

1 INTRODUÇÃO

Transformadores de potência são equipamentos importantes e de alto custo no contexto dos sistemas elétricos de potência. São máquinas estáticas que transferem energia elétrica de um circuito para outro, mantendo a mesma frequência e, normalmente, variando valores de corrente e de tensão. De maneira geral, a função de um transformador é a de reduzir as perdas em transmissão por redução da corrente requerida para transmitir uma determinada potência elétrica (NINÄS, 2004). Esta transferência de energia é acompanhada de perdas que dependem, normalmente, da construção do transformador, do seu regime de funcionamento e da sua manutenção (ARAÚJO; SANTOS, 2007).

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

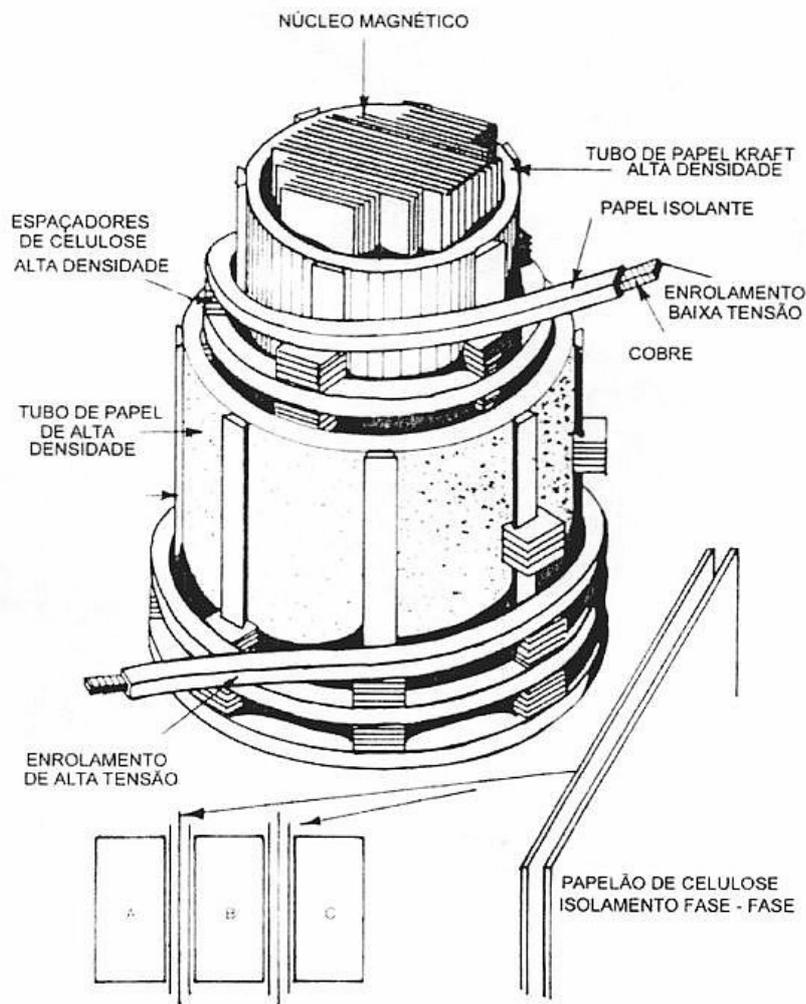
Também fazem parte do núcleo do transformador resinas e fibras, que são empregadas com a finalidade de fixar os componentes isolantes e magnéticos. Materiais elastoméricos e tintas compatíveis com o OMI são utilizados com a finalidade de promover a vedação e a proteção do equipamento (MYERS; KELLY; PARRISH,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

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

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

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

FIGURA 1 - DETALHE DO NÚCLEO DE UM TRANSFORMADOR DE POTÊNCIA



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

2 ISOLAMENTO LÍQUIDO - ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI)

O OMI utilizado em equipamentos elétricos é obtido pela destilação do petróleo e corresponde à fração obtida entre 300 °C e 400 °C. Este destilado pode ser de origem parafínica ou naftênica (LIPSTEIN; SHAKNOVISH, 1970 e CLARK, 1962).

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

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

- i. hidrocarbonetos parafínicos, que são hidrocarbonetos saturados, de cadeia aberta, linear ou ramificada.
- ii. hidrocarbonetos naftênicos, que são hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada contendo de um a seis anéis, sendo que estes podem possuir uma ou mais cadeias laterais lineares ou ramificadas.
- iii. hidrocarbonetos aromáticos, que são hidrocarbonetos contendo um ou mais anéis aromáticos, podendo ou não apresentar cadeias laterais.

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

A classificação do OMI em parafínico ou naftênico é, normalmente, realizada segundo a norma ASTM D 2140-91 (1991), através de medidas de viscosidade, densidade, índice de refração e pela correlação entre estes resultados através de um diagrama ternário (ASTM D 2141-91, 1991). Os resultados obtidos indicam os percentuais de carbonos com cadeias parafínicas (C_P), carbonos naftênicos (C_N) e carbonos aromáticos (C_A).

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

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

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

Os subprodutos formados, também chamados de produtos intermediários, são álcoois, aldeídos e cetonas, os quais, na presença de oxigênio, geram ácidos carboxílicos. Devido à sua natureza polar e ácida, os ácidos carboxílicos são agentes agressivos ao papel isolante e demais materiais presentes no transformador. Na etapa final do processo oxidativo do OMI ocorrem reações de polimerização, onde, várias moléculas reagem formando compostos de alto peso molecular que se depositam na forma de borra. Esta borra, insolúvel e de característica ácida, deposita-se sobre os enrolamentos, prejudicando a transferência de calor do cobre para o óleo, elevando a temperatura do papel isolante e, atacando-o quimicamente (MILASH, 1984 e FERNANDES, 199-).

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

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

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

2.1 ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS REALIZADOS NO OMI PARA MONITORAR SUA QUALIDADE

A determinação das propriedades físico-químicas do OMI é de suma importância para garantir as condições operacionais dos transformadores e para manter ou ampliar a vida útil desses equipamentos.

Os vários ensaios realizados no OMI em uso permitem diagnosticar alguns problemas, como pontos quentes, sobre-aquecimento e vazamentos, além de informar sobre a qualidade isolante e térmica do próprio OMI.

Os líquidos utilizados em equipamentos elétricos têm como principais funções o isolamento e a refrigeração. Para um líquido cumprir a função de isolamento, este deve atuar como um dielétrico ou extintor de arco entre as partes que apresentaram diferenças de potenciais elétricos. O parâmetro físico-químico para verificar esta característica é a rigidez dielétrica. Para cumprir a função de refrigeração, é necessário que o fluido possua viscosidade adequada, permitindo que o calor gerado pela parte ativa seja trocado com o meio ambiente por convecção natural e, ainda, tenha uma alta condutividade térmica (GRANATO; LEVY; TÚLIO, 2001).

Na seqüência serão descritos os principais ensaios físico-químicos realizados no OMI para monitorar sua qualidade.

2.1.1 Índice de Neutralização

O índice de neutralização, expresso em mg KOH/g de óleo, é a medida da quantidade de base (KOH) necessária para neutralizar os constituintes ácidos presentes em 1g de óleo.

Durante a utilização no equipamento, o OMI está submetido a um processo de oxidação, formando ácidos como produtos finais da sua degradação. Estes compostos, a partir de uma certa concentração, são indesejáveis por reagirem com materiais de construção do equipamento, principalmente, com o papel do isolamento sólido, diminuindo a vida útil dos mesmos. Podem, ainda, polimerizar-se e formar borra, que ao se depositar na parte ativa ou nos trocadores de calor, irá dificultar a transferência de calor para o meio ambiente. Portanto, para óleo em uso, o índice de neutralização é uma medida indireta do grau de oxidação do mesmo.

O limite máximo permitido no recebimento é de 0,03 mg KOH/g, para OMIs novos tipo A (naftênico) e tipo B (parafínico), segundo a Resolução ANP n° 25, de 9 de setembro de 2005 (ANP, 2005). Um valor referencial limite para OMI em serviço é de, aproximadamente, 0,15 mg KOH/g (GRANATO; LEVY; TÚLIO, 2001).

2.1.2 Teor de Água

O teor de água, expresso em mg/kg, é a medida direta da quantidade de água presente no OMI.

A umidade normalmente estará presente nos líquidos isolantes em quantidades que variam com a estrutura química dos mesmos, isto é, fluidos polares (exemplo: silicone) apresentam maior afinidade com a água do que os apolares (exemplo: OMI), e variam, também, com as condições de manipulação às quais os fluidos foram submetidos. Para óleos em serviço, teores elevados relativos ao histórico de monitoramento, podem ser indicativos de problemas de vedação nos equipamentos.

A umidade, mesmo em pequenas concentrações (em torno de 35 mg/kg), pode prejudicar as características isolantes dos óleos, diminuindo sua rigidez dielétrica. Atua, ainda, como agente catalisador na degradação do papel isolante, diminuindo, conseqüentemente, a vida útil do equipamento elétrico.

O limite máximo permitido para o teor de água no recebimento é de 35 mg/kg, para OMIs novos, tipo A e tipo B, segundo a Resolução ANP n° 25, de 9 de setembro de 2005 (ANP, 2005). Antes da colocação no transformador, o OMI é submetido a um tratamento tipo termo-vácuo visando à redução do teor de água para limites iguais ou inferiores a 15 mg/kg. Um valor referencial limite para OMI em uso é de, aproximadamente, 35 mg/kg (GRANATO; LEVY; TÚLIO, 2001).

2.1.3 Perdas Dielétricas

As perdas dielétricas, expressas em %, correspondem as medidas das perdas elétricas em um líquido isolante quando este é submetido a um campo elétrico alternado e estão relacionadas com a quantidade de energia dissipada pelo material sob a forma de calor.

Sob o ponto de vista químico, as perdas dielétricas correspondem diretamente à corrente dissipada no óleo e, indiretamente, aos produtos polares e polarizáveis, partículas metálicas ou não-metálicas.

Para óleos em serviço, os valores obtidos têm um acréscimo gradativo ao longo do tempo, acompanhando a sua deterioração e a dos demais materiais. Assim, valores elevados (10 ou 12% a 100 °C, por exemplo), para equipamentos com muitos anos de operação não indicam, necessariamente, condições operacionais inadequadas.

Os limites máximos permitidos para este parâmetro no recebimento correspondem a 0,05% a 25 °C e 0,50% a 100 °C, para OMI's novos, tipo A e tipo B, segundo a Resolução ANP n° 25, de 9 de setembro de 2005 (ANP, 2005). Valores referenciais limites para OMI em uso são de aproximadamente 1,5% a 25 °C e 15% a 100 °C (GRANATO; LEVY; TÚLIO, 2001).

2.1.4 Rigidez Dielétrica

A rigidez dielétrica, expressa em kV, mede a capacidade de um líquido isolante resistir ao impacto elétrico (diferença de tensão entre dois condutores) sem falhar. É expressa pela máxima tensão aplicável, sem geração de descargas desruptivas, por exemplo, descarga franca do tipo arco, entre eletrodos que se acham submersos no óleo.

O valor da rigidez dielétrica não é uma característica intrínseca do material, mas é uma medida indireta das impurezas contidas no líquido (água, fibras celulósicas, partículas), e o seu valor depende, ainda, do método de medida, isto é, da geometria e do afastamento dos eletrodos, da taxa de elevação de tensão, etc .

Para óleos em serviço, é um indicativo da presença de água e de partículas sólidas, refletindo as condições de operação do equipamento. Seu monitoramento é muito importante para avaliar a função isolante do líquido.

Os limites mínimos permitidos para este parâmetro na etapa de recebimento são de 30 kV para eletrodo em disco e de 42 kV para eletrodo em calota, para OMI's novos, tipo A e tipo B, segundo a Resolução ANP n° 25, de 9 de setembro de 2005 (ANP, 2005). Antes da colocação no transformador, o OMI é submetido a um tratamento tipo termo-vácuo que aumenta a rigidez dielétrica para,

aproximadamente, 50 kV para eletrodo em disco. Um valor referencial limite para OMI em uso é de, aproximadamente, 30 kV para eletrodo em disco (GRANATO; LEVY; TÚLIO, 2001).

2.1.5 Tensão Interfacial

A tensão interfacial, expressa em mN/m ou dina/cm, é a força necessária para que um anel de platina rompa a interface água-óleo, sendo uma medida indireta da concentração de compostos polares presentes no óleo (GRANATO; LEVY; TÚLIO, 2001).

Durante a utilização do óleo no equipamento, este passa por um processo de oxidação, formando compostos polares como aldeídos, cetonas e ácidos, os quais apresentam grande interação com a água, diminuindo assim a tensão na interface água-óleo.

O OMI novo apresenta, normalmente, valores de tensão entre 45 e 50 dina/cm antes da transferência para o equipamento. Após a transferência, observa-se uma queda aproximada de 5% nesse valor, devido ao contato do OMI com materiais de construção do transformador, como borrachas e tintas, os quais, podem liberar plastificantes e resinas. Estes, solubilizam-se no OMI devido a suas características polares. Durante o funcionamento do equipamento é esperada, normalmente, uma queda mais lenta nos valores de tensão interfacial, levando em torno de 20 anos ou mais para que esta propriedade atinja valores representativos para que o OMI seja substituído ou regenerado. Os valores limites para esta propriedade são, de maneira geral e a critério do proprietário ou do laboratório, abaixo de 17 dina/cm para substituição do OMI, ou entre 20 e 18 dina/cm para sua regeneração.

O limite mínimo permitido para este parâmetro no recebimento do OMI novo, tipo A e tipo B, é de 40 dina/cm a 25 °C, segundo a Resolução ANP n° 25, de 9 de setembro de 2005 (ANP, 2005). Um valor referencial limite para OMI em uso é de, aproximadamente, 18 dina/cm a 25 °C (GRANATO; LEVY; TÚLIO, 2001).

2.2 TRATAMENTOS EMPREGADOS NA RECUPERAÇÃO DO OMI EM USO

O tratamento termo-vácuo é uma ação corretiva aplicada quando o óleo apresenta elevado teor de água e/ou de partículas que causam diminuição de sua rigidez dielétrica. Com este tratamento, há elevação na rigidez dielétrica, uma vez que os contaminantes (água e partículas), são reduzidos a valores adequados (aproximadamente 40 kV ou acima), e também, redução no teor de gases dissolvidos (BRASTRAFO DO BRASIL, 2004).

A substituição do óleo é uma ação corretiva que se aplica quando o óleo apresenta baixa tensão interfacial (igual ou abaixo de 18 mN/m) e/ou elevado índice de acidez (0,15 mg KOH/g). Estes ensaios determinam se o óleo está oxidado (envelhecido) ou contaminado por compostos polares. Neste caso, o óleo envelhecido ou contaminado pode ser substituído por óleo novo ou regenerado, desde que este último apresente as características físico-químicas de óleo novo (BRASTRAFO DO BRASIL, 2004).

Da mesma forma, a regeneração do óleo é uma ação corretiva que se aplica quando o óleo apresenta baixa tensão interfacial (acima de 18 mN/m) e/ou elevado índice de acidez (0,15 mg KOH/g). Um OMI regenerado apresenta, normalmente, tensão interfacial próxima ou igual a 40 mN/m e índice de acidez próximo ou igual a 0,03 mg KOH/g. Ou seja, após a regeneração o OMI recompõe as características de óleo novo (BRASTRAFO DO BRASIL, 2004). Neste processo, o óleo é percolado através de um agente adsorvente (bauxita, atapungita ou terra Füller), no qual ficam retidos a maioria dos compostos polares, gerando, ao final, um óleo com características físico-químicas próximas das de um óleo novo, porém com um decréscimo na sua estabilidade à oxidação. Para aumentar a estabilidade à oxidação é adicionado o antioxidante sintético di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC), normalmente na concentração de 0,3% (m/m). Após esta etapa o OMI é submetido ao condicionamento por termo-vácuo, para retirada de umidade e de gases (GRANATO; LEVY; TÚLIO, 2001). Em geral, o custo do OMI regenerado, comparativamente ao do OMI novo, é cerca de 50% inferior.

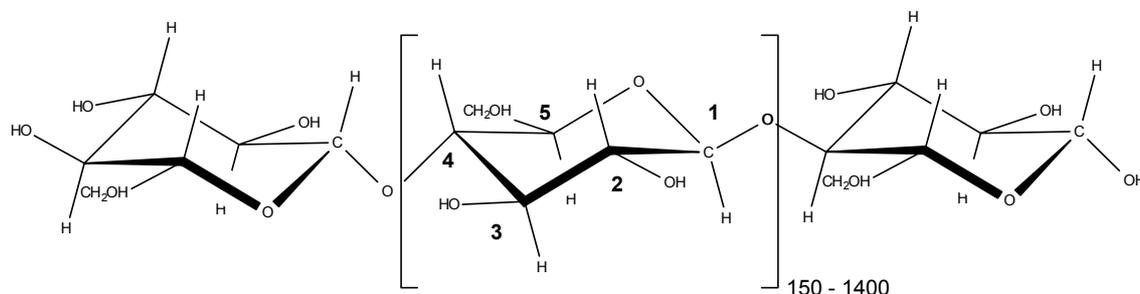
Além da regeneração do OMI, pode ser realizado o tratamento do núcleo do transformador, que contém basicamente cobre e papel, também é importante. A

secagem do núcleo (*Hot Oil Spray*) é uma ação corretiva que se aplica quando o papel do isolamento sólido do transformador está contaminado com elevado teor de água. Este tratamento é indicado para os casos nos quais o equipamento elétrico não pode ser deslocado para manutenção em fábrica (BRASTRAFO DO BRASIL, 2004).

3 ISOLAMENTO SÓLIDO - PAPEL ISOLANTE ELÉTRICO

A celulose, mostrada esquematicamente na Figura 2, sob a forma de papel ou papelão isolante elétrico (papel Kraft, papelão Kraft, papel manilha e papelão com fibra de algodão), tem sido largamente utilizada nos transformadores como isolante sólido. A sua escolha foi estabelecida universalmente em função de alguns parâmetros, como por exemplo, o seu baixo custo e fácil obtenção, além de suas boas propriedades elétricas e mecânicas quando imersa no OMI (MORAIS, 1990 e MILASH, 1984).

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA CELULOSE



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

O papel Kraft é utilizado na forma de finas camadas, envolvendo os enrolamentos ou na forma de espaçadores e tubos de alta densidade, para promover o isolamento entre níveis de tensão e entre fases. Nas buchas cerâmicas capacitivas e não-capacitativas de alta tensão, é usado papel impregnado com óleo ou com resina. Nas buchas de menores tensões podem ser utilizados materiais cerâmicos ou poliméricos (MILASH, 1984).

Madeira laminada também é empregada em locais onde é requerida resistência a solicitações mecânicas. Vernizes compatíveis com o óleo também podem ser utilizados, em alguns casos, para o isolamento entre as espiras (KARSAI; KERENYI; KISS, 1987). O papel mais utilizado é o Kraft, porém, quando é desejada resistência a altas temperaturas, emprega-se papel termoestabilizado (D'ALMEIDA e SILVA; MORAIS, 1994). Papel Nomex[®] (poliamida) também pode ser utilizado como espaçador, no enchimento de bobinas, no isolamento de terminais e em outras aplicações, suportando temperaturas da ordem de 180 a 200 °C (KARSAI; KERENYI; KISS, 1987 e DUPONT[™], 1994).

Existem diferentes métodos de preparo de pastas celulósicas, desde os puramente mecânicos até os processos químicos, havendo inúmeras variações entre os mesmos. A seleção de cada processo depende exclusivamente do tipo de aplicação final. No caso do papel isolante elétrico é empregado o processo Kraft ou sulfato, de largo uso no Brasil (PIHARY, 1986). Durante a fabricação do papel, a celulose é quimicamente tratada para reduzir a quantidade de ligninas e pentoses (hemiceluloses) a ela associada. No processo Kraft, a madeira é tratada com uma mistura de hidróxido de sódio e de sulfato de sódio. Depois do tratamento a composição química do papel é de cerca de 89% de celulose, 7 a 8% de pentoses e 3 a 4% de ligninas (PABLO; PAHLAVANPOUR, 1997). O papel Kraft neutro, isento de metais e de outros materiais condutores de eletricidade, caracteriza-se por apresentar elevada resistência mecânica e elétrica (PIHARY, 1986).

Assim, o papel Kraft é formado por fibras de celulose (Figura 2) extraídas principalmente da madeira. As fibras são formadas por moléculas de celulose de diferentes comprimentos, unidas por ligações de hidrogênio pelos grupamentos hidroxila (PIHARY, 1986 e VÁSQUEZ, 1977).

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de unidade de açúcar, a glucose, unidas por ligações glucosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$. As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas por vários tipos de unidades de açúcar, além de serem polímeros ramificados e de cadeias menores (MORAIS, 1990). As ligninas são polímeros amorfos, de composição química complexa e de estrutura ainda não totalmente caracterizada; conferem firmeza e solidez ao conjunto de fibras de celulose; diferem dos polissacarídeos (celulose e

hemiceluloses) pela sua resistência à hidrólise ácida e pela sua alta reatividade frente à agentes oxidantes (SENAI, 1981).

O comprimento médio das moléculas de celulose pode ser determinado em termos do grau de polimerização (GP), o qual exprime o número médio de unidades de glucose por cadeia de celulose, situando-se na faixa entre 1000 a 1400, para o papel isolante elétrico, tipo Kraft, novo (SHROFF; STANNET, 1985).

O papel designado termoestabilizado passa por um processo de estabilização térmica, que pode envolver tanto reações de cianoetilização ou acetilação, quanto a adição de produtos químicos estabilizantes, tipo uréia, melamina, dicianodiamida e poliácridamida (FUJI ELECTRIC Co., 1983 e MILLER, H. F.; FLOWERS, 1958). No primeiro processo, desenvolvido pela General Electric Co., a celulose é quimicamente modificada pela substituição de alguns grupamentos hidroxila por grupos mais estáveis. No segundo, desenvolvido pela Westinghouse Corp., a incorporação de aditivos químicos estabilizadores reprime a tendência autocatalizadora do processo de envelhecimento por meio de uma reação química, na qual os produtos oriundos do envelhecimento reagem com os aditivos, consumindo-os (GRANATO; LEVY; TULLIO, 2001 e MANNING PAPER COMPANY, 1979).

O envelhecimento do isolamento sólido depende das solicitações às quais o mesmo está submetido no transformador. O processo é acelerado pelos efeitos combinados de temperatura, umidade e oxigênio. São três os mecanismos predominantes que promovem sua deterioração em transformadores em operação (PABLO; PAHLAVANPOUR, 1997, SHROFF; STANNET, 1985, LEVY et al., 1994a, LEVY et al., 1994b e BOGNAR et al., 1990):

- i. envelhecimento térmico – Sob ação do calor, a cadeia da celulose passa por modificações nas suas ligações produzindo cadeias menores que a original (diminuição da massa molar). Os produtos finais provenientes do envelhecimento térmico incluem água (H_2O), óxidos de carbono (CO e CO_2), hidrogênio (H_2) e compostos furânicos;
- ii. envelhecimento oxidativo – Na presença de oxigênio as ligações intermoleculares (ligações de hidrogênio), que mantém as cadeias poliméricas unidas tornam-se mais fracas. Os grupos hidroxila reagem convertendo-se em grupos carbonila (aldeídos e cetonas) e carboxila

(ácidos). O enfraquecimento das ligações glucosídicas pode levar à cisão da cadeia polimérica. No processo de oxidação são produzidos CO, CO₂ e H₂O, que contribui numa reação secundária de hidrólise;

- iii. envelhecimento hidrolítico – A água e os ácidos afetam a ligação glucosídica, causando ruptura da cadeia. O resultado é o encurtamento da cadeia polimérica (diminuição da massa molar) com o conseqüente enfraquecimento das fibras, desidratação e formação de compostos furânicos.

Sob as mesmas condições experimentais os papéis termoestabilizados podem produzir os mesmos produtos de envelhecimento formados a partir do papel Kraft, porém a termoestabilização promove um retardamento nos mecanismos de envelhecimento (D'ALMEIDA E SILVA; MORAIS, 1994).

O papel em equilíbrio nas condições atmosféricas contém muita umidade, portanto o transformador deve ser submetido a um pré-tratamento de secagem antes de ser colocado em operação (MYERS; KELLY; PARRISH, 1981).

A secagem de transformadores pode ser feita por vários métodos. A seguir, são listadas as secagens mais utilizadas (MORAIS, 1990):

- i. com ar quente: provoca danos à isolação sólida;
- ii. com aquecimento e vácuo: o vácuo permite a redução da temperatura e do tempo de aquecimento com conseqüente alívio para a isolação sólida;
- iii. com diferença de pressão de vapor (*Vapour phase*): constitui o mais moderno e o menos agressivo para a isolação sólida;
- iv. com aquecimento e passagem de corrente elétrica nos enrolamentos: habitualmente utilizado como coadjuvante;
- v. com circulação de óleo aquecido: largamente utilizado, devido à facilidade de execução.

Em todos os casos, o nível aceitável de decréscimo no grau de polimerização (GP) da celulose é de 5 a 10% do seu valor inicial (SHROFF; STANNETT, 1985 e YUE; ZHUXIAO; JIAXIANG, 1988).

A umidade é um agente poderoso no envelhecimento precoce do papel e, mesmo após o emprego dos métodos de secagem em uso, não existe, ainda, procedimento técnico para eliminá-la totalmente (BOGNAR et al., 1990).

Como consequência do envelhecimento do papel isolante ocorre uma diminuição na massa molar do biopolímero, o que afeta as suas propriedades mecânicas, elétricas e isolantes. Dessa forma, a continuidade dos processos de envelhecimento pode ocasionar falha operacional no transformador (MYERS; KELLY; PARRISH, 1981 e KARSAI; KERENYI; KISS, 1987).

3.1 UMIDADE DO SISTEMA PAPEL/OMI E SUA INFLUÊNCIA NAS CARACTERÍSTICAS ELÉTRICAS

A rigidez dielétrica do papel impregnado com óleo é maior do que a de seus componentes individuais (KARSAI; KERENYI; KISS, 1987) e depende da eficiência da impregnação e da presença de umidade e de gases. A rigidez dielétrica diminui com a umidade, especialmente, na condição de mais alta temperatura.

A permissividade do óleo é menor que a das fibras de celulose. Conseqüentemente, a solitação elétrica no óleo será maior que nas fibras de papel. A umidade no sistema isolante aumentará esta tendência devido à alta permissividade da água.

A condutividade do líquido isolante, que corresponde ao inverso do valor da resistividade é diretamente proporcional à umidade. Ou seja, OMIs com altos teores de umidade apresentam, proporcionalmente, altos valores de condutividade ou baixos valores de resistividade.

Para garantir o bom desempenho elétrico do sistema papel/OMI e reduzir o seu envelhecimento, a umidade deve ser mantida preferencialmente abaixo de 0,5% no papel e de 20 mg/kg ou menos no óleo (KARSAI; KERENYI; KISS, 1987).

Mudanças na temperatura geram alterações na absorção de umidade no papel e no óleo, provocando a migração de moléculas de água entre estes dois materiais e afetando desta maneira as propriedades deste sistema isolante (KARSAI; KERENYI; KISS, 1987 e AZIZIAN; PROSKURINSKI; LACKEY, 1995).

Um transformador com 35 toneladas de papel e 150 toneladas de óleo e com um teor de água no papel igual a 2,5% (25 anos de serviço) na temperatura de 20 °C apresentará, pelo diagrama de Nielsen, 875 L de água no papel e 5 mg/kg ou 0,75 L de água no óleo (TETTEX INSTRUMENTS, 2004). O mesmo transformador na temperatura de 60 °C e com 2,5% de umidade no papel apresentará 3,75 L

(25 mg/kg) de água no óleo e 872 L de água no papel. Esta constatação pode justificar as mudanças nas características elétricas desta máquina com a temperatura, levando-se em conta a variação da resistividade, permissividade e da rigidez dielétrica com a umidade.

3.2 DEGRADAÇÃO E MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO PAPEL ISOLANTE ELÉTRICO

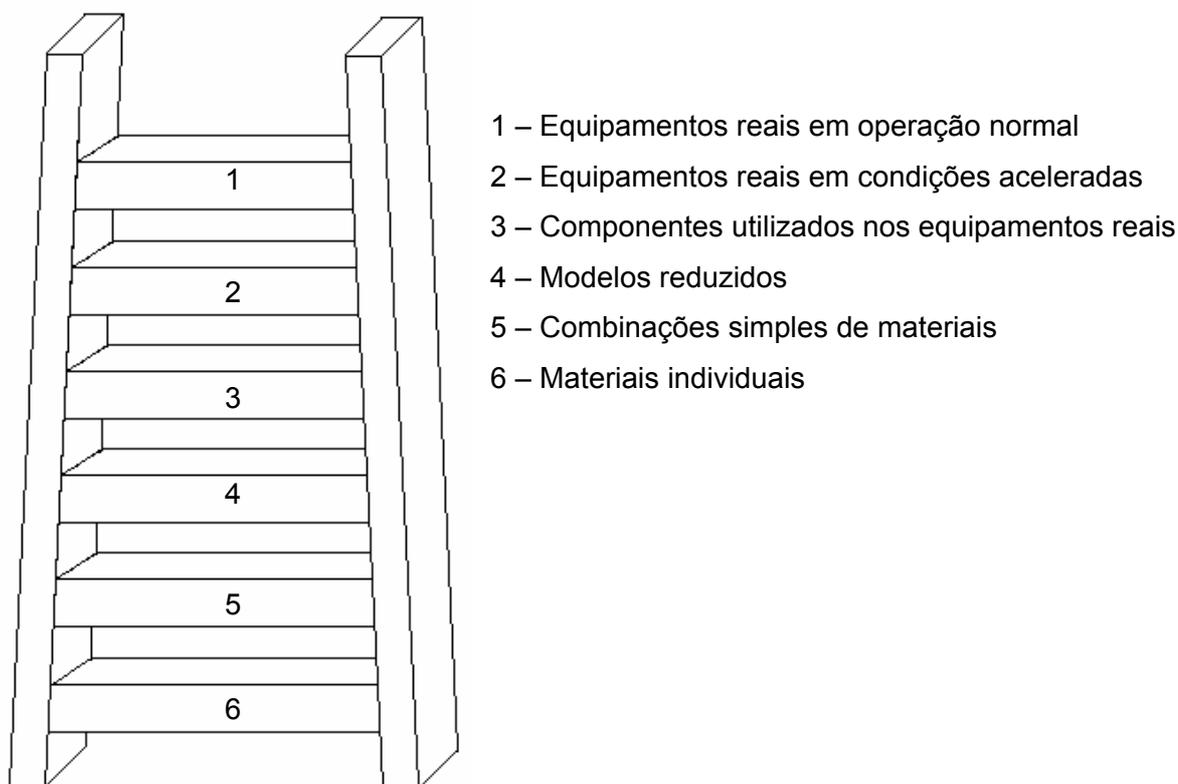
Os ensaios químicos, físico-químicos e elétricos são ferramentas importantes para o controle da expectativa de vida dos transformadores. A especificação técnica do equipamento já engloba os parâmetros mínimos de controle de qualidade solicitados, entre os quais se destaca a seqüência de ensaios, tanto nos materiais individuais ou combinados, quanto no equipamento (MORAIS, 1990).

A aceitação do papel isolante a ser empregado nos equipamentos elétricos está condicionada às especificações dos fabricantes. Algumas dessas especificações estão descritas nas normas ASTM D 1305 (ASTM, 1987) e IEC 554 (IEC, 1977). No entanto, essas normas não fornecem informações a respeito do comportamento do material quando submetido a uma variedade de esforços ao longo de sua vida útil (MORAIS, 1990).

Segundo MATHES (1985), os procedimentos de avaliação do envelhecimento dos materiais utilizados em equipamentos elétricos, vão desde combinações simples de materiais, até avaliações de equipamentos completos, e procuram simular as condições de operação normal dos mesmos. A Figura 3 mostra os principais procedimentos de avaliação do envelhecimento de materiais nesses equipamentos.

A avaliação de equipamentos reais, em regime de operação normal ou sob condições aceleradas, é mais fácil de ser relacionada com as condições normais de operação. Entretanto, requer tempo de avaliação longo, é onerosa e a falha de qualquer um dos componentes utilizados nos equipamentos acarreta o término do ensaio impossibilitando a avaliação dos demais (MORAIS, 1990).

FIGURA 3 - ESCADA DE AVALIAÇÃO DO ENVELHECIMENTO DE MATERIAIS EM EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS



FONTE: MATHES, K. N. Thermal aging of electrical insulation – technology and standardization. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 1, n. 1, 1985.

Os procedimentos de avaliação utilizando modelos reduzidos, combinações simples de materiais ou materiais individuais tem como vantagem a obtenção de respostas mais rápidas, custos reduzidos e a utilização de sistemas menos complexos, comparativamente a avaliação de equipamentos reais. Em contrapartida os resultados obtidos são de difícil extrapolação para o equipamento completo, operando em condições normais (MORAIS, 1990).

Na avaliação do papel isolante elétrico, o procedimento mais adotado é o da combinação simples dos materiais papel/OMI (MORAIS, 1990).

O envelhecimento do papel provoca uma diminuição no comprimento das cadeias de celulose (grau de polimerização), além de gerar umidade e subprodutos específicos (compostos furânicos) que se difundem no OMI. É com a determinação

destes três parâmetros que é monitorado e avaliado o estado do papel no sistema isolante papel/OMI.

A degradação dos materiais celulósicos pode ser avaliada, segundo HEYWOOD; EMSLEY e ALI (2000), pelo acompanhamento do seu grau de polimerização (GP), parâmetro que exprime o número médio de anéis de glucose que constituem a molécula polimérica da celulose. O método utilizado para determinação do GP é o da medida da viscosidade específica de uma solução de papel em etilenodiamina cúprica, com posterior determinação da viscosidade intrínseca ($[\eta]$). A partir deste ensaio é calculado o GP (ABNT, 1983), conforme equação (1).

$$[\eta] = K \overline{GP}_v^\alpha \quad (1)$$

onde os termos K e α , correspondem aos coeficientes característicos do sistema polímero/solvente (papel/etilenodiamina cúprica) e monômero, sendo $K = 0,14$ e $\alpha = 1$ (NBR 8148, 1983).

Quanto maior o GP maior é a massa molar do polímero e, conseqüentemente, melhor resistência mecânica o papel apresentará. O valor do GP para o papel novo está na faixa de 1000 a 1400 diminuindo para valores de 250 a 400 com o tempo de envelhecimento, o que representa uma perda de, aproximadamente, metade da sua resistência mecânica inicial (DARVENIZA et al., 1991).

FABRE e PICHON (1960) analisaram a influência dos agentes de degradação (temperatura, umidade e oxigenação) no comportamento do papel Kraft isolante e a aplicabilidade dos resultados nos transformadores. O sistema isolante papel/OMI foi submetido ao envelhecimento térmico acelerado nas temperaturas de 90, 100, 115, 130 e 140 °C em recipientes de vidro selados. Como parâmetro de monitoramento da degradação foi utilizado o valor relativo do GP, sendo observado um decréscimo deste em função da temperatura. A ação do oxigênio foi avaliada utilizando recipientes de vidro não-selados. Os resultados indicaram um envelhecimento 2,5 vezes mais rápido comparativamente aos sistemas papel/OMI selados. Em relação à umidade, os resultados mostraram que a degradação térmica do papel ocorre mais rapidamente quando os seus teores de água são altos.

Para determinar o GP do papel isolante, no caso da manutenção preditiva em transformadores, é preciso amostrar o papel dos equipamentos, o que exige parada de máquina e muitas vezes seu transporte para locais especiais. Esse é um fator importante que limita o uso desta metodologia principalmente em se tratando de monitoramento periódico.

Em função da dificuldade na amostragem do papel, a dosagem de produtos oriundos da degradação da celulose é o método mais adequado para inferir sobre a qualidade do papel isolante. São descritas na literatura diferentes relações matemáticas entre a evolução de compostos furânicos no OMI, o decréscimo dos valores de GP e a resistência mecânica do papel nos sistemas isolantes papel/OMI (DARVENIZA et al., 1991 e STEBBINS; MYERS; SHKOLNIK, 2003). Estas relações são aceitas pelo setor elétrico, mas não completamente confirmadas cientificamente a partir de amostras reais. Para confirmação desta hipótese seria necessário amostrar periodicamente o papel isolante, durante a operação normal do transformador, o que é uma prática técnica e economicamente inviável.

Dentro deste âmbito, o monitoramento da qualidade do papel isolante também pode ser realizado pela análise do isolamento líquido, através da dosagem de compostos furânicos. Conforme mencionado anteriormente, para o sistema papel/OMI os compostos furânicos (CF) são gerados exclusivamente a partir da degradação do papel (material celulósico).

A velocidade de degradação do papel isolante e a conseqüente produção de compostos furânicos são dependentes de três principais fatores: temperatura (degradação térmica), umidade (degradação hidrolítica) e oxigenação (degradação oxidativa) (UNSWORTH; MITCHELL, 1990, MACALPINE; ZHANG, 2001, SHAFIZADEH; LAI, 1972, SCHEIRS et al., 1998 e EMSLEY, 1994). À medida que o papel é degradado o comprimento das cadeias de celulose diminui, ou seja, ocorre uma diminuição na massa molar do polímero acarretando, como conseqüência, uma diminuição gradativa na sua resistência mecânica.

O composto químico 2-furfuraldeído (2-FAL) foi proposto na literatura como o principal subproduto da degradação dos materiais celulósicos (madeira e papel Kraft), utilizados como isolantes nos sistemas de enrolamento e em suportes de bobinas na maioria dos transformadores elétricos. Assim, o monitoramento contínuo

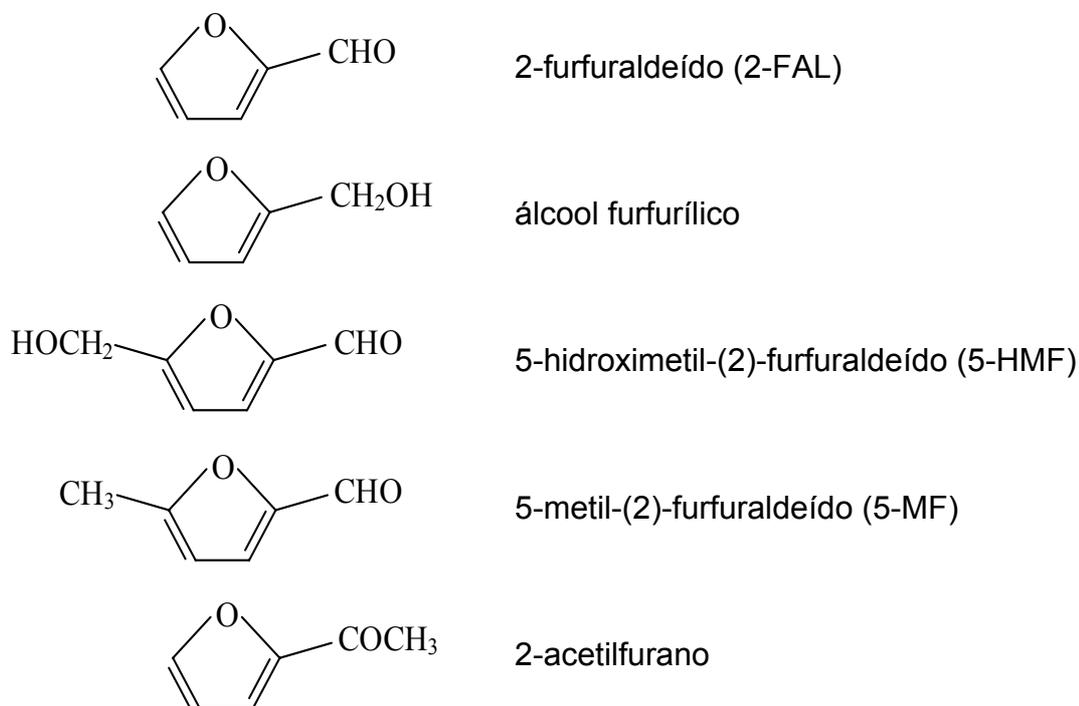
da concentração de 2-FAL tem sido usado como indicador do envelhecimento do papel isolante em transformadores de potência.

A determinação do teor de 2-FAL pode ser realizada por técnica espectrofotométrica ou cromatográfica. O único método padronizado e mundialmente aceito para determinação quantitativa do teor de 2-FAL em OMI proveniente da degradação do papel isolante é a cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE) (ASTM, 1995). A partir deste método é possível quantificar além do 2-FAL, outros quatro derivados furânicos provenientes da degradação do papel isolante (Figura 4), a saber, álcool furfurílico, 5-hidroximetil-(2)-furfuraldeído (5-HMF), 5-metil-(2)-furfuraldeído (5-MF) e acetil furano (UNSWORTH; MITCHELL, 1990).

Experimentos realizados por SCHEIRS et al. (1998a), mostraram que ocorre uma queda mais acentuada no GP do papel Kraft isolante envelhecido em laboratório, em OMI, sob atmosfera inerte, em temperaturas próximas de 100 °C. Esta temperatura coincide com a formação de óxidos de carbono, metano, etano, água e compostos furânicos. Também foi mostrado que o papel, e não o OMI, é a principal fonte de CO, CO₂ e H₂O nos equipamentos isolados a estes materiais. Outra conclusão foi que a relação entre a cinética de formação de compostos furânicos e o decréscimo no GP indicaram que a taxa de formação de compostos furânicos é proporcional à cisão na estrutura da celulose.

Estudos sobre degradação do papel Kraft isolante elétrico, na presença de OMI, foram também realizados por LEVCHIK et al. (1998). Estes autores mostraram que ocorre um aumento na concentração dos compostos furânicos em função da temperatura e que estes são formados através da degradação do papel e difundindo-se pelo óleo. Estes pesquisadores também mostraram que o 2-FAL e o 5-HMF são os dois principais compostos furânicos oriundos da degradação do papel Kraft isolante, e que a concentração de 2-FAL no OMI é maior, comparativamente à concentração de 5-HMF. Por outro lado, maiores teores de 5-HMF, comparativamente aos de 2-FAL foram encontrados adsorvidos no papel Kraft isolante. Fatores como solubilidade e interações intermoleculares foram sugeridos para explicar estas relações obtidas.

FIGURA 4 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS FURÂNICOS ORIUNDOS DA DEGRADAÇÃO DA CELULOSE



FONTE: UNSWORTH, J.; MITCHELL, F. Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 25, n. 4, p. 737-746, 1990.

EMSLEY (1994) salientou que o 2-FAL é formado, principalmente, por degradação térmica ou hidrolítica da glucose, normalmente por eliminação no átomo de carbono 2 (Figura 2). Dessa forma, foi proposto que os compostos furânicos da degradação do papel Kraft seriam originados via processos de degradação hidrolítica do monômero glucose ou via degradação das pentosanas, compostos encontrados no papel Kraft isolante elétrico em menores concentrações (7-8%).

SCHEIRS et al. (1998b), investigaram a formação dos compostos furânicos através da degradação térmica do papel isolante celulósico. Segundo os autores, a celulose pode ser a principal fonte de 5-HMF e a segunda maior fonte de 2-FAL no papel Kraft. Por outro lado, comparativamente à celulose, as pentosanas são quatro vezes mais suscetíveis à degradação térmica, quando submetidas as mesmas condições de envelhecimento térmico. Além disso, foi mostrado que a degradação

das pentosanas não produz quantidades detectáveis de 5-HMF, sustentando a teoria de que o 5-HMF é normalmente gerado a partir da degradação de açúcares de seis carbonos (hexoses), tais como a glucose, enquanto que o 2-FAL é comercialmente produzido pela hidrólise ácida das pentosanas. Entretanto, foi proposto por SCHEIRS et al. (1998b) que o 5-HMF pode decompor-se termicamente, gerando formaldeído e 2-FAL.

BURTON (1982) utilizou, em seu trabalho, a técnica de análise do OMI via CLAE, para medidas da evolução da concentração dos compostos furânicos provenientes da degradação do papel. O sistema isolante papel/OMI foi envelhecido em tubos vedados, sob atmosfera inerte, com diferentes teores de água. Foi constatada uma correlação entre a concentração dos subprodutos oriundos da degradação, o GP e a resistência mecânica das amostras de papel. BURTON (1982) concluiu que o método cromatográfico é adequado para análise de compostos furânicos em OMI em transformadores em serviço, e propôs o estabelecimento do nível normal desses subprodutos de degradação para diferentes tipos e idades de equipamentos, de forma a utilizá-los como diagnóstico de falhas.

Adicionalmente, UNSWORTH E MITCHELL (1988) realizaram ensaios de envelhecimento acelerado em amostras de papel, e analisaram os subprodutos de degradação por meio da técnica de CLAE. Concluíram que a concentração do composto 2-FAL é inversamente proporcional à resistência à tração dos papéis envelhecidos, e sugeriram que a avaliação da degradação do papel isolante em transformadores fosse realizada pela análise deste composto presente no OMI.

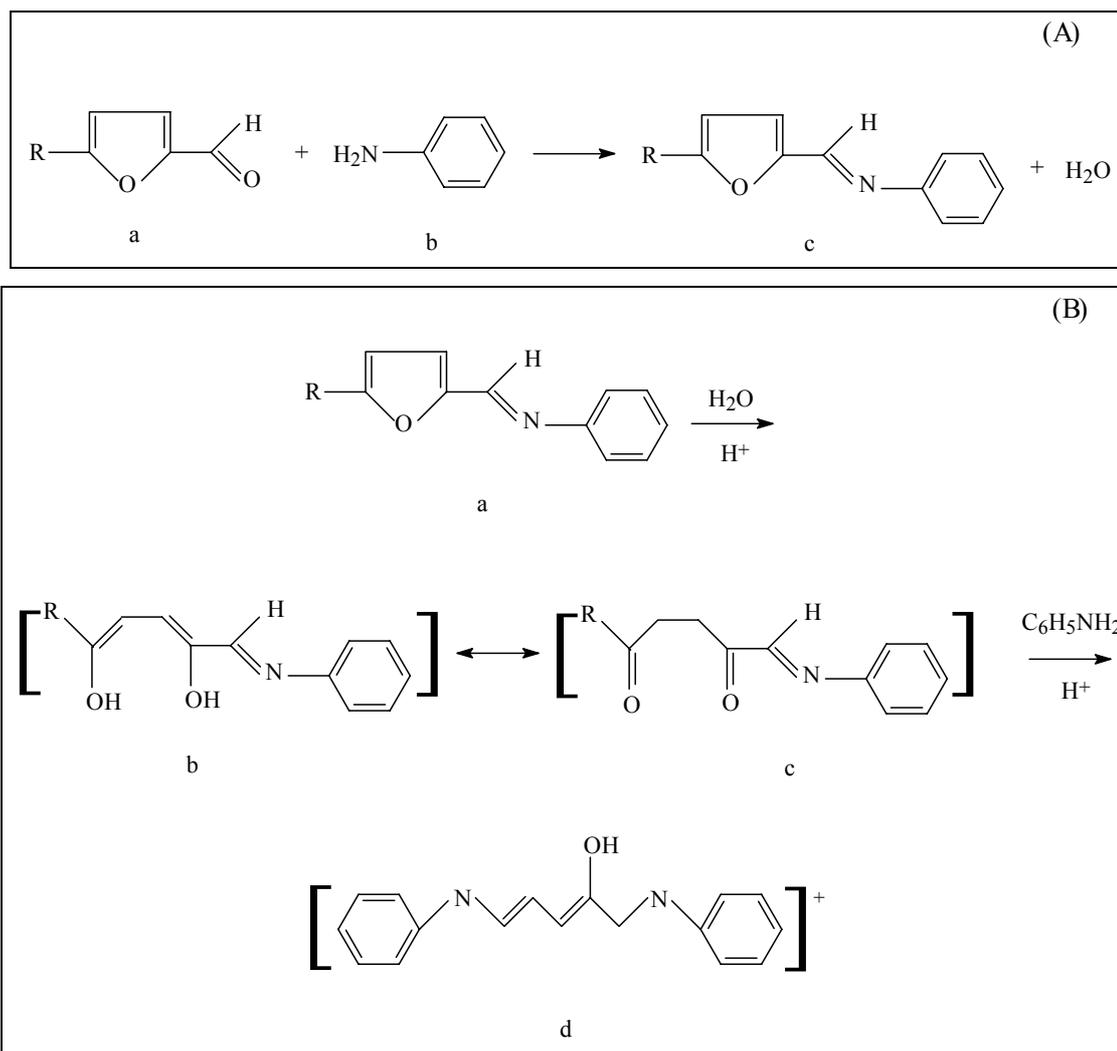
Entretanto, a análise de compostos furânicos no OMI via CLAE apresenta um elevado custo, representativo da instrumentação utilizada (cromatógrafo, injetores, detectores e colunas específicas), da manutenção periódica necessária, da qualificação do operador e, também, da demanda de tempo necessária para a realização do ensaio. Em virtude disso, a dosagem de 2-FAL tem sido realizada pela metodologia colorimétrica, que é um método mais prático, barato e usual, comparativamente ao cromatográfico (LEVY; BERG; NACHVALGER, 1993). Entretanto esta metodologia ainda está em vias de normatização no Brasil (ABNT, Projeto 03:010.01-024, 2004).

É conhecido pela literatura que o 2-FAL reage com a anilina e produz um composto colorido (LEVY; BERG; NACHVALGER, 1993, STILLINGS; BROWING,

1940, FOLEY Jr.; SANFORD; McKENNIS Jr., 1952, FRIEDMANN; KEEGAN; WITT, 1964, DINSMORE; NAGY, 1972, HEYWOOD; EMSLEY; ALI, 2000). Este princípio deu origem a uma das metodologias mais amplamente utilizadas pelos laboratórios que prestam serviços para o setor elétrico, a metodologia para a dosagem de 2-FAL. Esta metodologia é baseada na análise espectrofotométrica do produto colorido (imina) resultante da reação entre o 2-FAL, extraído do OMI, com a anilina. A absorvância máxima é medida em 520 nm, utilizando-se um espectrofotômetro que opera na faixa de absorção do visível (UV-VIS). Como a absorvância é diretamente proporcional à concentração deste composto em solução, o método é utilizado em trabalhos quantitativos.

Segundo a literatura, aminas primárias se adicionam rápida e reversivelmente aos grupos carbonila de aldeídos e cetonas para formar α -hidroxil-aminas, tendo, usualmente, desidratação espontânea, particularmente em presença de catalisadores ácidos, formando iminas substituídas ou bases de Schiff (ALLINGER et al., 1999). Iminas, normalmente, não são muito estáveis (PINE, 1987), entretanto, quando o nitrogênio é substituído por um grupo fenil, essas iminas são geralmente estáveis (STREITWEISER Jr.; HEATHCOCK, 1989 e MARCH, 1992). A reação de formação de uma imina entre o 2-FAL e a anilina está ilustrada na Figura 5(A). FOLEY Jr.; SANFORD e McKENNIS Jr., (1952) propuseram que o produto formado a partir da reação do 2-FAL com anilina é um sal de 3-hidroxi-N-fenilpiridínio (Figura 5B). Segundo este mecanismo proposto, a partir da imina ocorreria a clivagem hidrolítica com formação do 1,4-diol que tautomeriza com o 1,4-dial. A reação deste intermediário novamente com anilina em meio ácido, por condensação, poderia levar ao produto final. Como pesquisadores em trabalhos anteriores não reportaram sucesso ou falharam no preparo deste produto final sob condições anidras, um mecanismo alternativo na qual a imina reagiria diretamente com o ácido e depois com a anilina foi também proposto por FOLEY Jr.; SANFORD e McKENNIS Jr., (1952). Neste mecanismo, a imina sofreria adição 1,6 do ácido. O intermediário da reação reagiria com anilina para formar um sal, que após subsequente transferência de um próton para o anel com oxigênio e clivagem do anel resultaria na formação de duas estruturas de ressonância, sendo uma delas representada pela estrutura (d) disposta na Figura 5(B).

FIGURA 5 - (A) ESQUEMA DA REAÇÃO ENTRE (a) 2-FAL (R=H) E (b) ANILINA PARA FORMAR A (c) IMINA OU BASE DE SCHIFF. (B) PROPOSTA DE REAÇÃO DE HIDRÓLISE A PARTIR DA (a) BASE DE SCHIFF, FORMANDO OS INTERMEDIÁRIOS (b) 1,4-DIOL E (c) 1,4-DIAL, QUE APÓS REAÇÃO COM OUTRA MOLÉCULA DE ANILINA, EM MEIO ÁCIDO, FORMARIAM O SAL (d) 3-HIDROXI-N-FENILPIRIDÍNIO



FONTE: FOLEY Jr., W. M.; SANFORD, G. E.; McKENNIS Jr., R. The mechanism of the reaction of aniline with furfural in the presence of acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 21, p. 5489-5491, 1952.

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação do papel Kraft isolante utilizado em transformadores de potência e desenvolver uma metodologia colorimétrica para dosagem de subprodutos (compostos furânicos) oriundos exclusivamente da degradação de sistemas celulósicos e que estão, normalmente, presentes no OMI em serviço.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar experimentos de envelhecimento acelerado em escala laboratorial para avaliar a degradação do papel Kraft isolante.
- Validar a metodologia colorimétrica à base de anilina.
- Desenvolver uma nova metodologia colorimétrica para dosagem de compostos furânicos em OMI.
- Validar a metodologia colorimétrica desenvolvida por meio de análise comparativa de amostras reais, oriundas de bancos de transformadores de concessionárias de energia, por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE).

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1 PREPARO DE SOLUÇÕES PADRÃO DE 2-FAL EM OMI

Soluções padrão em diferentes concentrações foram preparadas por dissolução de 2-FAL em OMI novo (concentrações variando de 1 a 10 mg/L). Para extração do 2-FAL, 10 mL destas amostras foram extraídos com 2 mL de acetonitrila (Mallinckrodt), sendo coletado 1 mL da fase extraída para posterior reação com reagentes específicos e análise por espectroscopia na região do visível. Os compostos furânicos presentes em amostras de óleos usados (OMI em serviço) foram extraídos usando o mesmo procedimento.

5.2 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FURÂNICOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

Neste trabalho foi utilizado um cromatógrafo com detector de rede de diodo (DIONEX, modelo PD 40) acoplado a um injetor automático (DIONEX). A fase móvel utilizada foi uma mistura de água e acetonitrila (Mallinckrodt) na proporção de 80% e 20%, respectivamente. Tanto o preparo das amostras quanto a análise quantitativa do teor de compostos furânicos foram realizados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D 5837-95 (ASTM, 1995).

5.3 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FURÂNICOS POR COLORIMETRIA

A determinação do teor de 2-FAL usando-se a metodologia colorimétrica tradicional foi realizada por intermédio de um método baseado na formação de um composto colorido (coloração rosa) obtido a partir da reação entre 2-FAL, extraído do OMI conforme descrito no item 5.1, e anilina (LEVY; BERG; NACHVALGER, 1993). Este produto pode ser quantificado por espectrometria na região do UV-VIS. Neste trabalho foi utilizado um Espectrofotômetro de UV-VIS (SHIMADZU, modelo UV MINI 1240), ajustado para varreduras contínuas de espectro e para determinação da absorção em 520 nm. A cinética da reação foi monitorada a partir de varreduras de absorbância em função do tempo de reação. A partir deste

procedimento foi definido o tempo para o qual a absorvância do produto formado foi máxima (A_{max}). Este tempo foi denominado de tempo máximo de reação.

5.4 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA COLORIMÉTRICA QUE EMPREGA ANILINA

Para validar a metodologia colorimétrica à base de anilina foram preparadas, primeiramente, soluções padrão de 2-FAL em OMI novo (tipo naftênico), ou seja, ao OMI novo foram adicionadas quantidades conhecidas de um padrão de 2-FAL (concentrações da ordem de 1 – 10 mg/L). Estas soluções padrão foram analisadas pelas duas metodologias: cromatográfica e colorimétrica. A partir dessas análises foi possível avaliar a resposta comparativa dessas metodologias e construir curvas padrão. Na seqüência, amostras reais foram ensaiadas pelos dois métodos para validar a metodologia colorimétrica.

5.5 ENVELHECIMENTO ACELERADO DE OMI NOVO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE PAPEL KRAFT ISOLANTE

Foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado em estufa, à temperatura de 120 °C, de amostras de OMI novo (tipo parafínico) na ausência e na presença de papel Kraft isolante. O papel Kraft utilizado neste trabalho, da marca Weidmann, termoestabilizado, 15 mm de largura, tipo liso, disposto em rolos, foi gentilmente fornecido pela Weg Transformadores. Em todos os ensaios foram utilizados 100 mL de óleo e 2,7 g de papel. As amostras (OMI e papel/OMI) foram colocadas em frascos de vidro tipo Erlenmeyer com capacidade para 250 mL. Em intervalos de tempo de 3 dias, as amostras foram retiradas da estufa e devidamente caracterizadas através de ensaios de tensão interfacial segundo a norma ASTM D 971-91 (ASTM, 1991), da determinação de compostos furânicos pelos métodos colorimétrico (LEVY; BERG; NACHVALGER, 1993) e cromatográfico (ASTM, 1995) e, no caso do papel, da determinação do grau de polimerização (GP) (IEC, 1974).

Também foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado em escala laboratorial com elevação da temperatura. Os sistemas papel/OMI foram separados em quatro grupos. O primeiro grupo foi submetido à temperatura de 90 °C; o segundo a 100 °C e o terceiro a 110 °C, todos por um período de 21 dias. O outro grupo de amostras foi submetido ao envelhecimento com elevação contínua de temperatura, iniciando em 90 °C nos primeiros 21 dias, depois passando a 100 °C nos próximos 21 dias e por último sendo submetido à temperatura de 110 °C por mais 21 dias.

5.6 DETERMINAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL NAS AMOSTRAS DE OMI

As análises de tensão interfacial nas amostras de OMI foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 971-91 (ASTM, 1991). Nestes ensaios foi utilizado um tensiômetro digital, marca Krüss, modelo K10ST. Os volumes de água e de óleo utilizados para realização do ensaio foram de 20 mL para cada componente.

5.7 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (GP) PARA O PAPEL KRAFT ISOLANTE

O grau de polimerização (GP) para o papel Kraft isolante antes e após o envelhecimento em estufa foi determinado pelo método viscosimétrico baseado na norma IEC 450 (IEC, 1974). Utilizou-se um viscosímetro capilar imerso em um banho de água termostaticado a $20 \pm 0,1$ °C e solução de etilenodiamina cúprica (concentração de etilenodiamina = 2 mol/L, concentração de cobre = 1 mol/L) como solvente. As amostras de papel Kraft foram retiradas de um rolo novo, coletadas no início, meio e no final do rolo. Comparativamente, foi utilizada a cromatografia de permeação em gel (CPG) para determinar o GP destas amostras. Essas análises foram realizadas no Departamento de Química da UFPR, sob a coordenação do professor Luiz Pereira Ramos em sistema Shimadzu LC10AD, provido de um detector de rede de fotodiodos SDP-M10A-VP, ajustado no comprimento de onda de 240 nm, As análises foram realizadas a 45 °C tendo tetrahidrofurano (THF) como fase móvel, a uma vazão de 1,0 mL/min.

Para determinação do GP nas amostras de papel envelhecido em OMI, a 120 °C, pelo método viscosimétrico, foi necessário, primeiramente, remover completamente o óleo do papel. Para tanto foi utilizado um extrator por solvente acelerado, marca Dionex, modelo ASE 200. As extrações foram realizadas com clorofórmio, a temperatura de 100 °C em dois ciclos de 10 minutos, sob pressão de nitrogênio de 2000 psi.

5.8 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO REALIZADOS NO PAPEL ANTES E APÓS O ENVELHECIMENTO EM LABORATÓRIO

Foram realizados ensaios mecânicos de tração para determinar a força máxima necessária para o rompimento de amostras de papel Kraft antes e após os ensaios de envelhecimento com OMI em laboratório. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio mecânico INSTRON 4467, à velocidade de 20 mm/min, utilizando-se uma célula de carga de 100 N.

5.9 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS – TGA

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) para avaliar a estabilidade térmica do papel antes e após o ensaio de envelhecimento. As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico (TGA), marca Netzsch, modelo TG 209, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, operando sob atmosfera inerte até 550 °C e atmosfera oxidativa de 550 a 800 °C. Como suporte de amostra foram utilizados cadinhos de alumina.

5.10 DESENVOLVIMENTO DE NOVA METODOLOGIA COLORIMÉTRICA PARA DOSAGEM DE COMPOSTOS FURÂNICOS

O novo método colorimétrico desenvolvido neste trabalho foi baseado no método desenvolvido por WINKLER (1955) para dosagem de compostos furânicos em mel. Consiste na formação de um composto colorido obtido a partir da reação de compostos furânicos (2-FAL, 5-HMF e 5-MF) com ácido barbitúrico (Fluka) e *p*-toluidina (Vetec) dissolvidos em ácido acético (Merck) e tolueno (Merck). As reações

foram realizadas a 23 °C. O produto formado foi analisado e quantificado por espectrometria na região do UV-VIS, utilizando-se um espectrofotômetro de UV-VIS, marca SHIMADZU, modelo UV MINI 1240, ajustado para varreduras contínuas de espectro. A cinética da reação foi monitorada pelas varreduras de absorbância em função do tempo de reação. A partir deste procedimento foi definido o tempo para o qual a absorbância do produto formado foi máxima (A_{max}). Este tempo foi denominado de tempo máximo de reação.

5.11 VALIDAÇÃO DA NOVA METODOLOGIA COLORIMÉTRICA DESENVOLVIDA

Para validar a nova metodologia colorimétrica desenvolvida foram preparadas, primeiramente, soluções padrão de 2-FAL em OMI novo (tipo parafínico). Ou seja, ao OMI novo foram adicionadas quantidades conhecidas de 2-FAL (concentrações da ordem de 1 – 10 mg/L). Estas soluções padrão foram analisadas pelas três metodologias: cromatográfica; colorimétrica tradicional (anilina) e nova. A partir dessas análises foi possível avaliar a resposta do novo método colorimétrico desenvolvido e construir uma curva padrão. A curva padrão foi utilizada para validar a metodologia desenvolvida pela análise de soluções padrão e de amostras reais (OMIs em serviço).

5.12 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Foram realizadas análises espectroscópicas na região do infravermelho para avaliar o estado de oxidação do OMI envelhecido em escala laboratorial antes e após o tratamento de regeneração com atapulgita. As análises foram realizadas em um espectrômetro operando na região de infravermelho, com transformada de Fourier (FTIR), marca Bomem, modelo MB100, com resolução de 4 cm^{-1} , operando sob condições ambientes. Como suporte de amostra foram utilizadas janelas de brometo de potássio (KBr).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O GP do papel Kraft utilizado pelo setor elétrico é, normalmente, determinado pela metodologia viscosimétrica. Para avaliar a resposta do método, amostras de papel Kraft novas, foram analisadas por viscosimetria e por cromatografia de permeação em gel (CPG). As amostras de papel Kraft foram coletadas no início, meio e final do rolo, para avaliar possíveis diferenças entre os valores de GP em áreas mais ou menos expostas aos efeitos de umidade, luz e temperatura, quando estocadas. Na Tabela 1, estão mostrados os resultados do GP (viscosimétrico) obtidos para o papel Kraft, comparativamente aos resultados de GP obtidos por CPG. Os resultados obtidos apresentaram uma pequena diferença, para amostras de um mesmo rolo de papel Kraft novo, o que deve-se a heterogeneidade do papel e, também, aos desvios dos métodos adotados. Porém, para aplicações no setor elétrico essas diferenças são toleráveis no caso de papel Kraft novo.

Também, foram realizados ensaios de GP em amostras de celulose padrão, para avaliar o desvio padrão do método viscosimétrico, os quais estão dispostos na Tabela 1. As amostras de celulose padrão foram recebidas na forma de placas e a coleta foi realizada aleatoriamente.

TABELA 1 - DETERMINAÇÃO DO GP PELOS MÉTODOS VISCOSIMÉTRICO E CROMATOGRÁFICO (CPG), PARA AMOSTRAS NOVAS DE PAPEL KRAFT ISOLANTE E CELULOSE PADRÃO

	GP - Papel Kraft isolante (1)		GP - Celulose padrão	
	Viscosimetria	CPG	Viscosimetria	CPG
Início (2)	1148	1305	768	639
Meio (2)	1120	1538	729	741
Final (2)	1156	1439	713	---
Valor médio	1141	1427	737	690

(1) Papel Kraft isolante recebido na forma de rolo.

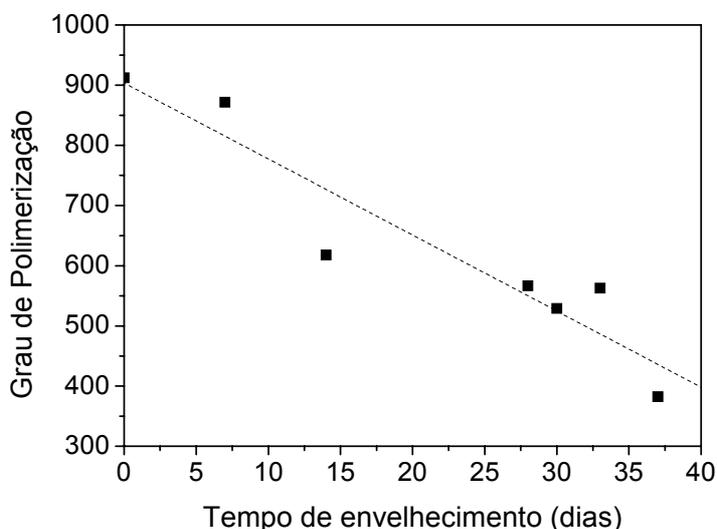
(2) Correspondente ao início, meio e final do rolo de Papel Kraft isolante.

Para avaliar o efeito do envelhecimento sobre o GP foram determinados os GPs para o papel Kraft envelhecido em OMI, a 120 °C. Os resultados obtidos mostram uma diminuição linear do GP com o aumento do tempo de envelhecimento (Figura 6).

A queda nos valores de GP com o envelhecimento térmico indica a cisão das cadeias de celulose durante a degradação. Esta cisão pode ocorrer tanto por transglicolização ou por hidrólise sendo difícil distinguir a contribuição de cada um desses processos na degradação celulósica (SCHEIRS et al., 1998a). Todavia, a cisão ou quebra hidrolítica ocorre, preferencialmente, quando o papel apresenta uma alta quantidade relativa de água absorvida e quando ocorre a formação de água via efeito térmico, devido a reações de eliminação envolvendo grupos OH da própria celulose (SCHEIRS et al., 1998a).

Os resultados obtidos (Figura 6) evidenciam o envelhecimento natural do papel Kraft em transformadores, durante a operação. Porém, de acordo com as condições técnicas operacionais do transformador (falhas térmicas, sobretensões, etc.) este processo degradativo pode ou não ser acelerado.

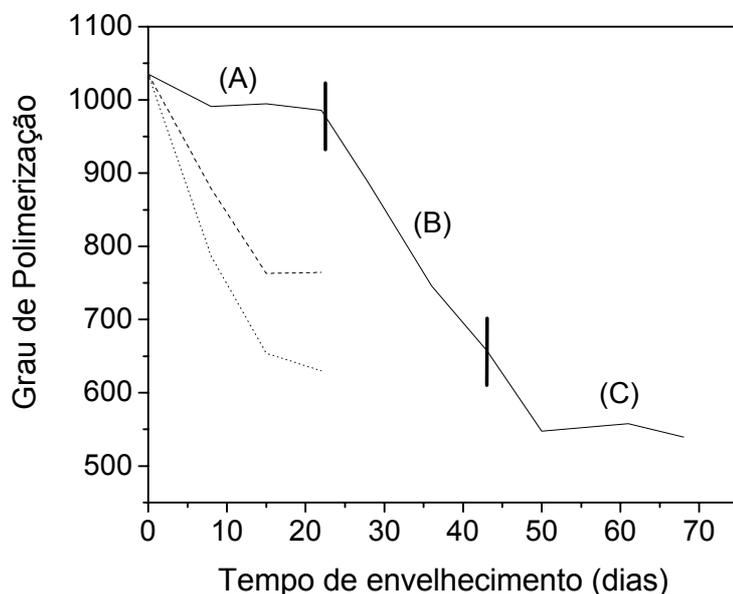
FIGURA 6 - VALORES DE GP PARA O PAPEL KRAFT ENVELHECIDO EM OMI EM ESTUFA, A 120 °C



Também foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado em escala laboratorial com elevação da temperatura. Os resultados deste envelhecimento estão dispostos na Figura 7 e indicam uma maior deterioração do papel em temperaturas e taxas de aquecimento mais elevadas. A partir de ensaios desta natureza, BIGGER, SCHEIRS e CAMINO (1998) desenvolveram modelos cinéticos não-isotérmicos que foram aplicados em envelhecimentos realizados em escala

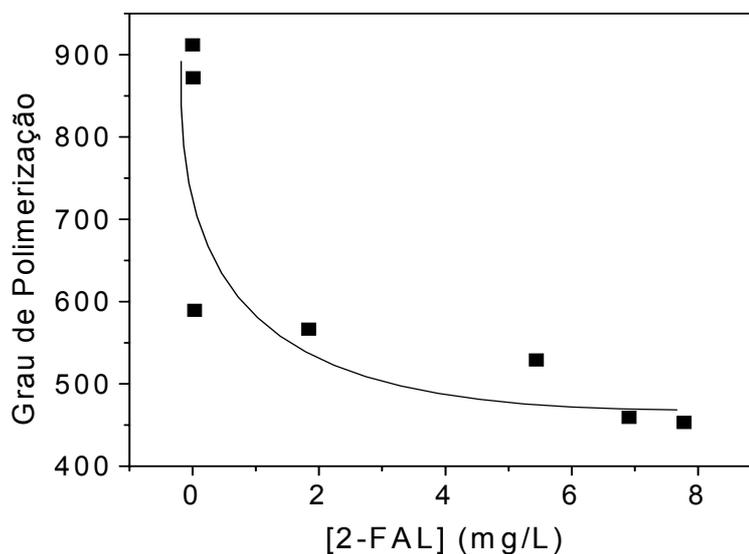
laboratorial. Os resultados obtidos por estes autores mostraram que um modelo cinético não-isotérmico pode ser utilizado para estimar o tempo restante de vida do isolamento celulósico do transformador a partir de ensaios com períodos de execução relativamente curtos (aproximadamente 300 horas). Comparativamente, os modelos cinéticos isotérmicos são limitados devido ao longo tempo requerido para envelhecer as amostras (> 10.000 horas em muitos casos) para que dados confiáveis possam ser obtidos, especialmente se a temperatura de envelhecimento for baixa (80 °C, por exemplo).

FIGURA 7 - ENVELHECIMENTO DO PAPEL KRAFT, EM OMI, EM ESCALA LABORATORIAL, A TEMPERATURA CONSTANTE DE (----) 100 °C E (.....) 110 °C E COM RAMPA DE TEMPERATURA, INICIANDO EM (A) 90 °C PARA O PRIMEIRO GRUPO, PASSANDO A (B) 100 °C NO SEGUNDO GRUPO E FINALIZANDO EM (C) 110 °C NO TERCEIRO GRUPO



Para avaliar a relação existente entre o aparecimento de 2-FAL pelo método cromatográfico e a diminuição do GP (viscosimétrico), foi determinado o GP para as amostras de papel envelhecidas em OMI. Na Figura 8 está mostrada a correlação entre estes resultados.

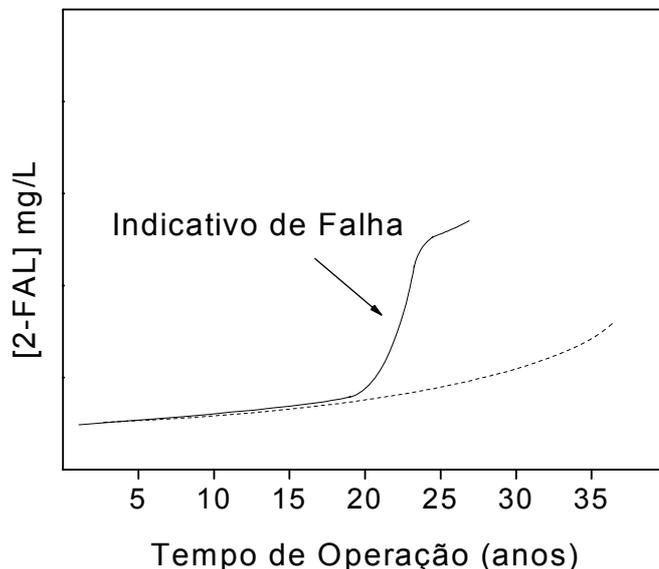
FIGURA 8 - CORRELAÇÃO ENTRE GP E CONCENTRAÇÃO DE 2-FAL OBTIDA PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA O SISTEMA OMI/PAPEL KRAFT ISOLANTE ENVELHECIDO EM ESTUFA, A 120 °C



É possível observar uma relação exponencial entre a diminuição do GP e o aumento da concentração de 2-FAL. No entanto, a diminuição do GP é muito mais significativa comparativamente ao aparecimento de 2-FAL no óleo. Resultados semelhantes foram obtidos por HILL et al. (1996). A relação obtida para GP e 2-FAL é válida para o papel utilizado neste trabalho, pois para papéis de diferentes origens e espessuras, submetidos aos tratamentos para termoestabilização e com teores de umidade também diferentes, outras relações podem ser obtidas.

Além disso, para óleos em serviço esta relação também deve ser diferente, pois as condições operacionais do transformador podem acelerar ou retardar o processo degradativo. Dessa forma, os valores absolutos de 2-FAL não podem ser usados isoladamente para diagnosticar problemas operacionais do equipamento, como por exemplo, pontos quentes e sobre-aquecimento. Já o monitoramento contínuo desse parâmetro pode ser utilizado para esta finalidade. Dados hipotéticos ilustrando este monitoramento contínuo estão apresentados na Figura 9. Desvios abruptos nos resultados de 2-FAL podem ser usados para indicar falhas operacionais nos equipamentos (Figura 9).

FIGURA 9 - MODELO ILUSTRATIVO DE CURVAS DE EVOLUÇÃO DE 2-FAL EM OMI DE UM TRANSFORMADOR OPERANDO (----) SOB CONDIÇÕES NORMAIS E (—) APÓS FALHA OPERACIONAL



Foram realizados ensaios de resistência à tração nas amostras de papel Kraft submetidas ao envelhecimento em OMI, em escala laboratorial, à temperatura constante de 120 °C. Os resultados obtidos mostraram uma diminuição considerável (50%) na resistência do papel após 35 dias de envelhecimento (Figura 10). A força máxima necessária para romper o papel também foi correlacionada com o teor de 2-FAL no OMI (Figura 11) e com o GP das amostras envelhecidas (Figura 12).

FIGURA 10 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NAS AMOSTRAS DE PAPEL KRAFT ENVELHECIDAS EM OMI, EM ESCALA LABORATORIAL, A 120 °C

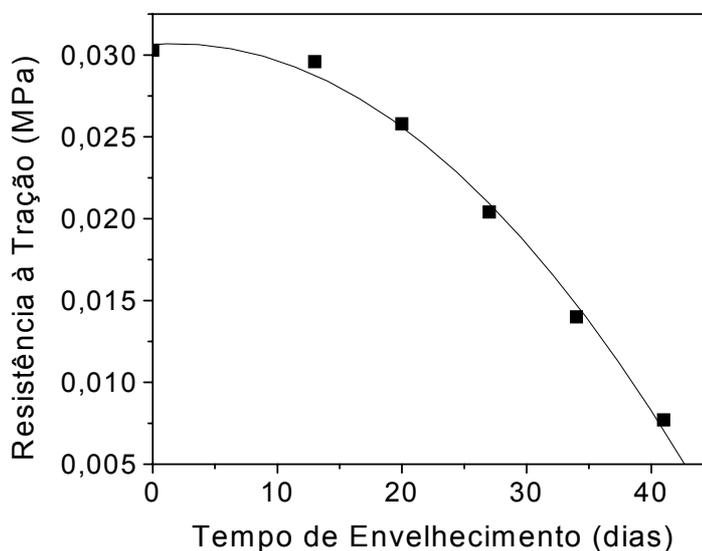


FIGURA 11 - CORRELAÇÃO ENTRE A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NAS AMOSTRAS DE PAPEL KRAFT ENVELHECIDAS EM OMI E O TEOR DE COMPOSTOS FURÂNICOS DETECTADOS NO OMI POR CROMATOGRAFIA (CLAE)

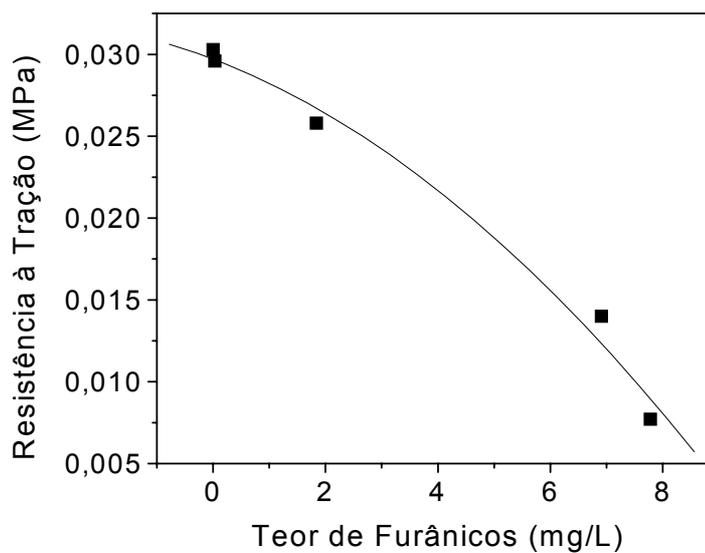
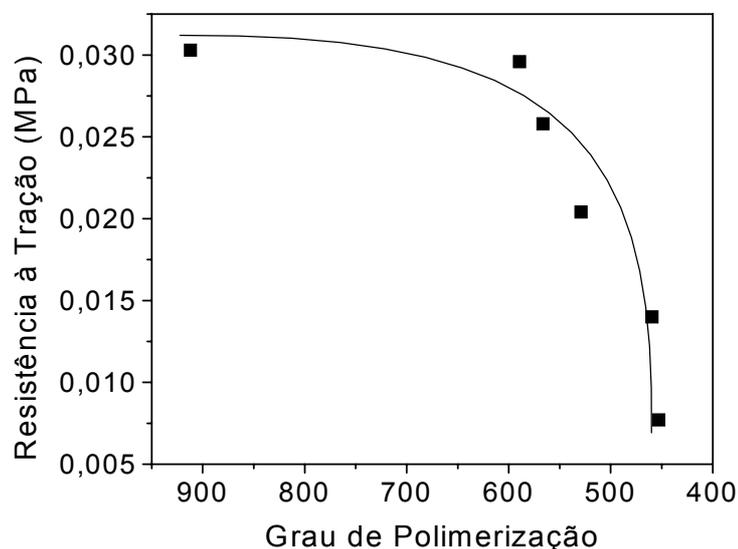


FIGURA 12 - CORRELAÇÃO ENTRE A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E O GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PAPEL KRAFT SUBMETIDAS AO ENVELHECIMENTO EM LABORATÓRIO



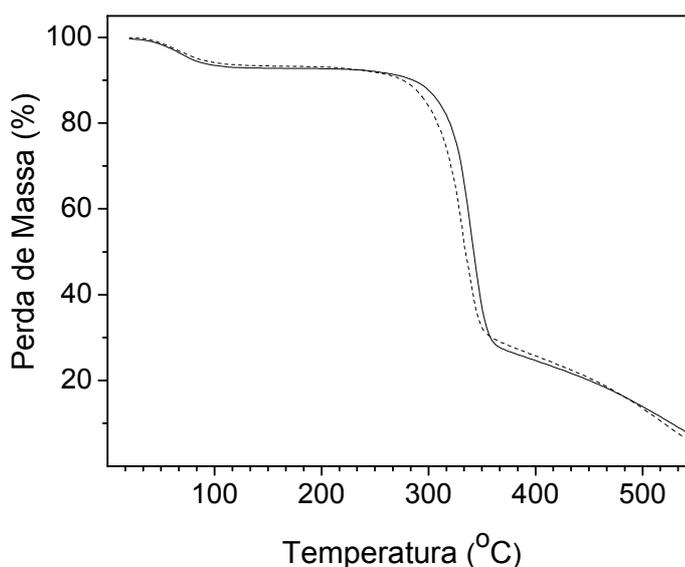
Os ensaios mecânicos comprovaram que o GP é o ensaio que informa de maneira mais eficiente sobre as reais condições de envelhecimento do papel Kraft isolante, corroborando com os resultados obtidos por PABLO e PAHLAVANPOUR (1997).

É aceito pela literatura que a condição do papel isolante nos transformadores é o fator determinante da vida desses equipamentos e que 50% da perda mecânica desse polímero é, normalmente, aceito como condição limite para uso (EMSLEY; STEVENS, 1994). Nas condições utilizadas neste trabalho, a diminuição de 50% na resistência do papel ao rompimento foi atingida após 33 dias de envelhecimento, e equivale a um valor de GP aproximado de 475 (Figura 12). Porém, em campo, como a amostragem do papel é realizada em algumas partes do transformador, corre-se o risco de amostrar a parte do papel que não sofreu degradação pontual. Isto reforça a idéia do uso de uma metodologia indireta, como a dosagem de compostos furânicos no OMI, para avaliação eficiente do estado do isolamento sólido.

Também foram realizados ensaios termogravimétricos (TGA) em uma amostra de papel Kraft novo e envelhecido durante 35 dias. Os resultados estão dispostos na Figura 13. Os GPs para estas amostras são bem distintos, 1050 e 367 respectivamente, indicando cisão das ligações glucosídicas do biopolímero após o

envelhecimento. Entretanto, os resultados para os ensaios termogravimétricos mostraram apenas uma pequena diferença nas temperaturas onde a velocidade da degradação é máxima. Por exemplo, a amostra de papel Kraft nova apresentou velocidade de degradação máxima à temperatura de 321,0 °C, enquanto que a amostra com 35 dias de envelhecimento apresentou velocidade de degradação máxima à temperatura de 310,3 °C. Isto indica que o ensaio termogravimétrico não é uma técnica adequada para inferir sobre o estado do isolamento celulósico em transformadores de potência.

FIGURA 13 - CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS PARA AMOSTRAS DE PAPEL KRAFT (—) NOVO E (---) APÓS ENVELHECIMENTO DURANTE 35 DIAS, À TEMPERATURA DE 120 °C



Na seqüência serão apresentados os resultados obtidos para a avaliação de metodologias colorimétricas para determinação de compostos furânicos em OMI. Para validar a metodologia colorimétrica tradicional, que emprega anilina, inicialmente foram realizadas reações entre a anilina e soluções padrão dos derivados furânicos. Os resultados obtidos mostraram que a anilina forma bases de Schiff com 3 derivados furânicos, a saber, 2-FAL, 5-HMF e 5-MF, porém, para trabalhos quantitativos em OMI, apenas o produto da reação com o 2-FAL apresentou absorvidade molar satisfatória, conforme ilustrado na Figura 14. Na

Tabela 2 estão apresentados os valores para os comprimentos de onda máximos (λ_{\max}), as intensidades de absorbância máximas (A_{\max}) e os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) obtidos para os produtos originários da reação entre estes compostos furânicos e a anilina.

FIGURA 14 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA OS PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE ANILINA E (—) 2-FAL 1,95 mg/L, (---) 5-HMF 6,56 mg/L E (.....) 5-MF 5,12 mg/L

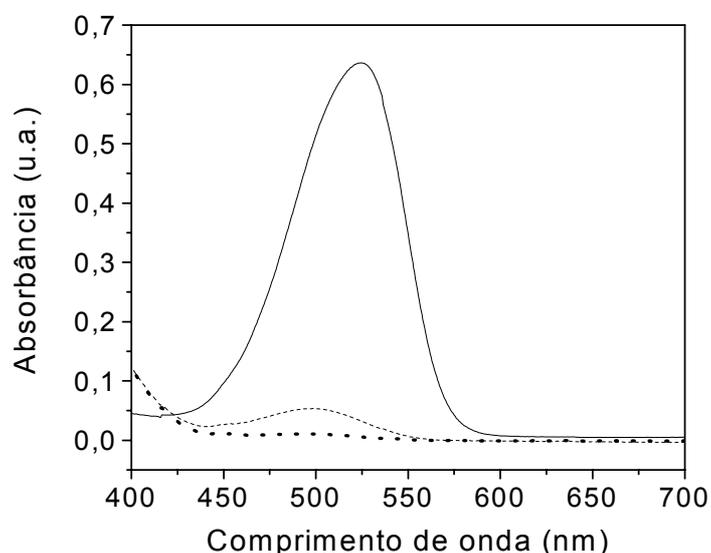


TABELA 2 - COMPRIMENTOS DE ONDA MÁXIMOS (λ_{\max}), ABSORBÂNCIAS MÁXIMAS (A_{\max}) E COEFICIENTES DE ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ) PARA OS PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE ANILINA E 2-FAL, 5-HMF E 5-MF

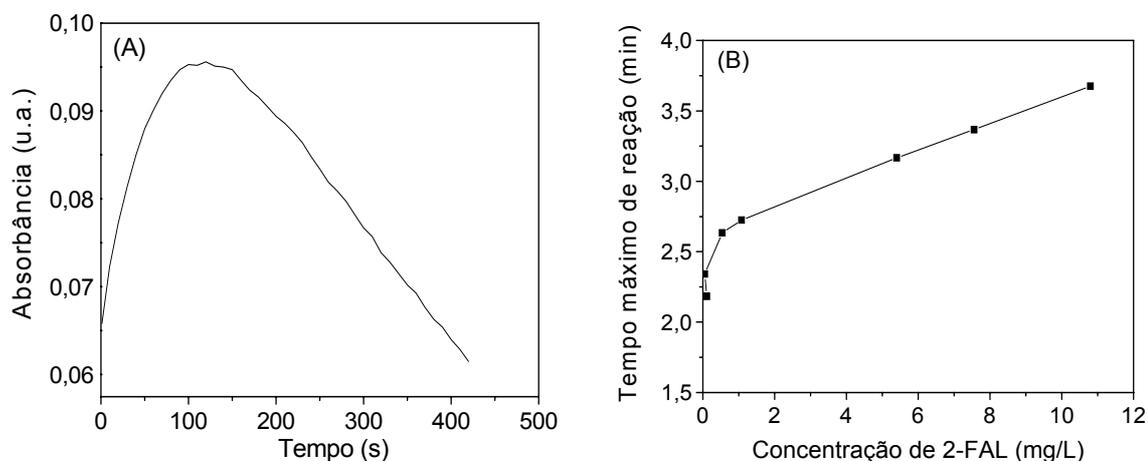
Composto Furânico (CF)	Concentração do CF (mg/L)	λ_{\max} (nm)	A_{\max} (u. a.)	ϵ (L/mol.cm)
2-FAL	1,95	524	0,6362	31320
5-HMF	6,56	498	0,0536	980
5-MF	5,12	492	0,0107	217

Foram realizados ensaios onde foi monitorada a cinética de formação do produto resultante da reação entre anilina e uma solução padrão de 2-FAL

(1,2 mg/L). Pôde-se observar a existência de um máximo de absorção em, aproximadamente, 125 segundos após a mistura dos reagentes. Neste intervalo de tempo a reação entre o 2-FAL e a anilina foi máxima. Após este máximo, a absorbância diminuiu gradativamente, conforme demonstrado na Figura 15(A).

Para avaliar se todas as soluções padrão de 2-FAL, independente da sua concentração, apresentariam tempos máximos de reação iguais, foram analisadas soluções padrão contendo diferentes concentrações deste composto furânico (Figura 15B).

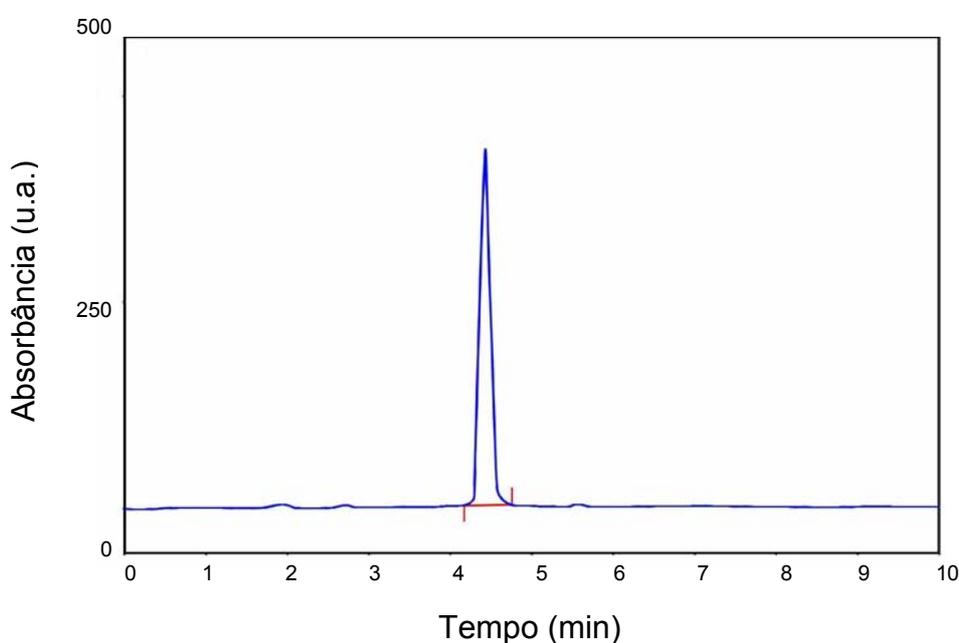
FIGURA 15 - (A) ESPECTRO DE ABSORÇÃO PARA O PRODUTO RESULTANTE DA REAÇÃO ENTRE ANILINA E UMA SOLUÇÃO PADRÃO DE 2-FAL (1,2 mg/L); (B) TEMPO MÁXIMO DE REAÇÃO PARA O PRODUTO RESULTANTE DA REAÇÃO ENTRE ANILINA E 2-FAL EM SOLUÇÕES PADRÃO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. AS ANÁLISES FORAM REALIZADAS EM $\lambda_{MAX} = 520 \text{ nm}$



Os resultados obtidos mostram que o tempo máximo de reação é dependente da concentração de 2-FAL. Dessa forma, para amostras reais (óleos em uso) não é possível definir ou fixar um tempo de leitura máximo no espectrofotômetro para registro da absorbância correspondente. O procedimento recomendado e adotado neste trabalho consiste no acompanhamento contínuo da intensidade de absorbância, registrando-se sempre o valor da absorbância máxima.

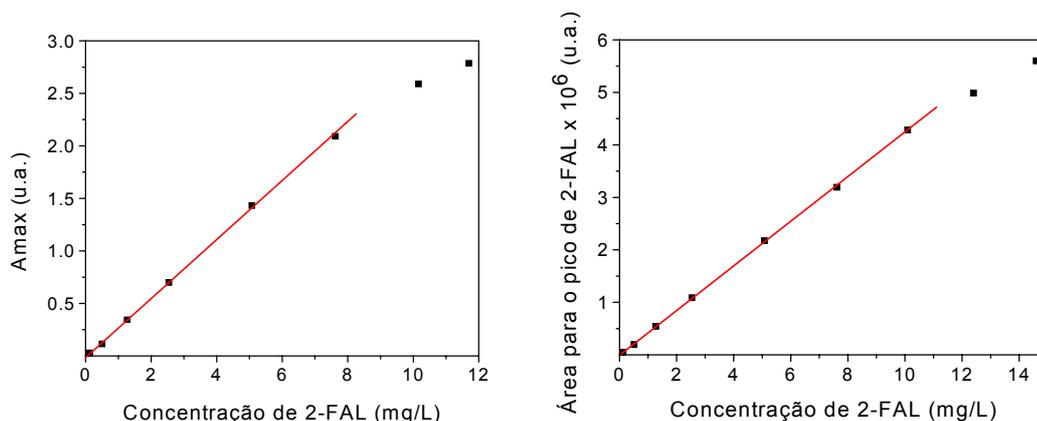
Para validação da metodologia colorimétrica que emprega anilina foram analisadas, primeiramente, soluções padrão de 2-FAL, preparadas em OMI novo, pelas técnicas colorimétrica e cromatográfica (CLAE). A faixa de concentração de 2-FAL investigada correspondeu à faixa de concentração geralmente encontrada em OMI em serviço no setor elétrico. O 2-FAL é detectado por CLAE no comprimento de onda de 276 nm, conforme ilustrado na Figura 16.

FIGURA 16 - CROMATOGRAMA DE UMA SOLUÇÃO PADRÃO CONTENDO 2-FAL ILUSTRANDO O TEMPO DE RETENÇÃO DESTES COMPOSTOS EM 276 nm



Inicialmente, foram obtidas curvas padrão para os dois métodos (Figura 17). Para o colorimétrico, a curva padrão foi obtida a partir da absorbância máxima (A_{\max}) do pico em 520 nm. A resposta do sistema foi linear até uma concentração de 2-FAL de, aproximadamente, 7,5 mg/L (Figura 17A), amostras contendo concentrações superiores a esta necessitam de diluição. Para o método cromatográfico, a curva padrão foi obtida a partir do cálculo da área do pico de eluição do 2-FAL (Figura 17B). A resposta do sistema foi linear até uma concentração de 2-FAL de, aproximadamente, 10,0 mg/L. Esta curva padrão serviu de base para a validação do método colorimétrico.

FIGURA 17 - CURVA PADRÃO OBTIDA PARA O MÉTODO (A) COLORIMÉTRICO EMPREGANDO ANILINA E (B) CROMATOGRÁFICO A PARTIR DA ANÁLISE DE SOLUÇÕES PADRÃO DE 2-FAL, PREPARADAS EM OMI NOVO



Para validar o método colorimétrico pelo cromatográfico foram determinadas as concentrações de 2-FAL em diferentes soluções padrão de 2-FAL, preparadas em OMI novo, por meio das duas metodologias, utilizando-se as curvas padrão previamente construídas (Figura 17). Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 3. A correlação entre os resultados obtidos para as duas metodologias indica a validação da metodologia colorimétrica que emprega anilina para determinação de 2-FAL em soluções padrão.

TABELA 3 - VALIDAÇÃO DO MÉTODO COLORIMÉTRICO QUE EMPREGA ANILINA PELO CROMATOGRÁFICO PARA SOLUÇÕES PADRÃO DE 2-FAL PREPARADAS EM OMI NOVO

Solução Padrão de 2-FAL	Concentração de 2-FAL (mg/L)		
	Referência (1)	Cromatografia (CLAE)	Colorimetria (anilina)
1	0,04	0,03	< 0,01
2	0,22	0,18	0,18
3	0,78	0,63	0,58
4	1,20	0,96	1,01
5	2,09	1,67	1,56
6	2,64	2,11	2,19
7	5,52	4,42	4,50

(1) Concentração da solução padrão em função da massa de 2-FAL pesada.

Posteriormente, o método colorimétrico à base de anilina foi validado a partir da análise de amostras reais (óleos em serviço) provenientes de lotes de transformadores de duas concessionárias de energia elétrica (Tabela 4). Os resultados apresentados na Tabela 4 estão dispostos em ordem crescente de valores de 2-FAL obtidos através da metodologia cromatográfica. Os resultados obtidos apresentaram boa correlação com exceção das amostras 6–9 e 11 que apresentaram resultados significativamente superiores para o método colorimétrico comparativamente ao cromatográfico. Analisando-se a tensão interfacial dessas amostras pode-se observar que para tensões entre 28 e 37 dina/cm as concentrações de 2-FAL determinadas pelas duas metodologias são semelhantes e, para as amostras contendo tensões da ordem de 12 a 21 dina/cm, as concentrações são significativamente diferentes. Estes resultados sugerem a interferência de produtos de degradação do próprio óleo no processo quantitativo de 2-FAL por colorimetria.

O ensaio de tensão interfacial é uma medida indireta da concentração de compostos polares presentes no OMI. Durante a utilização do óleo no equipamento, este passa por um processo de oxidação, formando compostos polares como aldeídos, cetonas e ácidos, os quais apresentam grande interação com a água, diminuindo assim a tensão na interface água-óleo (GRANATO; LEVY; TULIO, 2001). A degradação oxidativa inicial do OMI leva a formação de aldeídos e cetonas. Os produtos finais da degradação oxidativa são os ácidos carboxílicos (GRANATO; LEVY; TULIO, 2001). Existe na literatura uma correlação entre o índice de acidez do óleo e a tensão interfacial, mostrando que o aparecimento significativo de ácidos carboxílicos no OMI envelhecido só ocorre em tensões abaixo de 18 dina/cm (SOKOLOV, 2005). Isto mostra que, para tensões na faixa de 18 a 25 dina/cm, os subprodutos presentes no OMI são, preferencialmente, aldeídos e cetonas. Uma vez que aldeídos tendem a reagir com anilina, é aceitável que estes venham a interferir na metodologia colorimétrica de dosagem de compostos furânicos. Por outro lado, amostras de OMI com tensões abaixo de 18 dina/cm apresentam como subprodutos, além dos aldeídos e cetonas, os ácidos carboxílicos. Porém, como os ácidos carboxílicos, não reagem com a anilina, a partir das grandes discrepâncias observadas nos resultados quantitativos de 2-FAL (Tabela 4), pode-se deduzir, em

princípio, que estas amostras apresentam altas concentrações de aldeídos e/ou cetonas, os quais interferiram na etapa quantitativa.

TABELA 4 - VALIDAÇÃO DO MÉTODO COLORIMÉTRICO (ANILINA) PELO CROMATOGRÁFICO A PARTIR DA ANÁLISE DE AMOSTRAS REAIS (ÓLEOS EM SERVIÇO)

Amostra Real	Concentração de 2-FAL (mg/L)		Tensão Interfacial (dina/cm)
	Cromatografia (CLAE)	Colorimetria (anilina)	
1	0,08	0,10	37,4
2	0,08	0,10	34,4
3	0,17	0,19	31,8
4	0,37	0,39	30,4
5	0,46	0,41	28,8
6	0,59	1,82	16,4
7	0,70	1,10	19,4
8	0,79	1,48	17,8
9	0,99	1,60	20,7
10	1,17	1,00	29,5
11	1,61	3,27	12,6

Na Figura 18 são apresentados espectros de absorção comparativos para o produto da reação entre 2-FAL e anilina de uma solução padrão e de uma amostra real. Para o espectro proveniente da amostra real é possível visualizar uma banda lateral, de alta intensidade, localizada na região abaixo de 500 nm. Essa banda induz um aumento na intensidade de absorbância máxima (A_{max}) da banda localizada em 520 nm, que é a banda referente ao produto resultante da reação entre 2-FAL e anilina e, conseqüentemente, induz a um erro na determinação quantitativa do teor de 2-FAL.

Na Figura 19 são apresentados os espectros de absorção comparativos para o produto da reação entre anilina e uma amostra de OMI envelhecida em laboratório, na ausência de papel Kraft, ou seja, que não contém compostos furânicos, e para o OMI envelhecido, sem sofrer reação com anilina. Pode-se visualizar a interferência dos subprodutos de degradação do OMI, quando amostras são analisadas pelo método colorimétrico (anilina), com leitura em $\lambda_{max} = 520$ nm.

Para avaliar a extensão com que os subprodutos da degradação do próprio óleo afetam a reação com anilina, amostras de OMI novo envelhecidas em estufa na ausência de papel Kraft isolante foram analisadas pelas duas metodologias, cromatográfica e colorimétrica. Pelo método cromatográfico, conforme esperado,

não foram identificados compostos furânicos (Tabela 5), enquanto que, pelo colorimétrico resultados falsos positivos foram obtidos. Estes resultados comprovaram a interferência dos subprodutos de oxidação do óleo na reação com anilina.

FIGURA 18 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA O PRODUTO PROVENIENTE DA REAÇÃO ENTRE ANILINA E 2-FAL (----) EM UMA SOLUÇÃO PADRÃO E (—) EM UMA AMOSTRA REAL

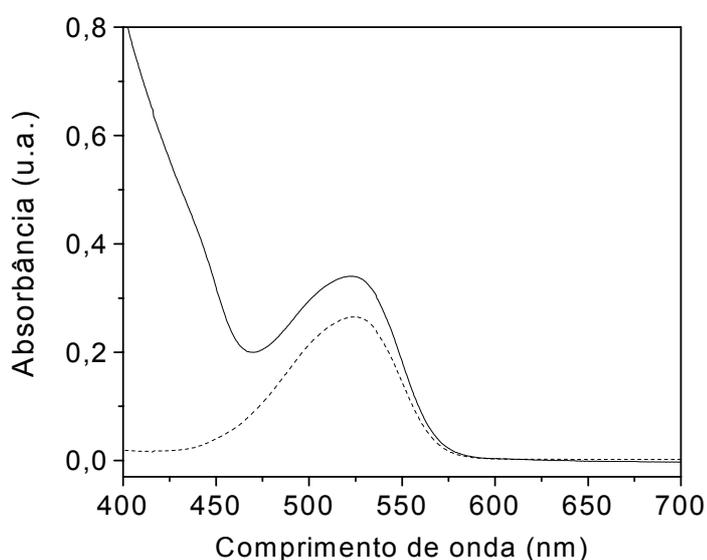
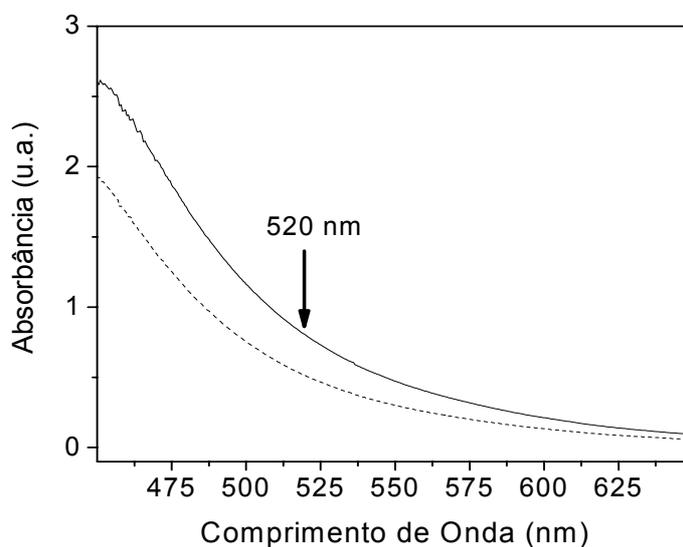


TABELA 5 - RESULTADOS FALSO-POSITIVOS PARA 2-FAL EM AMOSTRAS DE ÓLEO NOVO ENVELHECIDO NA AUSÊNCIA DE PAPEL, EM ESTUFA, A 120 °C

Tempo de envelhecimento (dias)	Concentração de 2-FAL (mg/L)	
	Cromatografia (CLAE)	Colorimetria (anilina)
0	ND	ND
7	ND	0,01
14	ND	0,03
21	ND	0,12
28	ND	0,42
30	ND	0,33
33	ND	0,50
35	ND	1,19

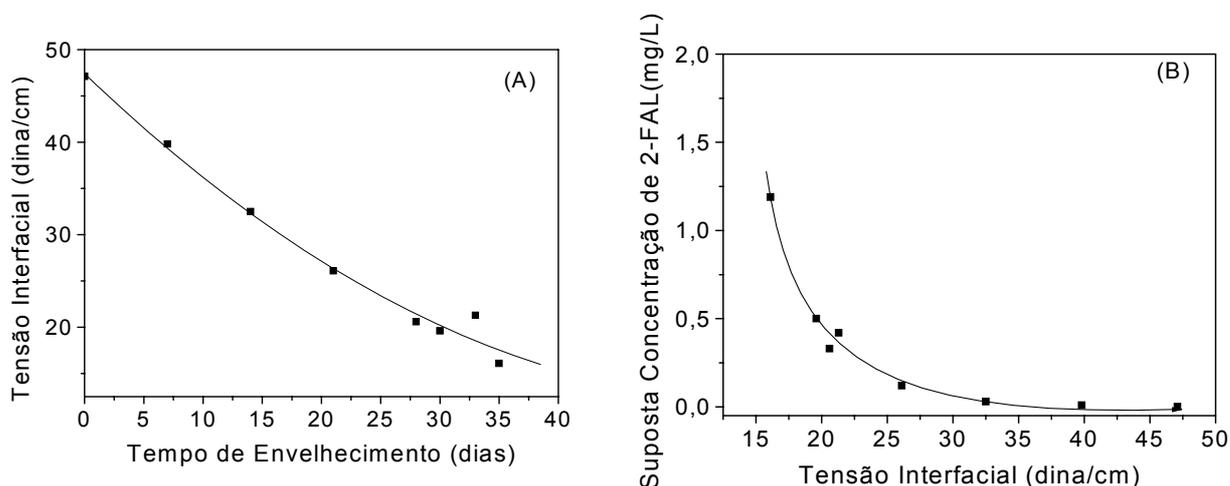
ND = não detectado até o limite de 0,01 mg/L.

FIGURA 19 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA (—) O PRODUTO DA REAÇÃO ENTRE ANILINA E OMI ENVELHECIDO NA AUSÊNCIA DE PAPEL KRAFT E PARA (----) O OMI ENVELHECIDO SEM POSTERIOR REAÇÃO COM ANILINA



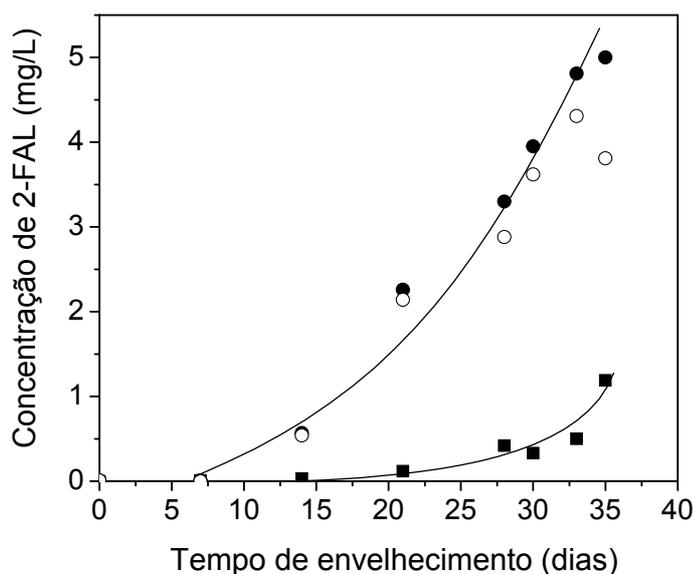
Na Figura 20, encontram-se os valores de tensão interfacial para as amostras de OMI, envelhecidas na ausência de papel. Pode ser observada uma diminuição linear na tensão com o aumento do tempo de envelhecimento (Figura 20A) e um aumento exponencial de primeira ordem na falsa concentração de 2-FAL com a diminuição da tensão (Figura 20B). Para amostras com tensões superiores a, aproximadamente, 30 dina/cm os subprodutos da degradação do OMI não interferem na reação com anilina. A partir destes dados pode-se concluir que dependendo do grau de degradação do OMI, o método colorimétrico (anilina) não é o mais adequado para a determinação do teor de 2-FAL (BATISTA et al., 2003). Para o sistema avaliado, o efeito do envelhecimento do OMI na concentração de 2-FAL pode ser minimizado descontando-se matematicamente a contribuição dos produtos de oxidação presentes no OMI, conforme Figura 20(C), em destaque.

FIGURA 20 - (A) TENSÃO INTERFACIAL E (B) FALSA CONCENTRAÇÃO DE 2-FAL, DETERMINADA PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO (ANILINA) PARA AMOSTRAS DE OMI ENVELHECIDAS EM ESTUFA, A 120 °C, NA AUSÊNCIA DE PAPEL KRAFT ISOLANTE.



Na Figura 21 estão mostrados os resultados comparativos de 2-FAL, determinados pelo método colorimétrico (anilina), para amostras de óleo novo envelhecidas na ausência e presença de papel. Em ambos os sistemas o teor de 2-FAL aumenta exponencialmente com o tempo de envelhecimento. Considerando que a oxidação da matriz oleosa ocorre na mesma extensão para os dois sistemas é possível determinar os reais teores de 2-FAL para o sistema papel/OMI adotado neste trabalho, descontando-se a contribuição dos subprodutos de degradação do OMI.

FIGURA 21 - RESULTADOS DE 2-FAL A PARTIR DO MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA AS AMOSTRAS DE (■) OMI E (●) OMI/PAPEL KRAFT ENVELHECIDOS EM ESTUFA, A 120 °C E (○) OMI/PAPEL KRAFT DESCONTANDO-SE, MATEMATICAMENTE, A CONTRIBUIÇÃO DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO DO OMI



Em suma, os resultados apresentados nesta fase do trabalho mostraram que o método colorimétrico que emprega anilina pode fornecer resultados falso positivos para o ensaio de determinação do teor de 2-FAL em amostras de óleos muito degradados, principalmente, devido à interferência dos produtos de oxidação do próprio OMI que apresentam uma banda intensa abaixo de 520 nm.

Para eliminar ou minimizar esse problema, foram testados novos reagentes ou mistura de reagentes com potencial capacidade de formar uma base de Schiff cromófora com absorção deslocada para maiores comprimentos de onda (deslocamento batocrômico).

Este novo reagente deveria, comparativamente à anilina, possuir custo igual ou inferior, visto que o ensaio colorimétrico só é uma opção por ser barato e simples, e, também, apresentar boa intensidade de absorbância para manter a sensibilidade do método. Dentre os reagentes pesquisados, aqueles que não reagiram com 2-FAL ou apresentaram absorção não detectada na faixa entre 400 e 700 nm, foram:

1-amino-4-nitronafteno, α -naftilamina, *p*-nitroanilina, 2-4-di-nitro-fenil-hidrazina e ácido barbitúrico.

Dentre os reagentes pesquisados os que reagiram com 2-FAL estão mostrados na Tabela 6, juntamente com os respectivos máximos de absorção (λ_{\max} e A_{\max}).

TABELA 6 - REAGENTES PESQUISADOS QUE APRESENTARAM ABSORTIVIDADE DETECTÁVEL NO ESPECTROFOTÔMETRO DE UV-VIS, APÓS REAÇÃO COM 2-FAL, EM ÁCIDO ACÉTICO E TOLUENO

Reagente(s) alternativo(s) à anilina	λ_{\max} (nm)	A_{\max} (1)	ϵ (L/mol.cm)
<i>p</i> -toluidina	530	0,976	93695
benzidina	550	0,144	13824
anilina + ácido barbitúrico	590	0,133	12768
<i>p</i> -toluidina + ácido barbitúrico	592	0,312	29952
benzidina + ácido barbitúrico	620	0,036	3456

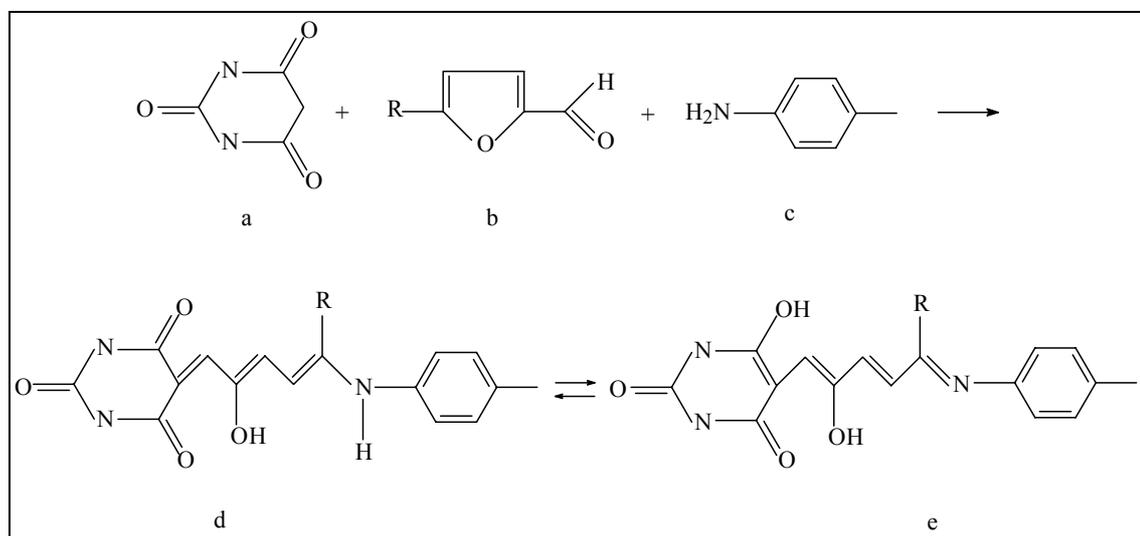
(1) Referente ao(s) produto(s) de reação com padrão de 2-FAL (1,00 mg/L).

Todos os reagentes que apresentaram reação com 2-FAL apresentaram deslocamento batocrômico nos comprimentos máximos de absorção (λ_{\max}), comparativamente à anilina (Tabela 6). Dentre estes reagentes, o que apresentou a mais alta intensidade de absorbância (A_{\max}) foi a *p*-toluidina, porém o deslocamento batocrômico observado foi apenas de 10 nm comparativamente ao comprimento máximo de absorção com anilina (520 nm). A benzidina apresentou um deslocamento batocrômico relativamente maior, mas por outro lado apresentou a menor intensidade de absorbância. As misturas (anilina + ácido barbitúrico) e (benzidina + ácido barbitúrico) apresentaram deslocamentos batocrômicos da ordem de 70 e 100 nm, respectivamente, porém apresentaram intensidades de absorbância baixas, comparativamente à anilina. A melhor relação intensidade de absorbância/deslocamento batocrômico foi obtida para a mistura (ácido barbitúrico + *p*-toluidina). Este sistema apresentou um deslocamento batocrômico de 72 nm acima do λ_{\max} atingido com anilina e uma absortividade molar semelhante à da anilina.

A nova metodologia colorimétrica utilizada neste trabalho para a dosagem de 2-FAL foi baseada na análise espectrofotométrica do produto colorido resultante da

reação entre 2-FAL, extraído do OMI, com a mistura de ácido barbitúrico e *p*-toluidina, gerando produtos com coloração azul. WINKLER (1955) utilizou estes mesmos reagentes colorimétricos (ácido barbitúrico + *p*-toluidina) para análise de compostos furânicos em amostras de mel. DURÁN-MERÁS e LÓPEZ (1996) em seu trabalho realizaram uma modificação no método inicialmente proposto por WINKLER (1955), para análise de compostos furânicos em amostras de bebidas (licores, vinhos e conhaques, por exemplo). Como o 2-FAL é o principal produto da hidrólise das pentosanas, este composto, e também o 5-HMF, estão relacionados com processos de escurecimento de uma diversidade de alimentos e bebidas. A partir desta constatação, ambos podem ser utilizados como indicadores de temperatura e/ou do tempo de estocagem excessivos desses produtos. As estruturas químicas dos produtos oriundos da reação entre ácido barbitúrico + *p*-toluidina com 2-FAL, propostas por WINKLER (1955), estão mostradas na Figura 22.

FIGURA 22 - ESQUEMA ILUSTRANDO A REAÇÃO DO ÁCIDO BARBITÚRICO (a) E *p*-TOLUIDINA (c) COM 2-FAL (R=H) (b), GERANDO OS PRODUTOS (d) E (e) QUE APRESENTAM $\lambda_{MAX} = 592 \text{ nm}$



FONTE: WINKLER, O. Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und Kunsthonig. **Lebensmittel-Untersuchung und Forschung**, v. 102, n. 3, 1955.

Pode ser observada uma diferença considerável na coloração (Figura 23) dos produtos gerados pelo método modificado (ácido barbitúrico + *p*-toluidina) e

tradicional (anilina). Esta diferença na coloração justifica os valores de λ_{\max} obtidos no emprego da anilina ou da mistura de ácido barbitúrico e *p*-toluidina (520 e 592 nm respectivamente). A Figura 24 ilustra os espectros de absorção para os produtos resultantes das reações realizadas com o método novo e tradicional.

FIGURA 23 - COLORAÇÃO DOS PRODUTOS DA REAÇÃO ENTRE 2-FAL (SOLUÇÃO PADRÃO 1,2 mg/L) E OS REAGENTES (A) ANILINA E (B) ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA

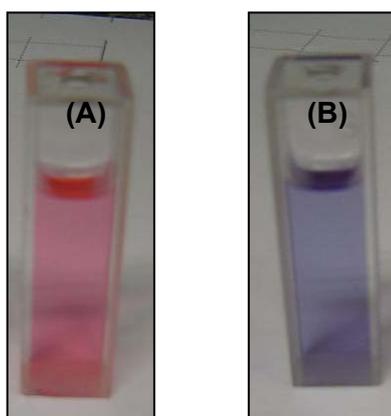
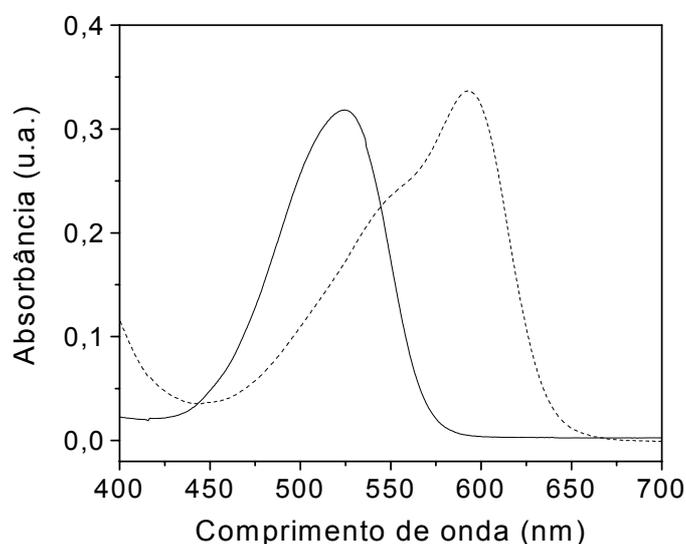


FIGURA 24 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA O PRODUTO PROVENIENTE DA REAÇÃO ENTRE 2-FAL (SOLUÇÃO PADRÃO 1,2 mg/L) E OS REAGENTES DOS MÉTODOS COLORIMÉTRICOS: (—) ANILINA E (---) ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA



Além do 2-FAL, foram realizadas reações entre a mistura de ácido barbitúrico e *p*-toluidina em soluções padrão dos demais derivados furânicos. Os resultados obtidos mostraram que a mistura de ácido barbitúrico e *p*-toluidina também forma bases de Schiff com 2 derivados furânicos a saber, 5-HMF e 5-MF (Figura 25). Isto mostra que com este método é possível quantificar, simultaneamente, estes três compostos (2-FAL, 5-HMF e 5-MF). Na Tabela 7 estão apresentados os valores para os comprimentos de onda máximos (λ_{\max}), as intensidades de absorbância máximas (A_{\max}) e os coeficientes de absorvidade molar (ϵ) obtidos para os produtos originários da reação entre estes compostos furânicos e a mistura de ácido barbitúrico e *p*-toluidina. Comparativamente ao método que emprega anilina, o método novo é sensível à detecção de um maior número de compostos furânicos em OMI.

FIGURA 25 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA OS PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE A MISTURA DE ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA E (A) 2-FAL 1,95 mg/L, (B) 5-HMF 6,56 mg/L E (C) 5-MF 5,12 mg/L

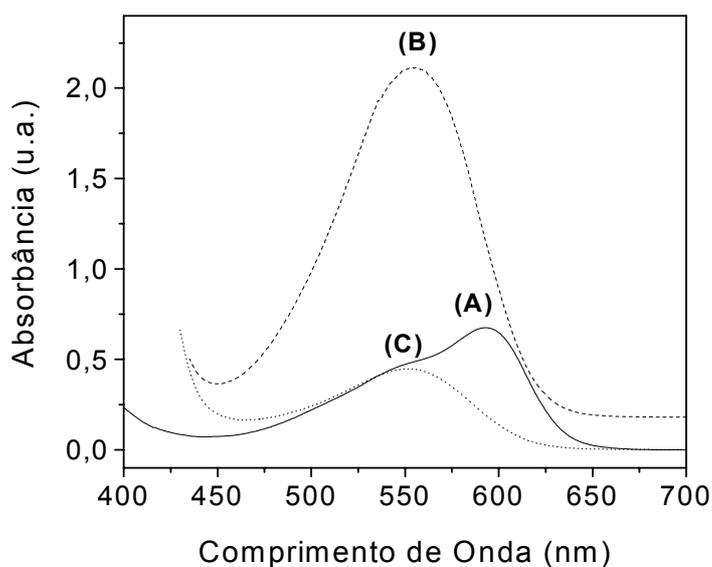
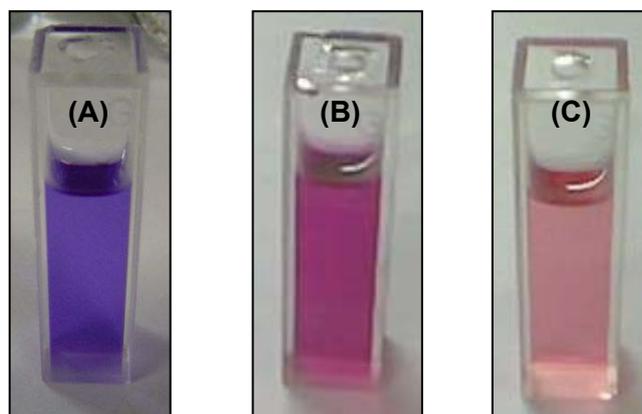


TABELA 7 - COMPRIMENTOS DE ONDA MÁXIMOS (λ_{\max}), ABSORBÂNCIAS MÁXIMAS (A_{\max}) E COEFICIENTES DE ABSORTIVIDADE MOLAR (ϵ) PARA OS PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE A MISTURA DE ÁCIDO BARBITÚRICO E *p*-TOLUIDINA COM 2-FAL, 5-HMF E 5-MF

Composto Furânico (CF)	Concentração do CF (mg/L)	λ_{\max} (nm)	A_{\max} (u. a.)	ϵ (L/mol.cm)
2-FAL	1,95	592	0,6743	33196
5-HMF	6,56	556	2,1137	38665
5-MF	5,12	552	0,4476	9077

A coloração dos produtos resultantes da reação entre a mistura de ácido barbitúrico e *p*-toluidina com 2-FAL, 5-HMF e 5-MF está demonstrada na Figura 26.

FIGURA 26 - COLORAÇÃO DOS PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE A MISTURA DE ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA E (A) 2-FAL 1,95 mg/L, (B) 5-HMF 6,56 mg/L E (C) 5-MF 5,12 mg/L

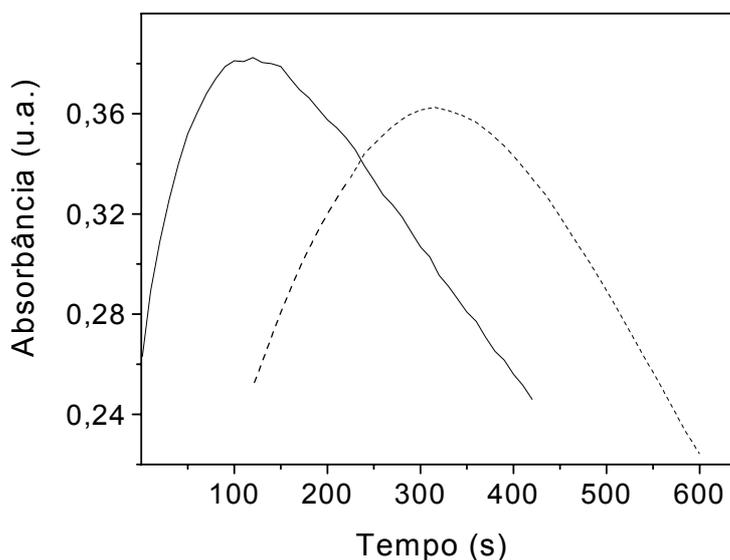


A velocidade de formação do produto da reação do 2-FAL com (ácido barbitúrico + *p*-toluidina) foi avaliada. Na Figura 27 é apresentada a cinética de absorção do composto colorido obtido pelo novo método, comparativamente, ao composto formado pelo método colorimétrico com anilina. Pode-se observar a existência de um máximo de absorção em, aproximadamente, 125 segundos para o método com anilina e, aproximadamente em 340 segundos para a nova metodologia. Neste intervalo de tempo a reação entre o 2-FAL e os reagentes é

máxima. Após este máximo a absorvância diminui gradativamente. Os resultados obtidos mostram que o método com anilina exige que as leituras das amostras no espectrofotômetro sejam realizadas rapidamente, diferentemente da nova metodologia desenvolvida, que requer um tempo cerca de três vezes maior.

Foi observado, também, que para ambas as metodologias colorimétricas (anilina e ácido barbitúrico + *p*-toluidina), o tempo máximo de reação é dependente da concentração de 2-FAL. Ou seja, para amostras reais (óleos em serviço) não é possível definir ou fixar um tempo de leitura no espectrofotômetro, após a reação, para registro da absorvância máxima do produto formado. O procedimento recomendado e adotado neste trabalho consistiu no acompanhamento contínuo da intensidade de absorvância, registrando-se sempre o valor da absorvância máxima (A_{max}).

FIGURA 27 - CINÉTICA DE ABSORÇÃO DOS PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE 2-FAL (SOLUÇÃO PADRÃO 1,2 mg/L) COM (—) ANILINA E COM (----) ÁCIDO BARBITÚRICO E *p*-TOLUIDINA



Para avaliação comparativa das respostas das duas metodologias colorimétricas (anilina e ácido barbitúrico + *p*-toluidina) foram analisadas soluções padrão de 2-FAL, preparadas em OMI novo. Inicialmente, foram obtidas curvas padrão para os dois métodos. A resposta para ambos os sistemas foi linear até uma

concentração de 2-FAL de, aproximadamente, 7,5 mg/L (Figura 28). Amostras contendo concentrações superiores a esta necessitam de diluição em ambas as metodologias utilizadas.

Posteriormente, o novo método colorimétrico foi validado pelo método cromatográfico, analisando-se padrões de 2-FAL em OMI e comparando-se as respostas obtidas para os dois métodos, conforme ilustrado na Tabela 8. Foi observada uma boa correlação entre os resultados obtidos pelos dois métodos empregados, validando o novo método para análise de soluções padrão de 2-FAL.

FIGURA 28 - CURVA PADRÃO OBTIDA A PARTIR DA ANÁLISE DO PRODUTO RESULTANTE DA REAÇÃO DE 2-FAL COM (■) ANILINA E COM (□) ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA

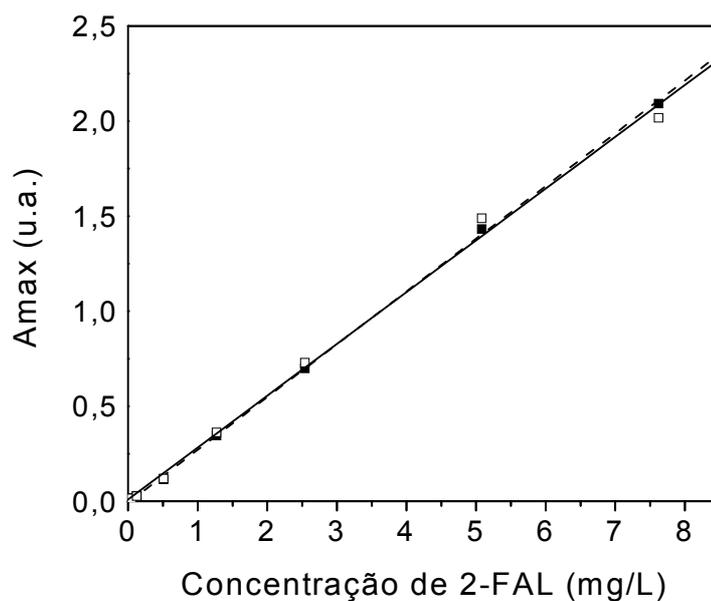


TABELA 8 - VALIDAÇÃO DO NOVO MÉTODO COLORIMÉTRICO (ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA), PELO MÉTODO CROMATOGRÁFICO (CLAE), PARA SOLUÇÕES PADRÃO DE 2-FAL EM OMI NOVO

Solução Padrão de 2-FAL	Concentração de 2-FAL (mg/L)		
	Referência (1)	Cromatografia (CLAE)	Colorimetria (Ácido barbitúrico + <i>p</i> -toluidina)
1	0,23	0,19	0,19
2	0,85	0,68	0,69
3	0,79	0,63	0,65
4	2,01	1,61	1,62
5	3,93	3,15	3,17
6	7,92	6,34	6,32

(1) Concentração da solução padrão em função da massa de 2-FAL pesada.

O novo método colorimétrico também foi validado a partir da análise de amostras reais de óleos minerais isolantes (Tabela 8) provenientes do banco de transformadores de concessionárias de energia. Os resultados colorimétricos obtidos apresentaram boa correlação com os cromatográficos com exceção das amostras 7 e 8 que apresentaram para o método colorimétrico com anilina resultados significativamente superiores. Para a amostra 8 por exemplo (Tabela 9) a diferença comparativa entre o método com anilina e o cromatográfico foi de 40% enquanto que a diferença para o novo método colorimétrico foi de apenas 5%.

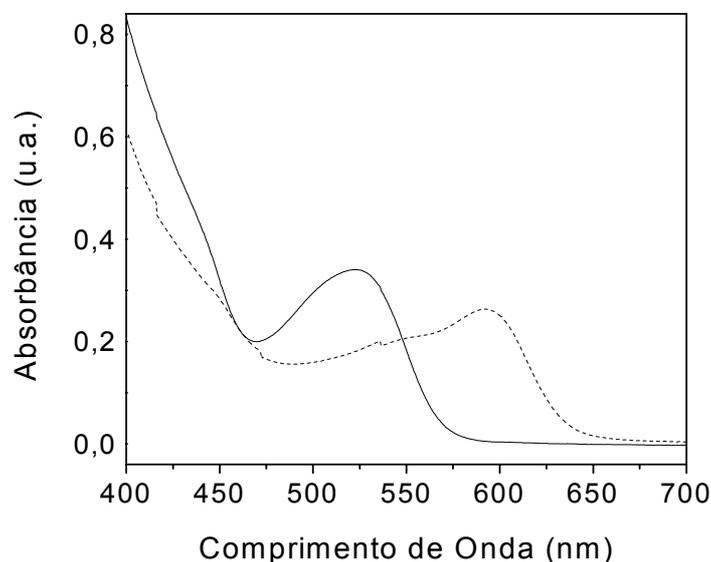
TABELA 9 - VALIDAÇÃO DO NOVO MÉTODO COLORIMÉTRICO (ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA), ATRAVÉS DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO (CLAE), PARA AMOSTRAS REAIS

Amostra Real	Concentração de 2-FAL (mg/L)			Média	Desvio Padrão	Tensão Interfacial (dina/cm)
	Cromatografia (CLAE)	Colorimetria (Anilina)	Colorimetria (Ácido barbitúrico + <i>p</i> -toluidina)			
1	0,09	0,10	0,13	0,10	0,02	37,4
2	0,09	0,12	0,12	0,11	0,02	34,4
3	0,13	0,19	0,20	0,17	0,04	31,8
4	0,47	0,39	0,44	0,43	0,04	30,4
5	0,40	0,41	0,41	0,41	0,01	28,8
6	1,00	1,05	1,15	1,07	0,08	29,0
7	0,99	1,60	0,94	1,18	0,37	20,7
8	0,79	1,48	0,93	1,07	0,36	17,8
9	0,70	1,10	0,79	0,86	0,21	19,4

Os resultados da Tabela 8 sugerem a interferência em maior extensão dos produtos de degradação do próprio óleo (amostras 7–9) no processo quantitativo de 2-FAL realizado pelo método colorimétrico com anilina. Essa interferência é consideravelmente, minimizada com o uso do novo método colorimétrico desenvolvido.

Na Figura 29 estão apresentados os espectros de absorção dos produtos resultantes da reação entre uma amostra real (OMI em serviço) e os reagentes específicos utilizados nos dois métodos (anilina e ácido barbitúrico + *p*-toluidina). Para ambos os espectros de absorção é possível visualizar a contribuição da banda lateral, localizada na região abaixo de 500 nm, através do aumento da intensidade de absorção dos produtos resultantes da reação do 2-FAL com estes reagentes.

FIGURA 29 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE OS COMPOSTOS FURÂNICOS DE UMA AMOSTRA REAL (OMI EM SERVIÇO) COM (—) ANILINA E COM (---) ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA



Normalmente, amostras de OMI muito degradadas possuem coloração escura, e, devido a isto, apresentam absorção abaixo de 500 nm, contribuindo para a interferência observada na Figura 29. Além disso, os subprodutos à base de aldeídos e cetonas provenientes da degradação do OMI reagem com anilina e com o

ácido barbitúrico + *p*-toluidina, aumentando a intensidade da absorção observada abaixo de 500 nm.

Foi observado experimentalmente que, quanto maior a degradação do óleo, mais intensa é a banda observada abaixo de 500 nm. Nesses casos a banda tem um alargamento em sua base que, dependendo do estado de envelhecimento do óleo, sobrepõe-se parcial ou totalmente ao sinal em 520 nm. No entanto, devido ao deslocamento batocrômico do comprimento de onda máximo, alcançado pelo uso dos reagentes ácido barbitúrico e *p*-toluidina ($\lambda_{\text{max}} = 592 \text{ nm}$), este efeito é, consideravelmente, minimizado. Conseqüentemente, os resultados obtidos para óleos muito degradados se aproximam mais dos resultados de 2-FAL cromatográficos (Tabela 8).

Para avaliar a extensão com que os subprodutos da degradação do próprio óleo afetam a reação com os reagentes utilizados, as amostras de OMI novo envelhecidas em estufa, a 120 °C, na ausência de papel isolante, foram analisadas pelos dois métodos colorimétricos. Resultados falso-positivos foram obtidos indicando que os subprodutos de oxidação do óleo, realmente, interferem na reação com os reagentes específicos porém em muito menor extensão no novo método desenvolvido (Tabela 10).

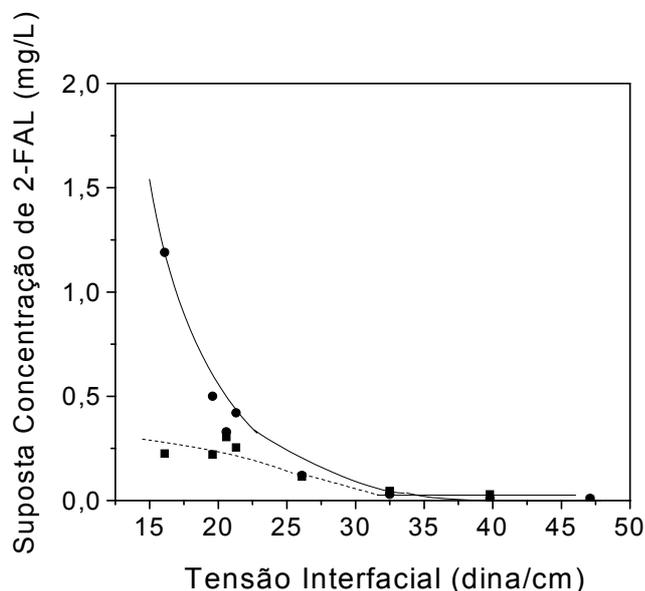
TABELA 10 - SUPOSTO TEOR DE 2-FAL NAS AMOSTRAS DE ÓLEOS ENVELHECIDOS EM ESTUFA, A 120 °C, NA AUSÊNCIA DE PAPEL KRAFT

Tempo de Envelhecimento (dias)	Concentração de 2-FAL (mg/L)	
	Colorimetria (anilina)	Colorimetria (ácido barbitúrico + <i>p</i> -toluidina)
0	<0,01	<0,01
7	0,01	0,03
14	0,03	0,04
21	0,12	0,11
28	0,42	0,25
30	0,33	0,30
33	0,50	0,22
35	1,19	0,22

Na Figura 30 encontram-se os valores falso-positivos de compostos furânicos em função da tensão interfacial para estas amostras de óleos envelhecidas na ausência de papel. Pode ser observado um aumento exponencial de primeira ordem

na suposta concentração de 2-FAL com a diminuição da tensão (Figura 30) para o método colorimétrico tradicional (anilina). Para amostras com tensões superiores a, aproximadamente, 30 dina/cm os subprodutos da degradação do óleo não interferem na reação colorimétrica para ambas as metodologias em estudo.

FIGURA 30 - SUPOSTA CONCENTRAÇÃO DE 2-FAL DETERMINADA A PARTIR DOS MÉTODOS COLORIMÉTRICOS COM (●) ANILINA E COM (■) ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA, PARA AS AMOSTRAS DE OMI ENVELHECIDOS EM ESTUFA, A 120 °C, NA AUSÊNCIA DE PAPEL KRAFT



A partir destes dados, pode-se concluir que dependendo do grau de degradação do óleo isolante usado, o método colorimétrico com anilina não é a metodologia mais adequada para determinação do teor de 2-FAL. Nestes casos o novo método desenvolvido apresenta vantagens, pois a interferência dos subprodutos na quantificação de 2-FAL é relativamente inferior.

Para confirmar a presença dos subprodutos foi realizado o ensaio de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FTIR em uma amostra de OMI em serviço. Comparativamente, foi realizada a aquisição do espectro de infravermelho após tratamento dessa mesma amostra de OMI com atapulgita, que é um produto, normalmente, empregado na regeneração do OMI. Podem ser observadas na Figura 31 as absorções referentes aos subprodutos de

degradação do OMI na região entre 1820 e 1665 cm^{-1} (compostos carbonilados). Nesta faixa de absorção estão incluídos os aldeídos e cetonas, os quais podem reagir com anilina e/ou com ácido barbitúrico + *p*-toluidina. Pode-se observar também, que o espectro da amostra de OMI tratado com atapulgita não apresentou absorção significativa na região referente a absorção de compostos carbonilados, comprovando que o tratamento com este produto é eficiente na remoção dos subprodutos de degradação do OMI. Cabe lembrar que, para óleos em serviço regenerados, a curva de acompanhamento da evolução de 2-FAL é alterada, uma vez que o processo de regeneração também remove os aldeídos furânicos, conforme resultados dispostos na Tabela 11.

FIGURA 31 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DE UMA AMOSTRA DE OMI EM SERVIÇO (—) ANTES E (---) APÓS TRATAMENTO COM ATAPULGITA, INDICANDO AS REGIÕES DE ABSORÇÃO DOS DERIVADOS FURÂNICOS

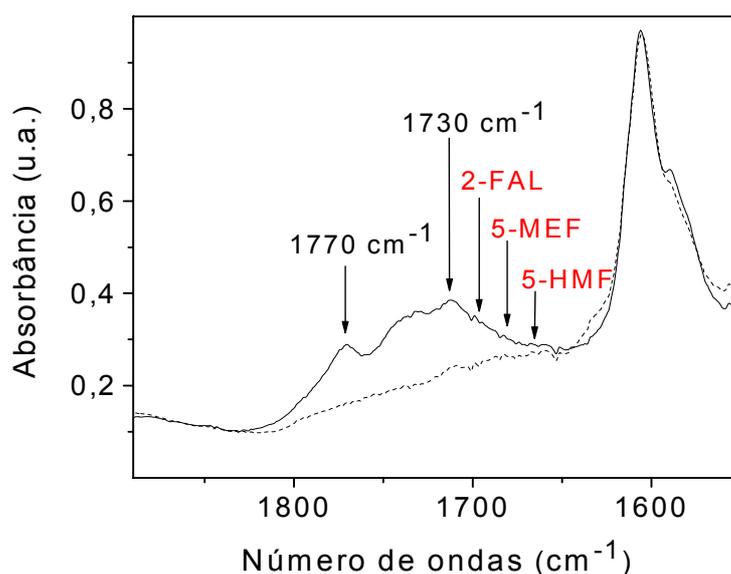


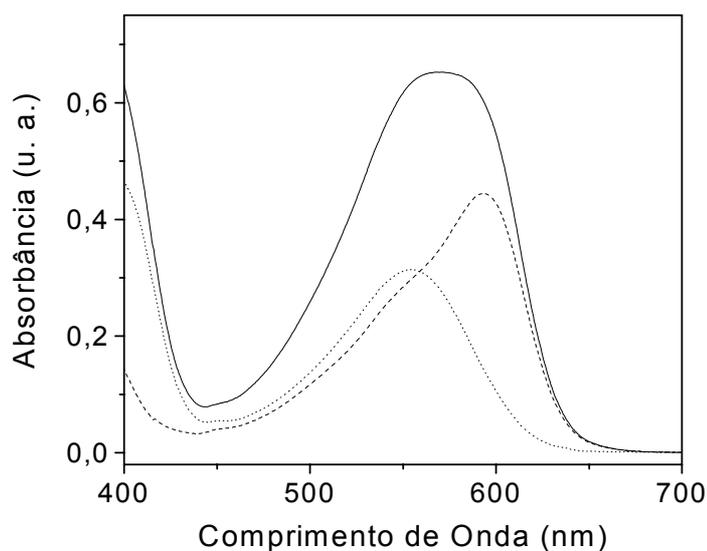
TABELA 11 - TEORES DE 2-FAL EM AMOSTRAS DE OMI EM SERVIÇO ANTES E APÓS TRATAMENTO COM ATAPULGITA

Amostra Real	Concentração de 2-FAL (mg/L)	
	Antes da Regeneração	Após Regeneração
1	2,65	0,03
2	1,10	ND

ND = não determinado

Como o 2-FAL e o 5-HMF são os compostos furânicos encontrados em maiores quantidades na maioria das amostras em serviço analisadas, foram preparadas misturas de padrões contendo estes 2 compostos, com o objetivo de quantificá-los separadamente, pelo novo método colorimétrico desenvolvido. Na Figura 32 são mostrados os espectros de absorção dos produtos resultantes da reação destes compostos com ácido barbitúrico + *p*-toluidina na forma isolada e em mistura.

FIGURA 32 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO PARA OS PRODUTOS RESULTANTES DA REAÇÃO ENTRE ÁCIDO BARBITÚRICO + *p*-TOLUIDINA COM (---) 2-FAL 1,64 mg/L, (.....) 5-HMF 1,66 mg/L E (—) MISTURA DE AMBOS



Para quantificar os componentes em separado, é necessária a aplicação de uma deconvolução matemática, sendo utilizada, neste caso, uma curva do tipo Gaussiana conforme equação (2).

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \ell \frac{-2(x-x_c)^2}{w^2} \quad (2)$$

Alguns trabalhos na literatura citam a obtenção da derivação do sinal de compostos furânicos (2-FAL e 5-HMF) em matrizes diversas (TU; XUE; MENG, 1992

e AKKAN; ÖZDEMİR; EKİZ, 2001). Utilizando-se este tipo de tratamento matemático é possível analisar e quantificar os dois principais compostos furânicos, individualmente, e, simultaneamente, em uma amostra real de OMI. A deconvolução aplicada gerou 3 curvas correspondentes aos componentes isolados, sendo uma correspondente ao produto da reação com 5-HMF e duas correspondentes ao produto da reação com 2-FAL (Figura 33).

Pode-se, também, gerar a 1ª derivada das curvas separadas, conforme trabalhos de TU, XUE e MENG (1992) e AKKAN, ÖZDEMİR e EKİZ (2001). A Figura 34 exemplifica a obtenção da 1ª derivada para as curvas obtidas a partir da deconvolução Gaussiana, realizada no espectro do produto da reação de ácido barbitúrico + *p*-toluidina com a mistura de 2-FAL e 5-HMF.

FIGURA 33 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UMA MISTURA DE PADRÕES CONTENDO (A) 2-FAL (1,64 mg/L) E 5-HMF (1,66 mg/L) E O RESULTADO DA DECONVOLUÇÃO MATEMÁTICA, USANDO CURVA GAUSSIANA, GERANDO AS CURVAS CORRESPONDENTES AOS PADRÕES DE (B) 5-HMF E (C) E (D) 2-FAL

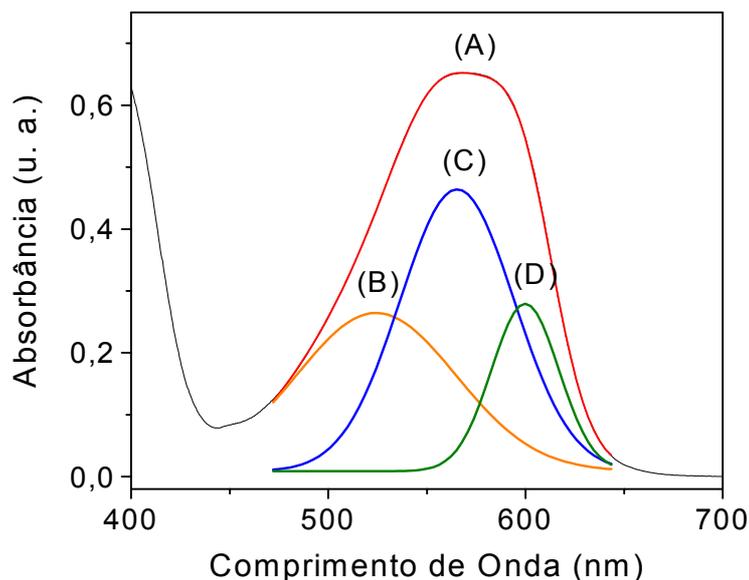
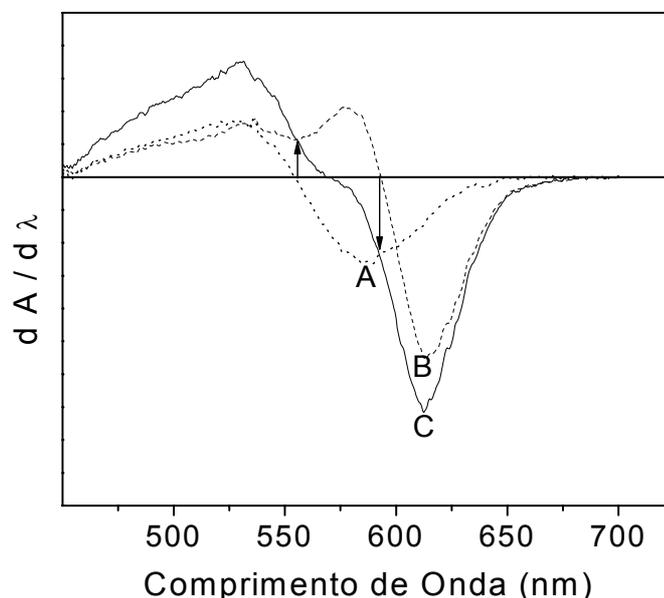


FIGURA 34 - ESPECTRO DA 1ª DERIVADA DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DO ÁCIDO BARBITÚRICO + p-TOLUIDINA COM (A) 5-HMF (1,66 mg/L), (B) 2-FAL (1,64 mg/L) E (C) MISTURA DE AMBOS



Estudos complementares podem ser realizados para verificar a aplicabilidade deste tratamento matemático para determinação conjunta de 2-FAL e 5-HMF em óleo mineral isolante, incluindo o preparo de soluções com diferentes concentrações destes compostos (soluções padrões) e o estudo de repetibilidade dos ensaios em amostras reais (OMI em serviço).

Além disso o novo método colorimétrico elimina a etapa de pré-purificação dos reagentes utilizados. A anilina utilizada no método colorimétrico tradicional deve passar por um processo de destilação para melhorar seu grau de pureza. Essa etapa apresenta alto risco ocupacional, devido aos vapores tóxicos deste reagente. A nova metodologia emprega dois reagentes que são sólidos e não necessitam de pré-purificação. Ainda, segundo a *Material Safety Data Sheets* (MSDS, 2005a e MSDS, 2005b), a anilina apresenta ORL-RAT LD50 igual a 250 mg.kg⁻¹ (quantidade de material necessária para matar 50% dos animais testados em uma única dose, neste caso os animais são ratos e a dose aplicada via oral) enquanto que a p-toluidina, que é o reagente mais tóxico do novo método, apresenta ORL-RAT LD50 igual a 656 mg.kg⁻¹ (toxicidade menor que a anilina).

7 CONCLUSÕES

Os ensaios de envelhecimento em escala laboratorial do sistema papel/OMI mostraram a existência de uma relação linear entre o grau de polimerização e o tempo de envelhecimento e, de uma relação exponencial entre o grau de polimerização e a evolução de compostos furânicos no OMI, corroborando com dados da literatura. O desenvolvimento de modelos matemáticos que correlacionam o resultado de 2-FAL com o GP só é possível para amostras cujo óleo não foi regenerado e cujos resultados de 2-FAL tenham sido obtidos pelo método cromatográfico.

A metodologia colorimétrica tradicional, à base de anilina, é adequada para a determinação de 2-FAL somente para amostras de óleos pouco degradados. Resultados falsos positivos podem ser obtidos na análise quantitativa de óleos com tensões interfaciais baixas (30 dina/cm ou menores), devido à interferência dos produtos de decomposição do OMI na reação colorimétrica.

Foi desenvolvida e validada uma nova metodologia colorimétrica para dosagem de compostos furânicos em OMI. O método colorimétrico desenvolvido neste trabalho mostrou-se uma boa alternativa em relação ao tradicional que emprega anilina, devido ao deslocamento batocrômico do comprimento de onda máximo (λ_{\max}) para 585 nm minimizando a interferência de compostos de oxidação do próprio OMI e, conseqüentemente, a emissão de resultados falsos positivos. O novo método colorimétrico apresentou um custo em torno de 30% menor que o custo do ensaio que emprega anilina, além disso, diminuiu os riscos ocupacionais e, diferentemente do método que emprega anilina, apresentou sensibilidade para detecção dos compostos furânicos, a saber 2-FAL, 5-HMF e 5-MF. Outra vantagem do novo método colorimétrico em relação ao tradicional consistiu na eliminação da etapa de pré-purificação dos reagentes utilizados.

Entretanto, como os valores máximos de absorbância do 5-HMF e do 5-MF sobrepõem-se ao máximo da absorção de 2-FAL, é necessário o desenvolvimento de uma derivação matemática para utilizar o novo método com todas as suas potencialidades.

8 TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros podem ser realizados para verificar a aplicabilidade do tratamento matemático utilizado neste trabalho para determinação conjunta de 2-FAL e 5-HMF em óleo mineral isolante. Obtenção de curvas de calibração em diferentes concentrações das misturas de padrões de 2-FAL e 5-HMF, com posterior validação através da análise de amostras reais (OMI em serviço) comparativamente ao método cromatográfico e estudo de repetibilidade dos ensaios dessas amostras são alguns trabalhos sugeridos.

A aquisição de novos espectros de UV-VIS para as misturas de padrões de 2-FAL e 5-HMF e utilização de calibração multivariada, que se tem mostrado um excelente tratamento para dados obtidos em sistemas espectroscópicos que incluem mais de uma variável.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução n. 25, de 9 de setembro de 2005. Especificações dos óleos minerais isolantes tipo A e tipo B, de origem nacional ou importada, comercializados em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 4/2005, parte integrante desta Resolução. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp> Acesso em: 02 out. 2005.
- (2) AKKAN, A. A.; ÖZDEMİR, Y.; EKİZ, H. L. Derivative spectrophotometric determination of 5-(hydroxymethyl)-2-furfuraldehyde (HMF) and furfural in *Locust beam* extract. **Nahrung/Food**, Weinheim, v. 45, n. 1, p. 43-46, 2001.
- (3) ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1999.
- (4) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 971-91**: standard test method for interfacial tension of oil against water by the ring method. 1991.
- (5) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1305 – 87**: standard specifications for electrical insulating paper and paperboard – sulfate (kraft) layer type. 1987.
- (6) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2140-91**: standard test method for carbon-type composition of insulating oils of petroleum origin 1991.
- (7) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 5837-95**: standard test method for furanic compounds in electrical insulating liquids by high-performance liquid chromatography. 1995.
- (8) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8148**: papéis celulósicos novos e envelhecidos, para fins elétricos: medida do grau de polimerização viscosimétrico médio. 1983.
- (9) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Projeto 03:010.01-024**: óleo mineral isolante – determinação de 2-furfural e seus derivados. 2004.
- (10) AZIZIAN, H.; PROSKURINSKI, J. A.; LACKEY, J. G. Relative saturation vs. moisture content of insulating oils and its application in monitoring electrical

- equipment. In: Doble Engineering Company Conference, 62, 1995. **Proceedings IEEE**, 1995. 5p. 5-4.1/5-4.6.
- (11) BATISTA, D. A.; PATRIARCA, P. A.; CASTANHO, C. F.; OLIVEIRA, A. R.; TRINDADE, E. M.; WILHELM, H. M. **Desenvolvimento e validação de técnica para dosagem de furfuraldeído em óleo mineral isolante**. Curitiba: LACTEC, dez/2003. 42 p. (ANEEL. Programa de P&D da ANEEL. Projeto n. 1320/2003). Projeto concluído.
- (12) BIGGER, S. W.; SCHEIRS, J.; CAMINO, G. An investigation of the kinetics of cellulose degradation under non-isothermal conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, p. 33-40, 1998.
- (13) BOGNAR, A.; KALOCSAI, L.; CSEPES, G.; NEMETH, E.; SCHMIDT, G. Diagnostic tests of high voltage oil: paper insulating systems using DC dielectrometrics. **Proc. 33rd Intern. Conf. Large High Voltage Electric Systems, CIGRE**, Paris, France, v. 2, Paper 15/33-08, 1990.
- (14) BRASTRAFO DO BRASIL. **Serviços em Transformadores**. Disponível em: <<http://www.brastrafo.com.br/engcampo.php>> Acesso em: 03 nov. 2004.
- (15) BURTON, P. J. A method for detecting the onset of low temperature overheating of paper insulation in oil-filled transformers. **CEGB Report Summary, Sheet**, 1982.
- (16) CLARK, F. M. **Insulating materials for design and engineering practice**. New York: John Wiley and Sons, 1962.
- (17) D'ALMEIDA E SILVA, V. L.; MORAIS, R. M. Evolução de produtos de degradação do papel em óleo mineral isolante durante o envelhecimento térmico. In: IV SEMINÁRIO DE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO, 4, 1994, Curitiba. **Anais do IV Seminário de Materiais no Setor Elétrico** Curitiba: Copel/LAC, 1994. p.117-126.
- (18) DARVENIZA. M.; HILL, D. J. T.; LE, T. T.; SAHA, T. K. Studies of the condition of insulation in aged power transformers, part 2 – fundamental electrical and chemical considerations. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS, 3., 1991, Tokyo, Japan. **Proceedings IEEE**, Tokyo, 1991. p. 1120-1123.

- (19) DINSMORE, H. L.; NAGY, S. Colorimetric furfural measurement as an index of deterioration in stored citrus juices. **Journal of Food Science**, v. 37, p. 768-770, 1972.
- (20) DUPONT™. **Nomex®: Electrical applications**. Disponível em: <<http://www.dupont.com/nomex/electapps/index.html>> Acesso em: 30 ago. 2004.
- (21) EMSLEY, A. M. The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 44, p. 343-349, 1994.
- (22) EMSLEY, A. M.; STEVENS, G. C. Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers. **IEE Proc. Sci. Meas. Technol.**, v. 141, n. 5, p. 324-334, 1994.
- (23) FABRE, J.; PICHON, A. Deterioration processes and products of paper in oil. **CIGRE**, Paris, n. 137, 1960.
- (24) FERNANDES, P. O. **Apostila: Manutenção de transformadores através do controle do óleo isolante mineral**: notas de aula do curso de manutenção de transformadores. Westinghouse do Brasil – Divisão de Serviços Industriais. 17p.
- (25) FOLEY Jr., W. M.; SANFORD, G. E.; McKENNIS Jr., R. The mechanism of the reaction of aniline with furfural in the presence of acid. **Journal of the American Chemical Society**, v. 74, n. 21, p. 5489-5491, 1952.
- (26) FRIEDMANN, T. E.; KEEGAN, P. K.; WITT, N. F. Determination of furan aldehydes, reaction with aniline in acetic acid and hydrochloric acid solutions. **Analytical Chemistry**, v. 8, p. 300-311, 1964.
- (27) FUJI ELECTRIC Co., Ltd. **Thermally upgraded paper**. Japan, 1983.
- (28) GRANATO, R. C.; LEVY, N. M.; TULIO, L. **Manutenção de transformadores baseada em ensaios físico-químicos e cromatográficos no sistema isolante**. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, agosto, 2001, 25p.
- (29) HEYWOOD, R. J.; EMSLEY, A. M.; ALI, M. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 1: Factors affecting the measurement of the average viscometric degree of polymerisation of new and aged electrical papers. **IEEE Proceedings-Science Meas. Technology**, v. 147, n. 2, p. 86-90, 2000.

- (30) HILL, D. J. T.; LE, T. T.; DARVENIZA, M.; SAHA, T. K. A study of degradation in a power transformer-part 3: degradation products of cellulose paper insulation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, p. 211-218, 1996.
- (31) INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMISSION. **IEC 450**: measurement of the average viscosimetric degree of polymerization of new and aged electrical papers. 1974.
- (32) INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMISSION. **IEC 554-77**: specification for cellulosic papers for electrical purposes. 1977.
- (33) KARSAI, K.; KERENYI, D.; KISS, L. **Large power transformer**. New York: Elsevier Company, 1987.
- (34) LEVCHIK, S.; SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W.; AVIDANO, M. Depolymerization processes in the thermal degradation of cellulosic paper insulation in electrical transformers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, p. 507-511, 1998.
- (35) LEVY, N. M.; BERG, E. F.; NACHVALGER, E. E. Um método sensível para determinação do 2-furfuraldeído via espectrofotometria visível. **Comunicação técnica LAC**, n. 10, p. 1-6, 1993.
- (36) LEVY, N. M.; NAKAMORI, A.; PEREIRA, N.; MAFTOUM, R. T.; OLIVEIRA, V. P.; BUENO, E. F. B.; NACHVALGER, E. E. Determinação do grau de envelhecimento relativo de transformadores de potência, através da correlação dos teores de produtos de degradação da isolação sólida e líquida. In: IV SEMINÁRIO DE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO, 4, 1994, Curitiba. **Anais do IV Seminário de Materiais no Setor Elétrico**, Curitiba: Copel/LAC, 1994. p. 349-354.
- (37) LEVY, N. M.; RIBEIRO, L. H.; NACHVALGER, E. E.; ROSA e SILVA, R. Determinação de carboidratos em óleo mineral isolante originados da degradação da isolação celulósica, através de método espectrofotométrico. In: IV SEMINÁRIO DE MATERIAIS NO SETOR ELÉTRICO, 4, 1994, Curitiba. **Anais do IV Seminário de Materiais no Setor Elétrico**, Curitiba: Copel/LAC, 1994. p. 561-566.
- (38) LIPSTEIN, R. A.; SHAKNOVICH, M. I. **Transformer oil**. 2. ed. Jerusalem, Israel: 1970. 275p.

- (39) MACALPINE, J. M. K.; ZHANG, C. H. Observations from measurements of the furfural content of oil samples from transmission transformers. **Electric Power Systems Research**, v. 57, p. 173-179, 2001.
- (40) MANNING PAPER COMPANY. **Insuldur: A proved insulation system**, 1979.
- (41) MARCH, J. **Advanced Organic Chemistry**. 4. ed. New York: J. Wiley, 1992.
- (42) MATERIAL SAFETY DATA SHEETS. **Safety (MSDS) data for aniline**. Disponível em: <<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/AN/aniline.html>> Acesso em: 18 mai. 2005.
- (43) MATERIAL SAFETY DATA SHEETS. **Safety (MSDS) data for p-toluidine**. Disponível em: <<http://ptcl.chem.ox.ac.uk/MSDS/TO/p-toluidine.html>> Acesso em: 18 mai. 2005.
- (44) MATHES, K. N. Thermal aging of electrical insulation – technology and standardization. **IEEE Electrical Insulation Magazine**, v. 1, n. 1, 1985.
- (45) MILASH, M. **Manutenção de transformadores em líquido isolante**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1984. 354 p.
- (46) MILLER, H. F.; FLOWERS, R. G. **Fibrous dielectric compositions**. U. S. Patent n° 2535 690, 1958.
- (47) MORAIS, R. M. N. de. **Estudo do envelhecimento térmico do papel isolante elétrico**. Rio de Janeiro, 1990. 152 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- (48) MYERS, S. D.; KELLY, J. J.; PARRISH, R. H. **A guide to transformer maintenance**. Ohio: Akron, 1981. 830p.
- (49) NAGY, S.; RANDALL, V. Use of furfural content as an index of storage temperatura abuse in commercially processed orange juice. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 21, n. 2, p. 272-275, 1973.
- (50) NYNÄS NAPHTHENICS AB. **Transformer oil handbook**. 1 ed., Sweden: Linderoths in Vingåker, 2004. 223 p.
- (51) PABLO, A.; PAHLAVANPOUR, B. Furanic Compounds Analysis: A tool for predictive maintenance of oil filled electrical equipment. **Electra**, n. 175, p. 9-31, dez. 1997.
- (52) PIHARY – Companhia Industrial de Papel. **O mundo do papel**. Rio de Janeiro. 1986.

- (53) PINE, S. H. **Organic Chemistry**. 5. ed. New York: MacGraw-Hill, 1987.
- (54) SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W.; AVIDANO, M. Study of the mechanism of thermal degradation of cellulosic paper insulation in electrical transformer oil. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 259, n. 4504, p. 19-24, 1998a.
- (55) SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; AVIDANO, M.; TUMIATTI, W. Origin of furanic compounds in thermal degradation of cellulosic insulating paper. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, p. 2541-2547, 1998b.
- (56) SENAI – Serviço Nacional da Indústria; IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Celulose e Papel. São Paulo, 2v., 1981.
- (57) SHROFF, D.; H., STANNETT, A. W. A review of paper aging in power transformers. **IEE Proceedings**. v. 132, n. 5, p. 312-319, nov. 1985.
- (58) SHAFIZADEH, F.; LAI, Y. Z. Thermal degradation of 1,5-anhydro- β -D-glucopyranose. **Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 278-284, 1972.
- (59) SHROFF, D. H.; STANNETT, A. W. A Review of Paper Aging in Power Transformers. **IEE Proceedings**, v. 132, n. 6, p. 312-319, 1985.
- (60) SOKOLOV, V. Transformer oil as a powerful tool of life management of transformer aged population. **ZTZ Services**, Zaporozhye, Ukraine. Disponível em: <<http://www.ztzservices.com>> Acesso em: 15 set. 2005.
- (61) STEBBINS, R. D.; MYERS, D. S.; SHKOLNIK, A. B. Furanic compounds in dielectric liquid samples: review and update of diagnostic interpretation and estimation of insulation ageing. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON PROPERTIES AND APPLICATIONS OF DIELECTRIC MATERIALS, 7., 2003, Nagoya. **IEE Proceedings**, Nagoya. 2003, p. 921-926.
- (62) STILLINGS, R. A.; BROWING, B. L. Photocolorimetric determination of furfural. **Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, American Chemical Society**, v. 12, n. 9, p. 499-502, 1940.
- (63) STREITWEISER Jr., A.; HEATHCOCK, C. **Introduction to Organic Chemistry**. 3. ed. New York: Maxwell Macmillan International Editions, 1989.
- (64) TETTEX INSTRUMENTS. **Water, paper, oil and temperature. Measuring & Diagnostics**. Disponível em: <http://www.haefelv.com/measuring_diagnostics/rvm_docu/ceidp98.pdf> Acesso em: 11 fev. 2004.

- (65) TU, D.; XUE, S.; MENG, C. Simultaneous determination of 2-furfuraldehyde and 5-(hydroxymethyl)-2-furfuraldehyde by derivative spectrophotometry. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 40, p. 1022-1025, 1992.
- (66) UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Elétrica. **Apostila virtual. Manutenção de transformadores.** Disponível em: <<http://www.caee.ufrn.br/manut/cap09.htm>> Acesso em: 03 out. 2004.
- (67) UNSWORTH, J.; MITCHELL, F. Degradation of electrical insulating paper monitored using high performance liquid chromatography. In: CIGRÉ MEETING, Paris, 1988.
- (68) UNSWORTH, J.; MITCHELL, F. Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**, v. 25, n. 4, p. 737-746, 1990.
- (69) VÁZQUEZ, J. R. **Materiales Electro-tecnicos**. Barcelona: CEAC, 1977.
- (70) WILSON, A. C. M. **Insulating liquids: their uses manufacture and properties**. London: Peter Peregrinus Ltd., 1980. 221p.
- (71) WINKLER, O. Beitrag zum Nachweis und zur Bestimmung von Oxymethylfurfurol in Honig und Kunsthonig. **Lebensmittel-Untersuchung und Forschung**, v. 102, n. 3, 1955.
- (72) YUE, W.; ZHUXIAO, H.; JIAXIANG, Z. Expediting cellulose insulation aging evaluation and life prediction through degree of polymerization measurements. **Properties and Applications of Dielectric Materials**, p. 328-331, 1988.