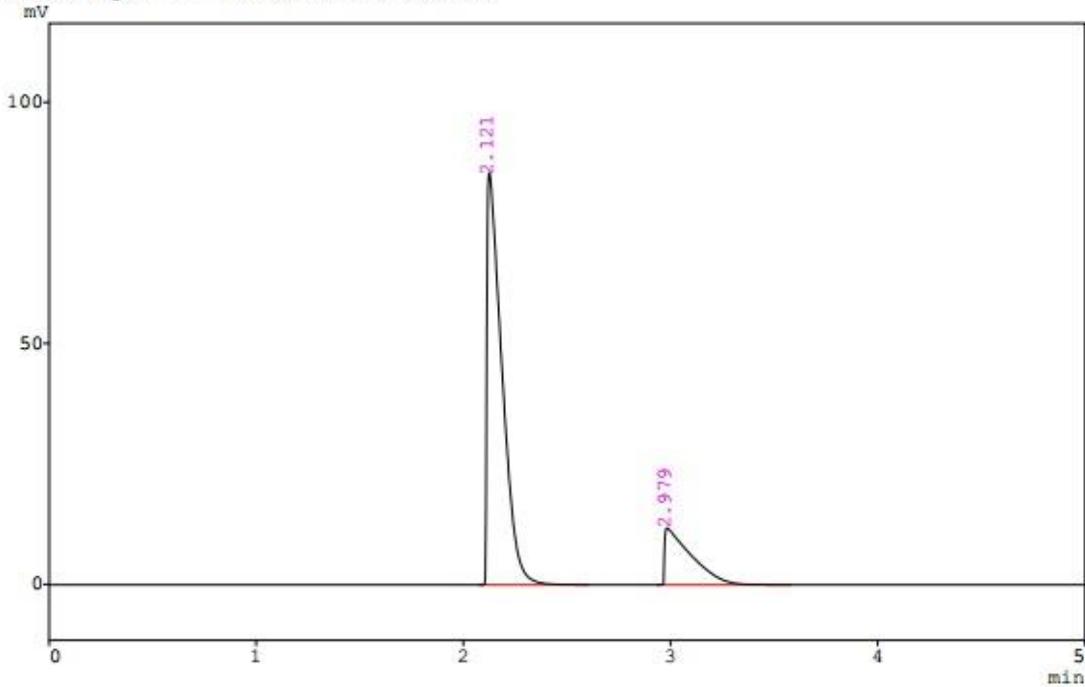
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.128	436260	91313			80.1619	
2	2.982	107964	12166			19.8381	
		544224	103479			100.0000	

Figura A.3.30: REPETIÇÃO Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 2, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-28 DATA-175-10F2.D03 16/09/30 12:30:52  
 Sample : SF6 175°C 100%F2  
 ID : SF6175°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-10F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.121	430773	85504			80.4945	
2	2.979	104386	11787			19.5055	
		535159	97291			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

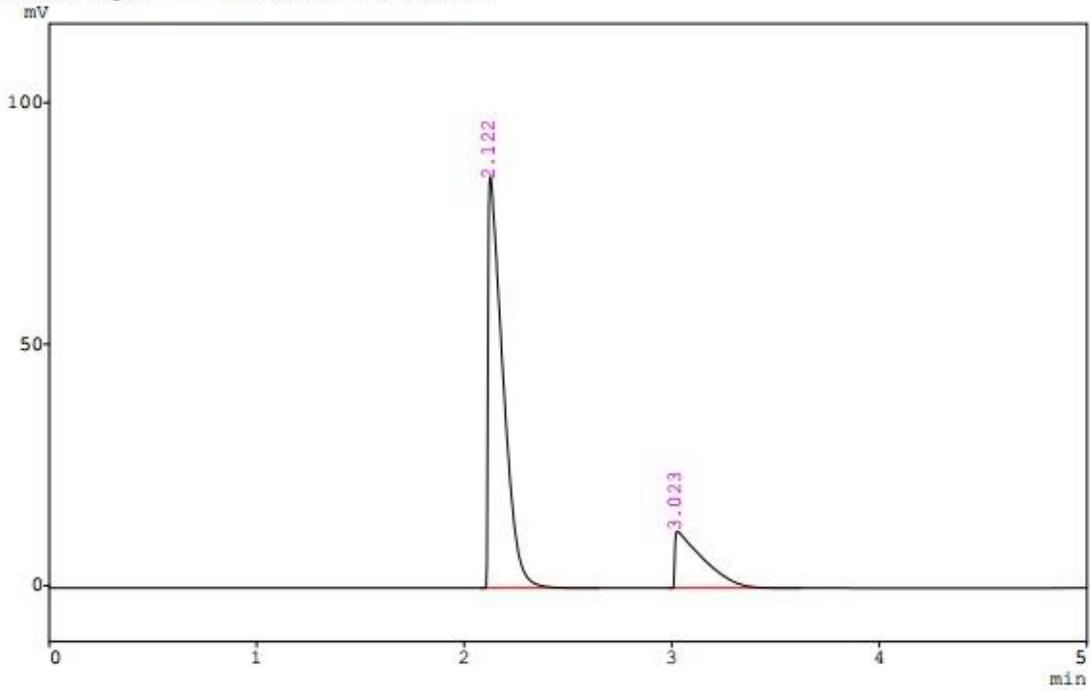
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.31: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 3, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-2 DATA-I75-10F2.D01 16/10/06 12:15:22  
 Sample : SF6\_175°C\_100%F2  
 ID : SF6I75°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-10F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.122	422977	85130			79.3334	
2	3.023	110187	11752	V		20.6666	
		533164	96882			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

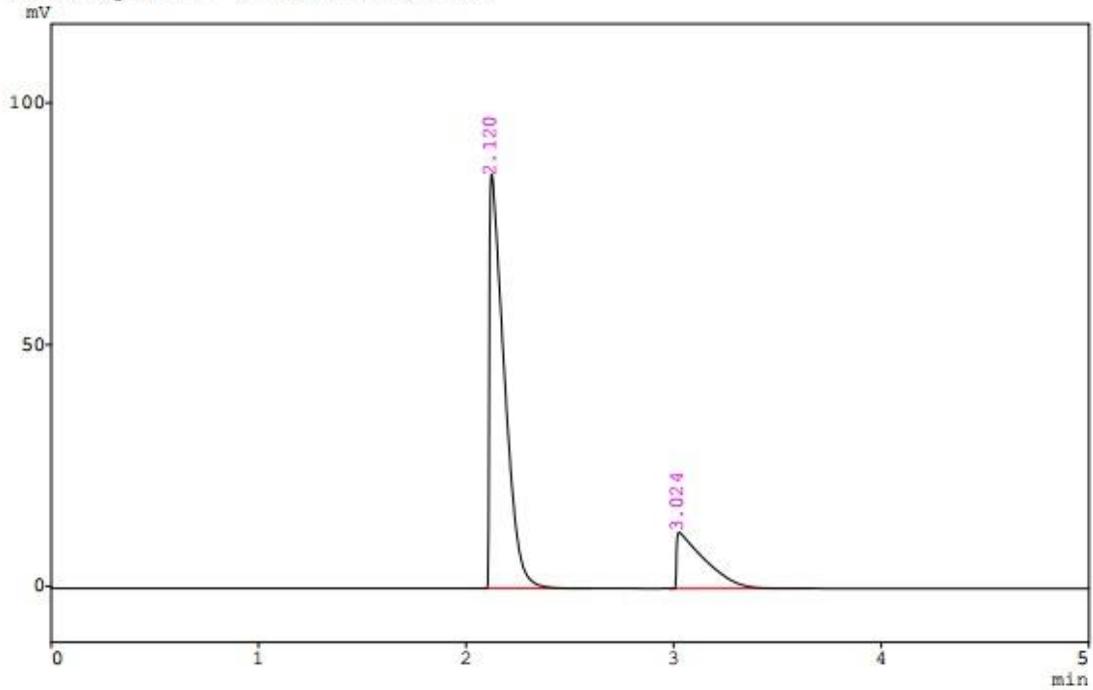
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.32: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 1, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-3 DATA-I75-10F2.D02 16/10/06 12:23:04  
 Sample : SF6\_175°C 100%F2  
 ID : SF6I75°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-10F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.120	425267	85676			79.7178	
2	3.024	108199	11610	V		20.2822	
		533466	97286			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

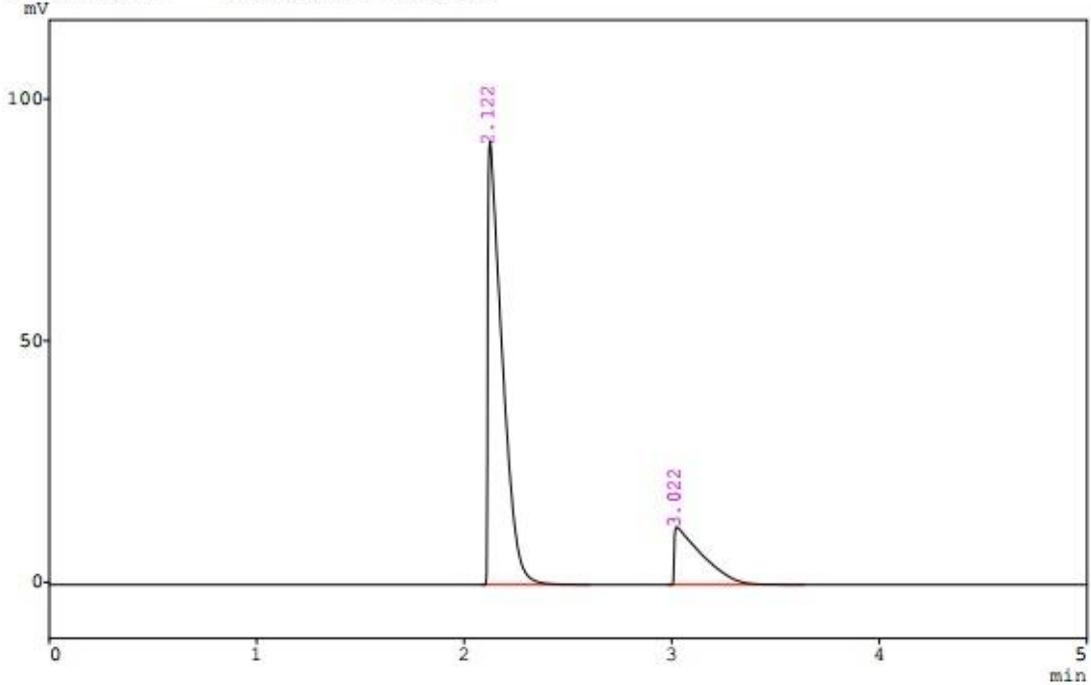
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.33: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 2, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-4 DATA-I75-10F2.D03 16/10/06 12:30:22  
 Sample : SF6\_175°C 100%F2  
 ID : SF6175°C100%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-10F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.122	439185	91633			79.9612	
2	3.022	110063	11919	V		20.0388	
		549248	103552			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

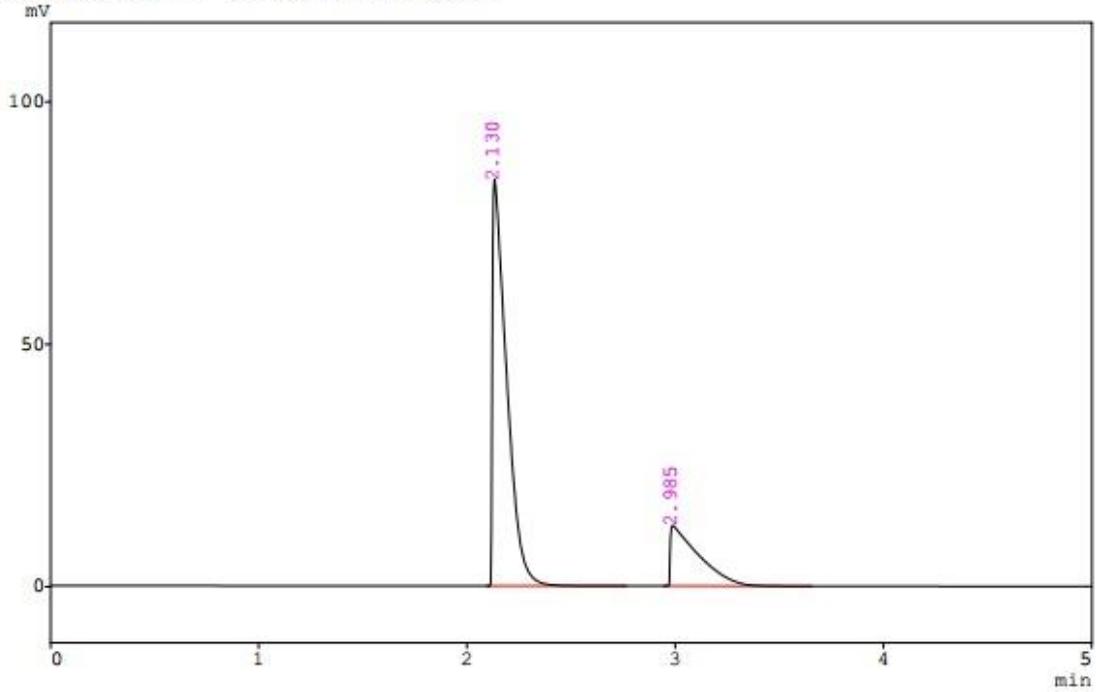
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.34: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 3, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 100%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-1 DATA-175-11F2.D01 02/01/01 00:38:04  
 Sample : SF6\_175°C\_110%F2  
 ID : SF6\_175°C\_110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-11F2.C01



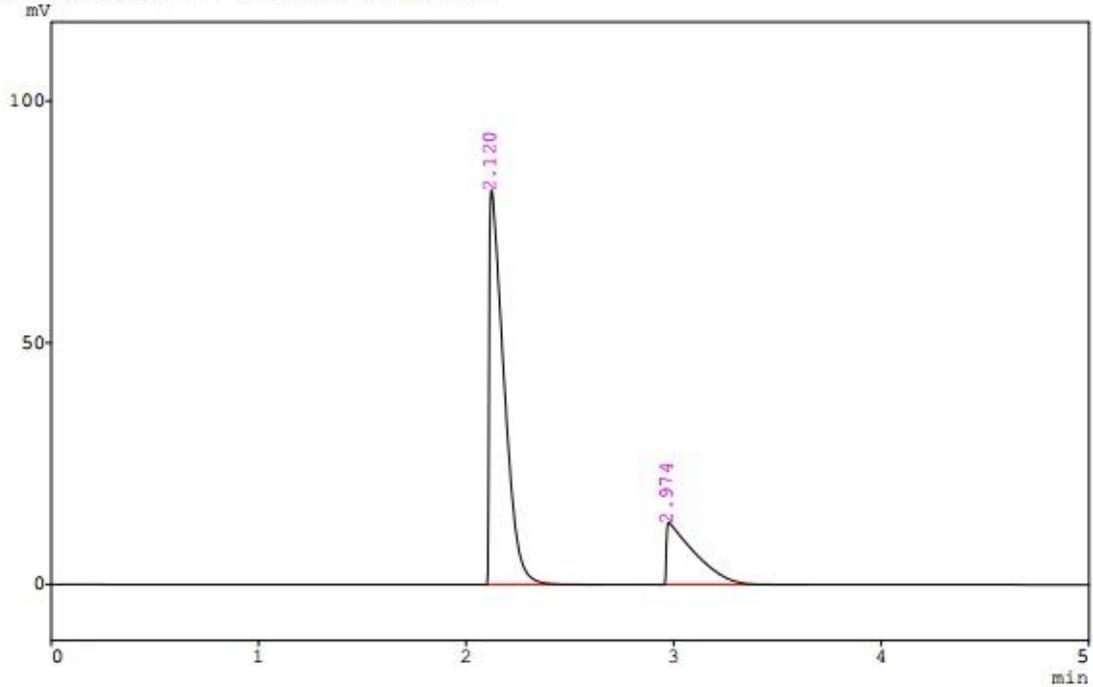
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.130	396493	83816			77.2597	
2	2.985	116702	12481			22.7403	
		513195	96297			100.0000	

Figura A.3.35: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 1, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-2 DATA-175-11F2.D02 02/01/01 00:47:04  
 Sample : SF6\_175°C 110%F2  
 ID : SF6175°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-11F2.C02



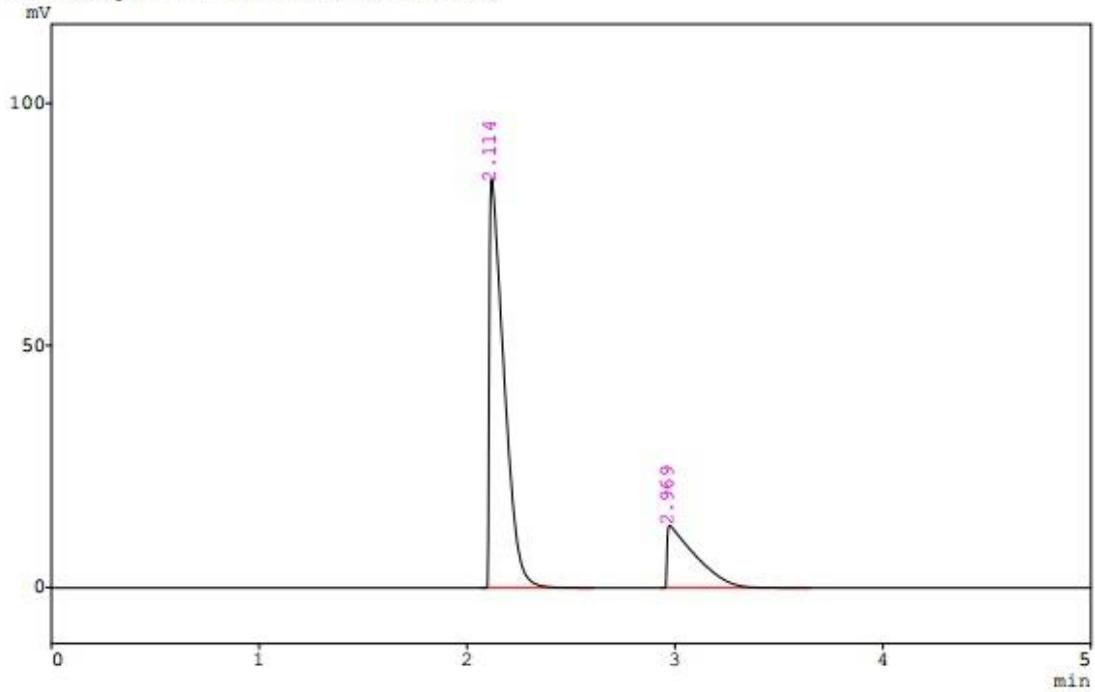
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.120	401690	81566			76.9471	
2	2.974	120344	12770	V		23.0529	
		522034	94336			100.0000	

Figura A.336: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 2, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-3 DATA-175-11F2.D03 02/01/01 00:54:34  
 Sample : SF6 175°C 110%F2  
 ID : SF6175°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:175-11F2.C03



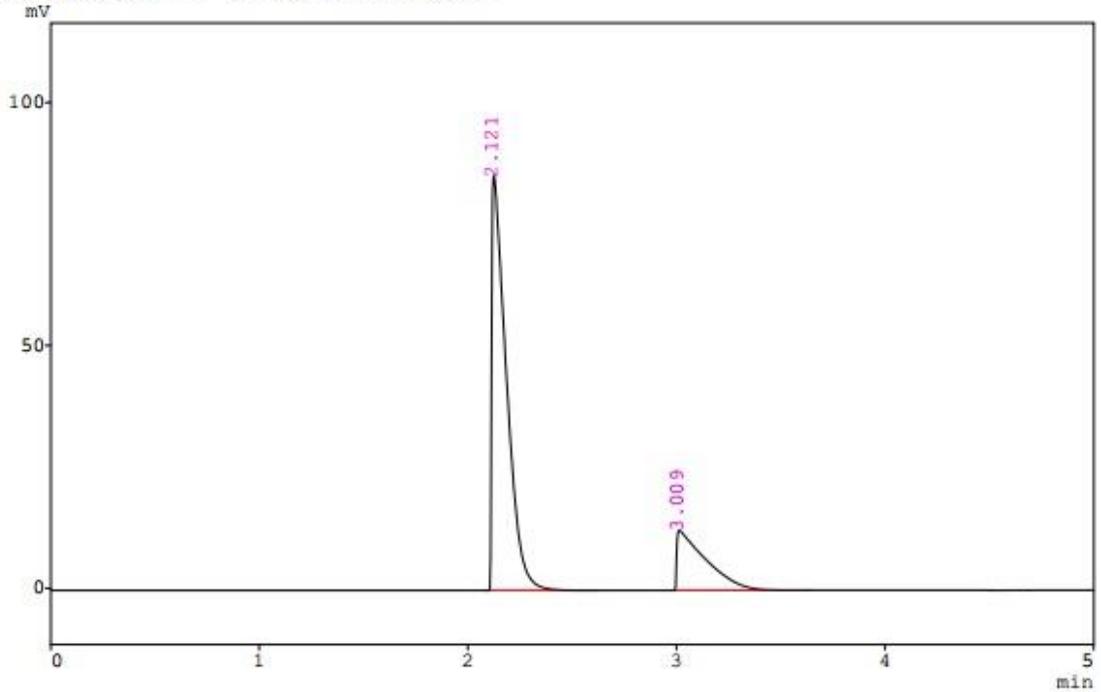
\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.114	411598	84435			77.2541	
2	2.969	121187	12887	V		22.7459	
		532784	97322			100.0000	

Figura A.3.37: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, Amostra 3, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-8 DATA-I75-11F2.D01 16/10/05 12:29:04  
 Sample : SF6\_175°C\_110%F2  
 ID : SF6I75°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-11F2.C01



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.121	417250	85514			77.8225	
2	3.009	118906	12344	V		22.1775	
		536157	97858			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

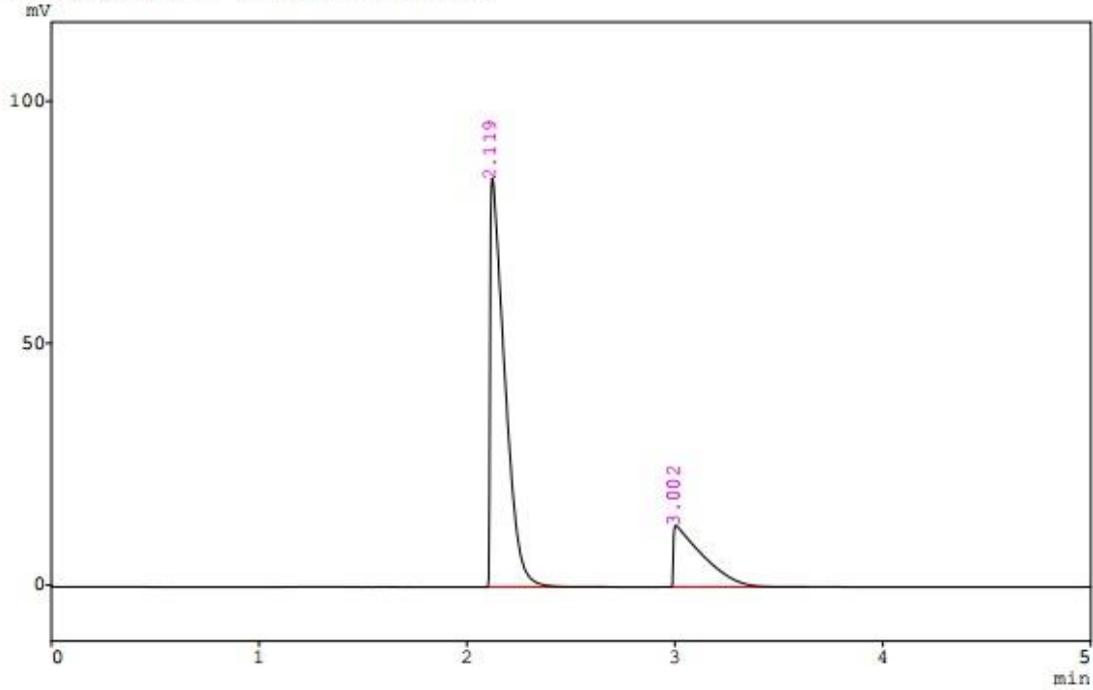
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.38: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 1, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-9 DATA-I75-11F2.D02 16/10/05 12:36:50  
 Sample : SF6\_175°C\_110%F2  
 ID : SF6I75°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-11F2.C02



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.119	411537	84512			76.8943	
2	3.002	123662	12703	V		23.1057	
		535199	97216			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

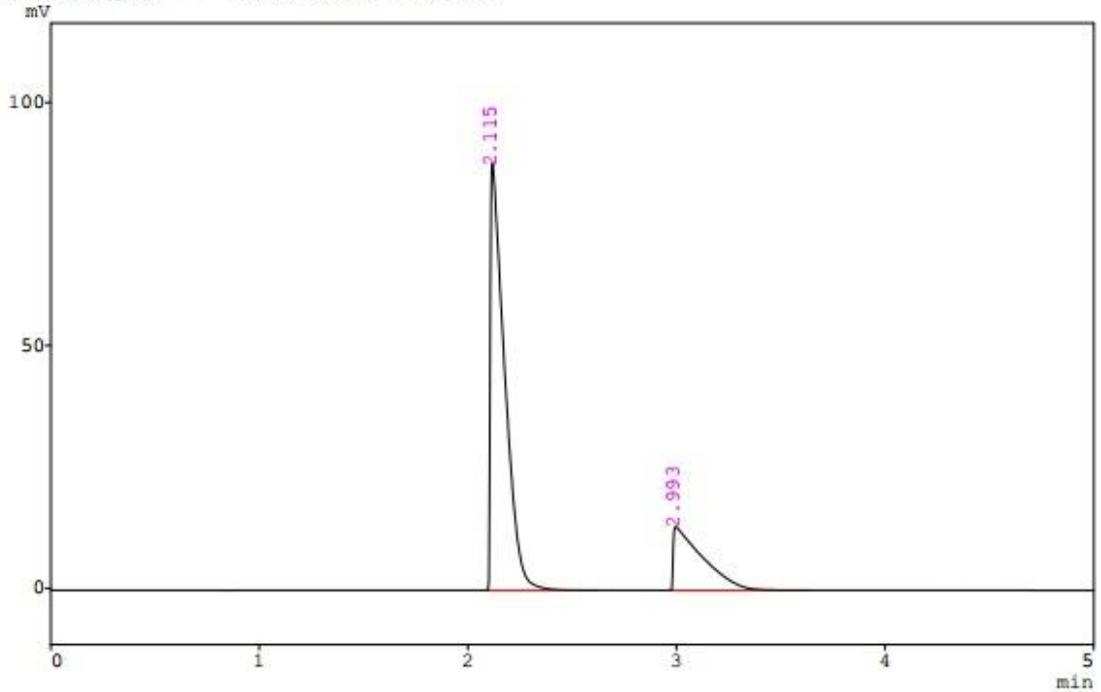
\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.39: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 2, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

CLASS-GC10 Ver.-2.01 SYS-1 Ch-1 REPORT.NO-10 DATA-I75-11F2.D03 16/10/05 12:45:14  
 Sample : SF6\_175°C\_110%F2  
 ID : SF6I75°C110%F2  
 Dilution Factor: 1  
 Type : Unknown  
 Detector : TCD  
 Operator : Vinicius

\*\*\* Chromatogram \*\*\* Filename:I75-11F2.C03



\*\*\* Peak Report \*\*\*

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT	MK	IDNO	CONC	NAME
1	2.115	417231	87898			76.5653	
2	2.993	127704	13075	V		23.4347	
		544935	100973			100.0000	

\*\*\* Calibration Result \*\*\*

\*\* ID Table \*\*

IDNO	NAME	TIME	CONC	RF1	RF2
1	N2	2.16	0	0	
2	SF6	3.09	0	0	

Figura A.3.40: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, Amostra 3, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

#### A.4–Cromatogramas F<sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>

A seguir estão apresentados os cromatogramas obtidos das análises das soluções da coluna de lavagem de gases. Antes destes, está apresentada uma tabela que contém o resumo dos valores obtidos nos cromatogramas, já convertidos em flúor e enxofre.

**Tabela A.4.1: Resumo dos valores dos cromatogramas obtidos das soluções da coluna de lavagem de gases corrigidos em função da diluição de 1000 vezes.**

Experimento	165°C - 90%F <sub>2</sub>		165°C - 100%F <sub>2</sub>		165°C - 110%F <sub>2</sub>	
Série	1	2	1	2	1	2
F <sub>2</sub> (g/L)	0,991	1,028	0,642	0,616	0,799	0,974
S (g/L)	0,347	0,379	0,193	0,184	0,155	0,186
Experimento	175°C - 90%F <sub>2</sub>		175°C - 100%F <sub>2</sub>		175°C - 110%F <sub>2</sub>	
Série	1	2	1	2	1	2
F <sub>2</sub> (g/L)	1,765	1,836	1,214	1,104	1,591	1,564
S (g/L)	0,632	0,652	0,362	0,316	0,259	0,254

1ª série a 165 C = 90% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,92	Fluoreto	4,906	0,367	65,53	1,981
2	10,53	Sulfato	0,377	0,193	34,47	1,042

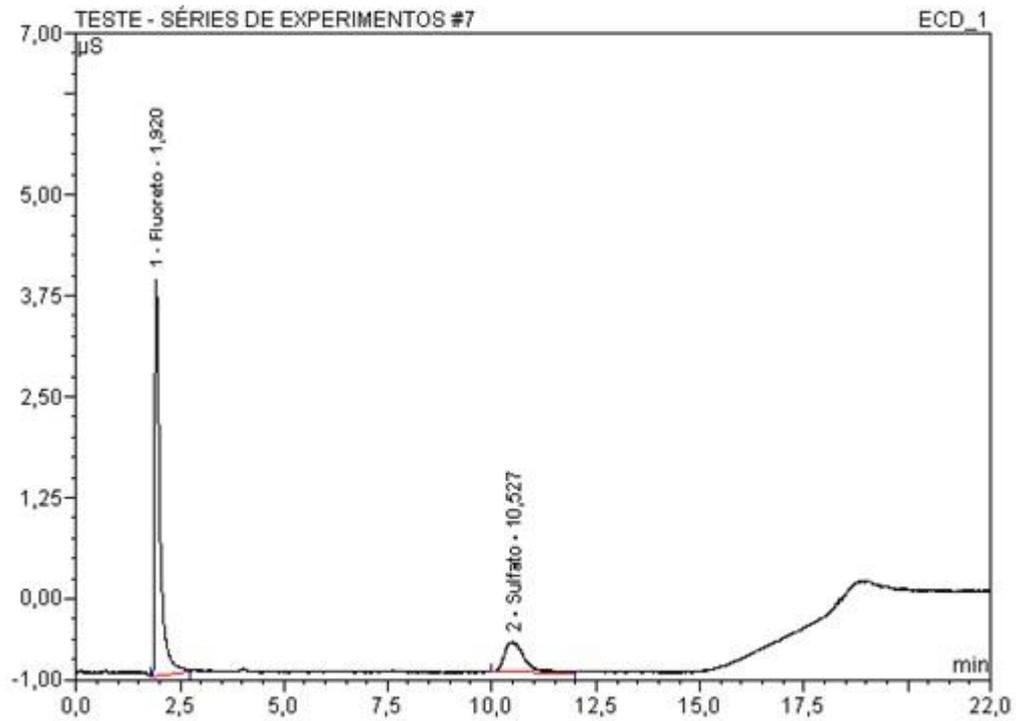


Figura A.4.1: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 1,  $T = 165^\circ\text{C}$  e  $F_2/S = 90\%$ .

2ª série a 165 C = 90% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,93	Fluoreto	4,554	0,342	64,38	2,055
2	9,79	Sulfato	0,455	0,189	35,62	1,137

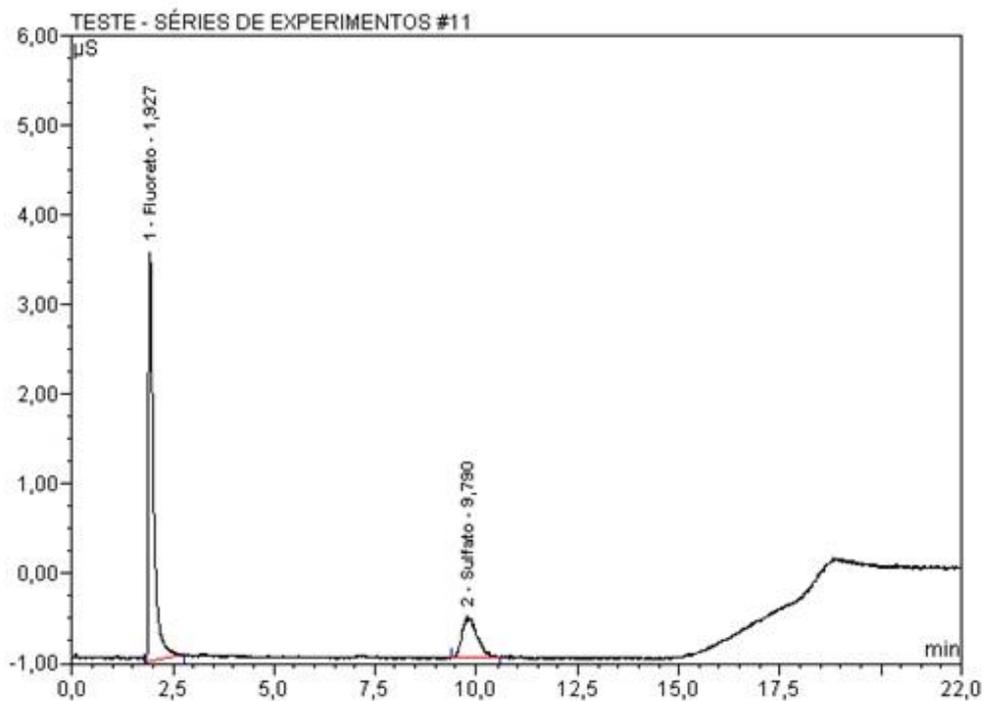


Figura A.4.2: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 2,  $T = 165^\circ\text{C}$  e  $\text{F}_2/\text{S} = 90\%$ .

1ª série a 165 C = 100% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,94	Fluoreto	3,313	0,198	68,96	1,284
2	10,70	Sulfato	0,196	0,089	31,04	0,578

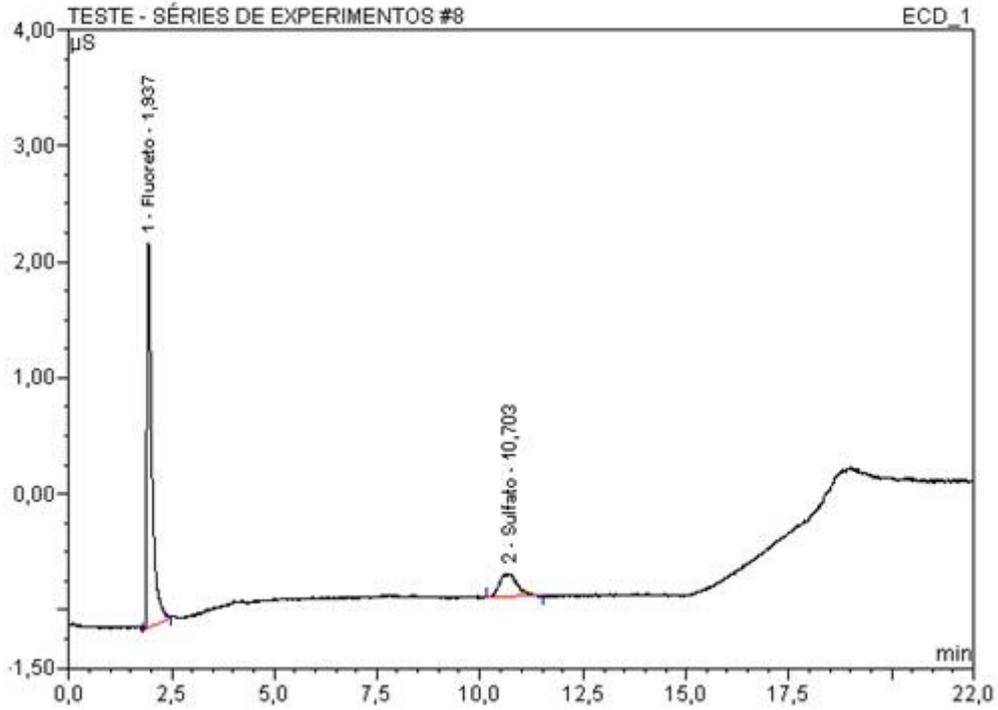


Figura A.4.3: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 1,  $T = 165^\circ\text{C}$  e  $F_2/\text{S} = 100\%$ .

2ª série a 165 C = 100% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,96	Fluoreto	3,111	0,203	69,08	1,231
2	11,98	Sulfato	0,173	0,091	30,92	0,551

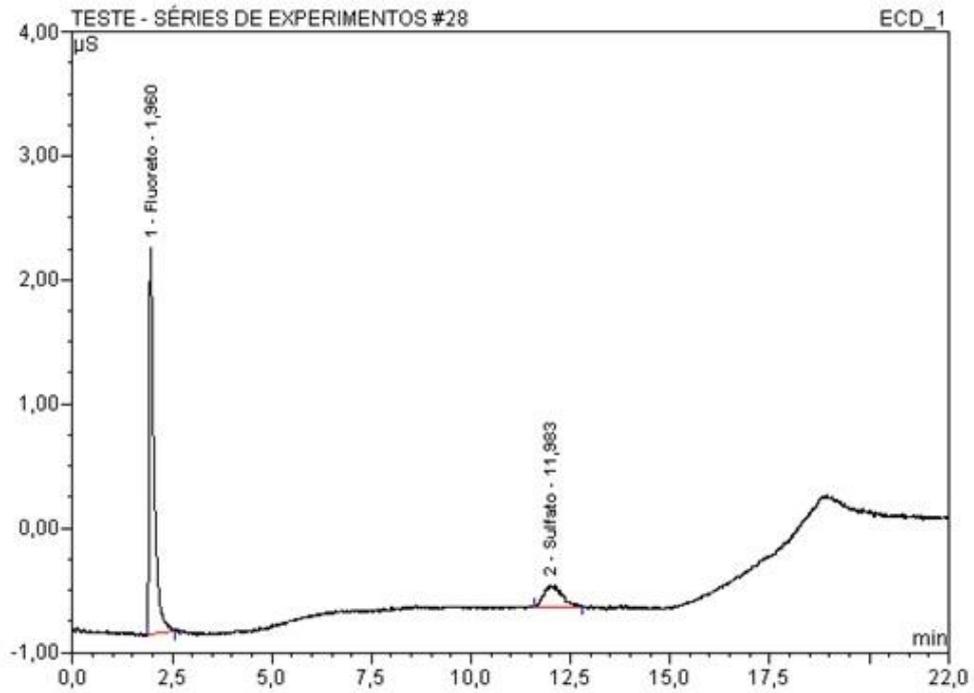


Figura A.4.4: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 2,  $T = 165^\circ\text{C}$  e  $F_2/S = 100\%$ .

1ª série a 165 C = 110% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,92	Fluoreto	4,116	0,258	77,46	1,598
2	10,75	Sulfato	0,158	0,075	22,54	0,465

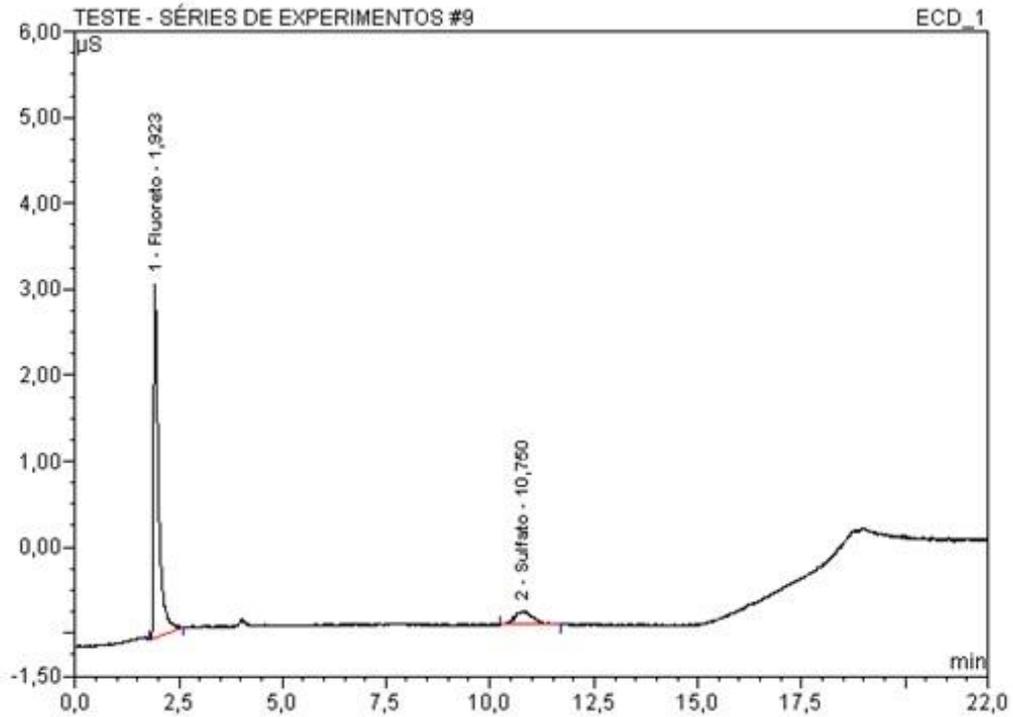


Figura A.4.5: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 1, T = 165°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.

2ª série a 165 C = 110% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,93	Fluoreto	4,420	0,286	77,70	1,948
2	9,84	Sulfato	0,200	0,082	22,30	0,559

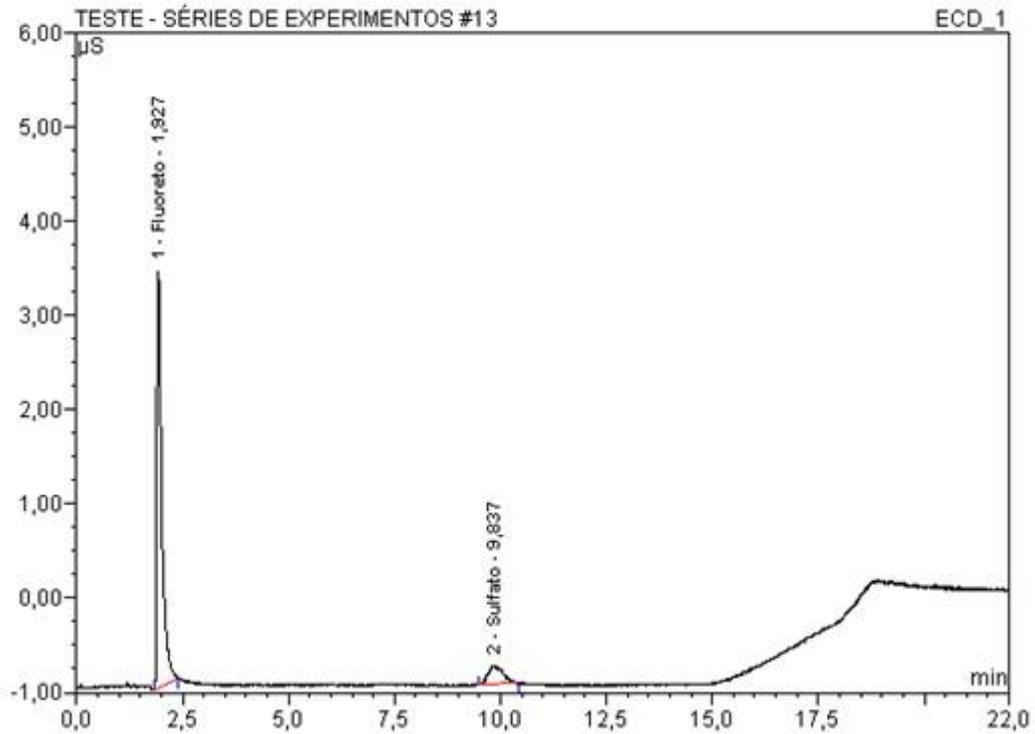


Figura A.4.6: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 2,  $T = 165^\circ\text{C}$  e  $F_2/\text{S} = 110\%$ .

1ª série a 175 C = 90% F2

No.	Ret.Time	Peak Name	Height	Area	Rel.Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,93	Fluoreto	6,962	0,674	65,06	3,530
2	10,16	Sulfato	0,790	0,362	34,94	1,896

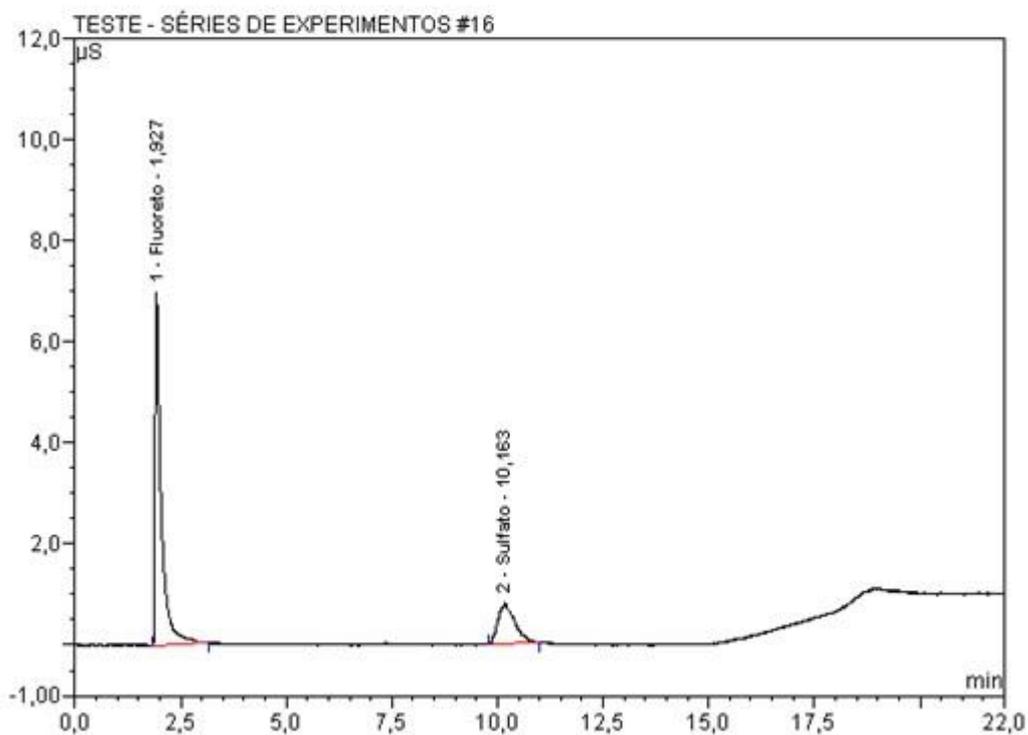


Figura A.4.7: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 1,  $T = 175^\circ\text{C}$  e  $F_2/\text{S} = 90\%$ .

2ª série a 175 C = 90% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S} \cdot \text{min}$	%	PPM
1	1,96	Fluoreto	12,444	0,877	65,25	3,672
2	10,48	Sulfato	0,933	0,467	34,75	1,956

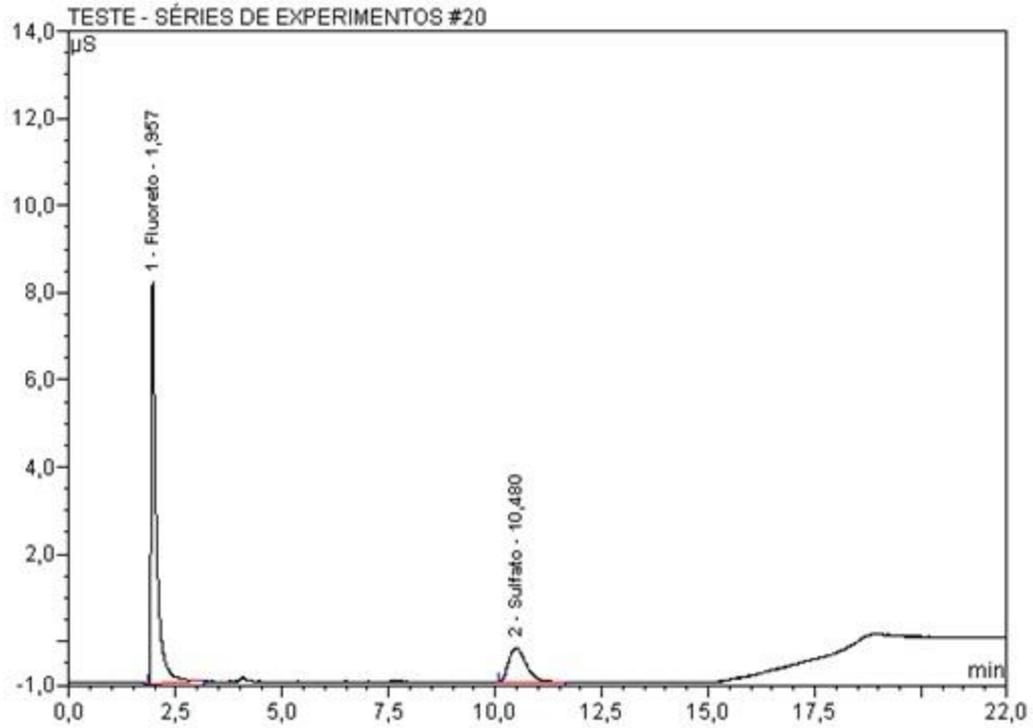


Figura A.4.8: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 2,  $T = 175^\circ\text{C}$  e  $\text{F}_2/\text{S} = 90\%$ .

1ª série a 175 C = 100% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,93	Fluoreto	4,652	0,297	69,09	2,428
2	10,21	Sulfato	0,351	0,133	30,91	1,086

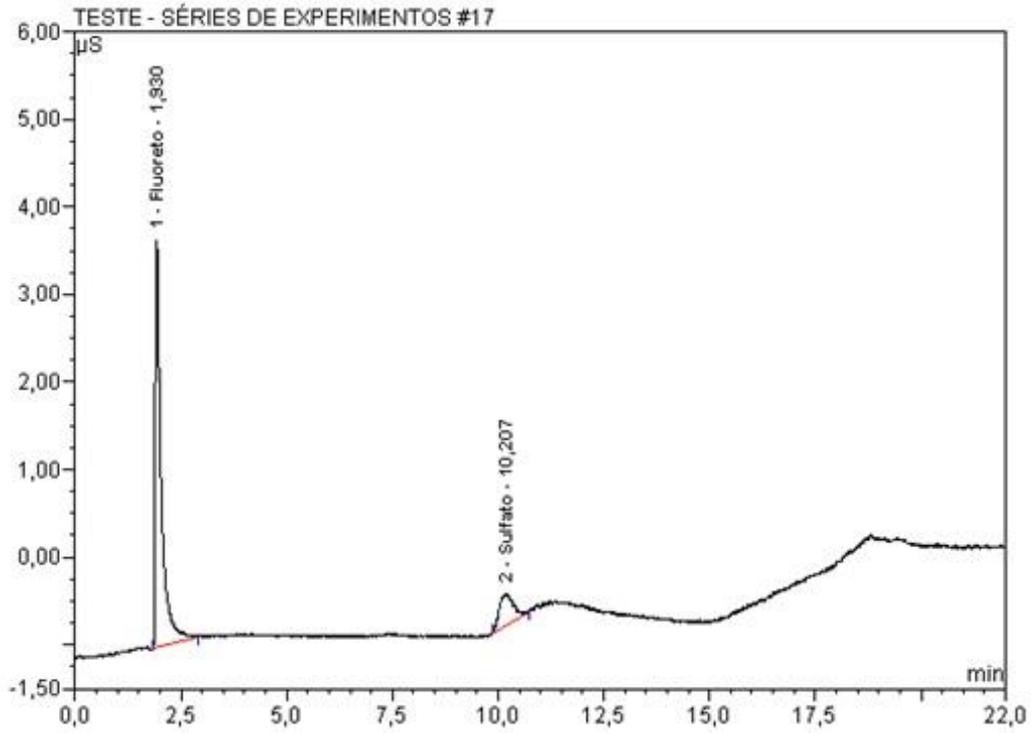


Figura A.4.9: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 1,  $T = 175^\circ\text{C}$  e  $F_2/\text{S} = 100\%$ .

2ª série a 175 C = 100% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,93	Fluoreto	9,196	0,414	69,95	2,207
2	10,24	Sulfato	0,780	0,178	30,05	0,948

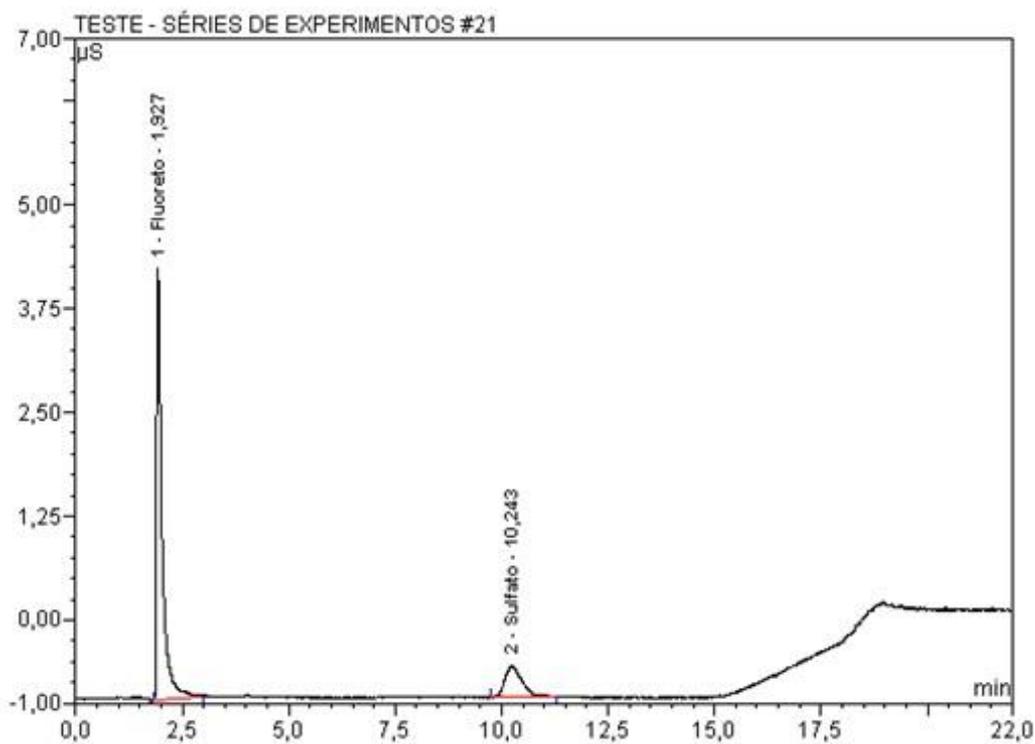


Figura A.4.10: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 2,  $T = 175^\circ\text{C}$  e  $F_2/\text{S} = 100\%$ .

1ª série a 175 C = 110% F2

No.	Ret.Time	Peak Name	Height	Area	Rel.Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,92	Fluoreto	7,141	0,549	80,39	3,182
2	10,35	Sulfato	0,297	0,134	19,61	0,776

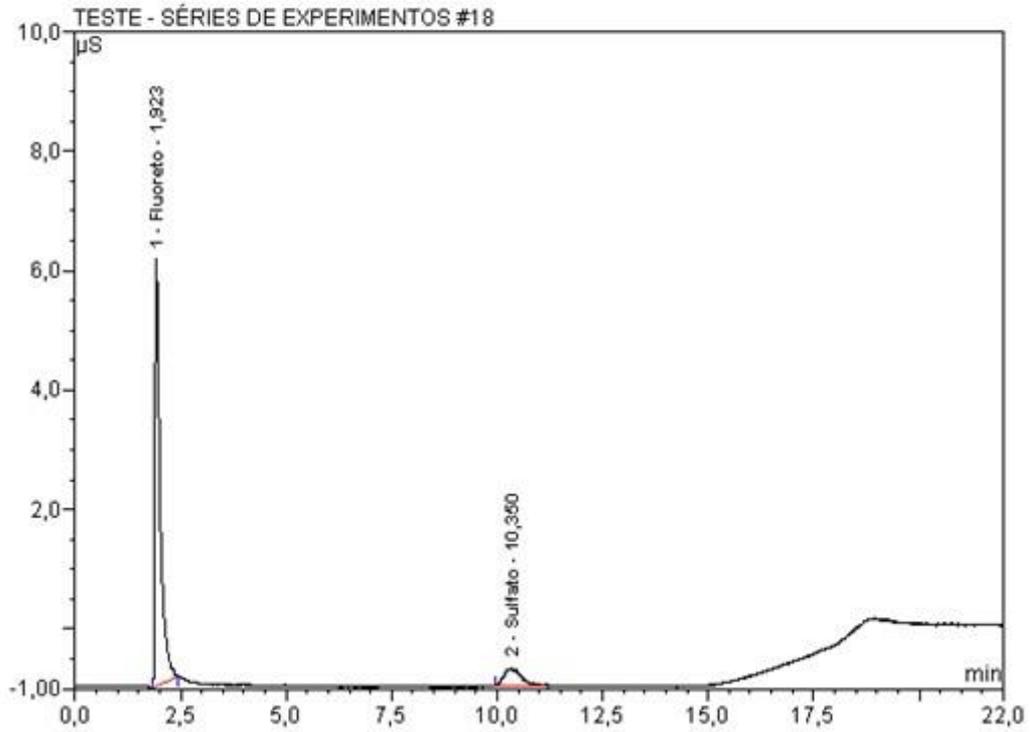


Figura A.4.11: Cromatograma da mistura  $\text{SF}_6/\text{N}_2$ : Teste 1,  $T = 175^\circ\text{C}$  e  $\text{F}_2/\text{S} = 110\%$ .

2ª série a 175 C = 110% F2

No.	Ret. Time	Peak Name	Height	Area	Rel. Area	Amount
	min		$\mu\text{S}$	$\mu\text{S}\cdot\text{min}$	%	PPM
1	1,93	Fluoreto	7,601	0,480	80,41	3,128
2	10,10	Sulfato	0,269	0,117	19,59	0,762

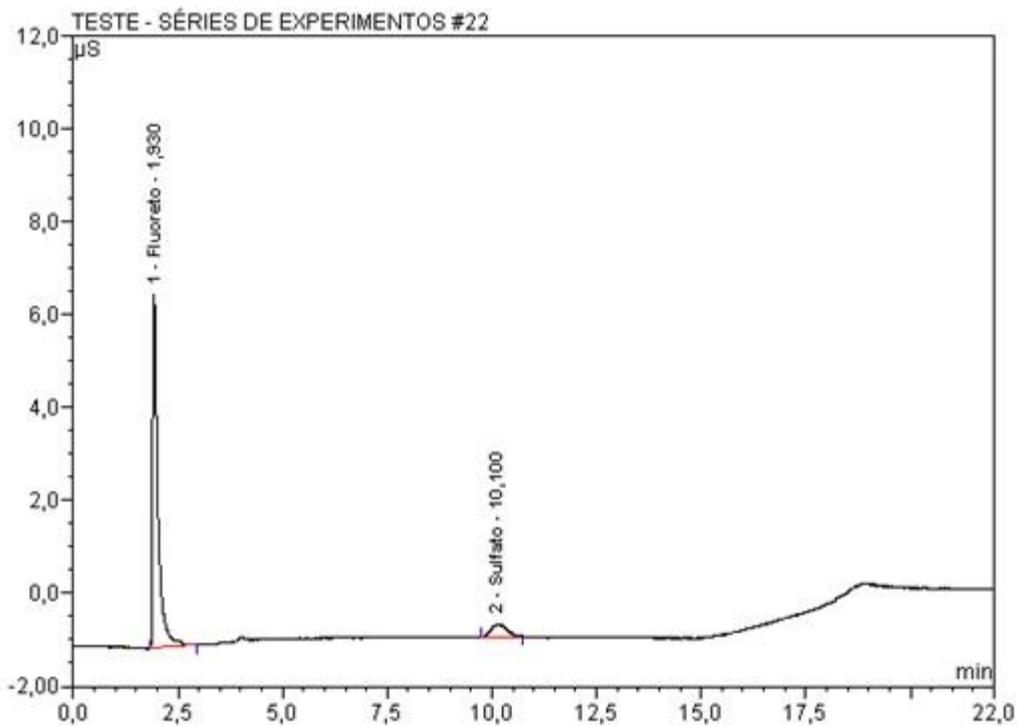


Figura A.4.12: Cromatograma da mistura SF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>: Teste 2, T = 175°C e F<sub>2</sub>/S = 110%.