

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA MILDEMBERGER

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE INDICADORES DE DEGRADAÇÃO DE SISTEMAS
ISOLANTES PAPEL/ÓLEO USADOS EM TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA

CURITIBA

2014

LARISSA MILDEMBERGER

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE INDICADORES DE DEGRADAÇÃO DE SISTEMAS
ISOLANTES PAPEL/ÓLEO USADOS EM TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Marilda Munaro

Co-orientadora: Dra. Heloisa Nunes da Motta

CURITIBA

2014

M641a Mildemberger, Larissa

Avaliação do desempenho de indicadores de degradação de sistemas isolantes papel/óleo usados em transformadores de potência / Larissa Mildemberger. – Curitiba, 2014.

83f. : il. [color.] , tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

Orientadora: Marilda Munaro

Coorientadora: Heloisa Nunes da Motta Bibliografia:
p. 77-83.

1. Energia elétrica -- Transmissão. 2. Transformadores de potencia.
3. Material isolante. I. Munaro , Marilda. II. Motta, Heloisa Nunes da.
III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD: 620.1950287





UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

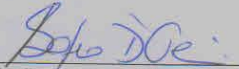
Aos dezoito dias do mês de março de 2014, no Auditório do CEHPAR - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima sexagésima nona defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Marilda Munaro (UFPR), Vitoldo Swinka Filho (UFPR), Leonardo Bresciane Canto (UFSCar). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **LARISSA MILDEMBERGER** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE INDICADORES DE DEGRADAÇÃO DE SISTEMAS ISOLANTES PAPEL/ÓLEO USADOS EM TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 19 de março de 2014.


Prof.^a Dr.^a Marilda Munaro
Orientador


Prof. Dr. Vitoldo Swinka-Filho
Examinador


Prof. Dr. Leonardo Bresciane Canto
Examinador


Prof.^a Dr.^a Ana Sofia Clímaco Monteiro d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

“A sabedoria está em não se apegar às certezas”

(Autor desconhecido)

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus e a Nossa Senhora, sob o título de Mãe do Perpétuo Socorro por mais uma etapa vencida.

A minha família, meu pai Sergio, minha mãe Isabel e as minhas irmãs, Aline e Amanda pelo apoio, incentivo e compreensão nesta etapa da minha vida. E ao meu cachorro Max, por me ensinar que brincar é a coisa mais importante a se fazer, não importa quão cansada você esteja.

Agradeço à Orientadora Profa. Dra. Marilda Munaro, à co-orientadora Dra. Heloisa Nunes da Motta, pelo empenho, profissionalismo e dedicação a este trabalho. Também aos pesquisadores Guilherme Stocco e Joseane Gulmine, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço ao LACTEC pelo espaço e equipamentos cedidos para realização deste trabalho, em especial ao gerente do Departamento de Tecnologia de Materiais, Guilherme Cunha, e a CTEEP pelo incentivo. Ao CNPq pelos equipamentos, materiais e incentivo para realização deste trabalho. À UFPR, em especial ao PIPE, pela oportunidade de estudar em uma instituição que valoriza a pesquisa e as pessoas.

Agradeço a equipe do Laboratório de Polímeros do LACTEC, em especial ao Fábio e ao Bruno pela ajuda na realização dos ensaios mecânicos.

Agradeço ao Claudio e ao Valmir do Laboratório de Cromatografia a Líquido do LACTEC pelo suporte na pesquisa e realização dos ensaios de compostos furânicos.

Ao Daniel e ao Murilo do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do LACTEC pela realização das análises de MEV e EDS.

Agradeço aos técnicos Grazielli e Tiago do Laboratório de Infravermelho da UFPR pela ajuda na realização da análise de FTIR.

Agradeço aos amigos e técnicos Daniel, Fernando, aos estagiários Michele e Felipe e à Estrela pelos momentos de descontração e suporte na realização de estudos ligados ao metanol.

Aos amigos do Laboratório de Óleos do LACTEC Viviane, Paulo e Rennam pelas discussões e ajuda na realização dos ensaios físico-químicos. Também àqueles ex-colegas de LACTEC Cheryl, Leandro, Romualdo, Adriano, Tropeço, Thiago, Cleberon e Daiane que muito contribuíram para a realização deste projeto.

Também aos colegas Kassia, Jessica, Debora, Francyele, Camila, Mateus, Estela e Aline pelas risadas nas reuniões de sexta-feira à tarde.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de um transformador de potência de grande porte	5
Figura 2. Representação do esquema de refrigeração do líquido isolante envolvendo a parte ativa e os radiadores.....	6
Figura 3. Parte ativa de um transformador de potência e seus principais constituintes	7
Figura 4. Representação da estrutura dos hidrocarbonetos parafínicos	8
Figura 5. Representação da estrutura dos hidrocarbonetos naftênicos.....	8
Figura 6. Representação da estrutura dos hidrocarbonetos aromáticos	9
Figura 7. Triacilglicerol, componente majoritário do ENI.	13
Figura 8. Reação de hidrólise do ENI com formação de glicerol e ácidos graxos de alto peso molecular	16
Figura 9. Estrutura da celulose, polímero que representa cerca de 90% da composição do papel	17
Figura 10. Estrutura química das principais bases nitrogenadas usadas na termoestabilização do papel	18
Figura 11. Reação de hidrólise da celulose levando à quebra da cadeia polimérica principal.	19
Figura 12. Reação de oxidação da celulose com formação de aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas	19
Figura 13. Imagem de pirólise do papel isolante causada por falhas no transformador.....	20
Figura 14. Mecanismo de degradação da celulose e produção de compostos furânicos (a) via formação do intermediário levoglucosana (LG) e (b) via direta	22
Figura 15. Estrutura química dos compostos furânicos	22
Figura 16. Diferentes modelos de correlação entre a concentração de 2-FAL e GP	24
Figura 17. Principais produtos de degradação da celulose	25
Figura 18. Produtos formados a partir do intermediário levoglucosana (LG)	26
Figura 19. Amostras (a) OMI-PC e (b) ENI-PC antes do envelhecimento térmico acelerado	31
Figura 20. Tensão interfacial do sistema óleo/água das amostras de OMI envelhecidas a 100°C na presença ou ausência de PT e PC, por período máximo de 135 dias ..	40
Figura 21. Tensão interfacial do sistema óleo/água das amostras de OMI envelhecidas a 150°C na presença ou ausência de PT e PC, por período máximo de 42 dias	41
Figura 22. Viscosidade Cinemática a 40°C de amostras de ENI envelhecidas a 100°C na presença de papéis previamente secos em dessecador, por período máximo de 126 dias.	42

Figura 23. Viscosidade Cinemática a 40°C de amostras de ENI envelhecidas a 150°C na presença ou ausência de PT e PC, por período máximo de 42 dias	43
Figura 24. Índice de neutralização das amostras de OMI envelhecidas a 100°C na presença ou ausência de papel isolante, por período máximo de 135 dias	45
Figura 25. Índice de neutralização das amostras de ENI envelhecidas a 100°C na presença ou ausência de papel isolante por período máximo 135 dias	46
Figura 26. Índice de neutralização das amostras de OMI envelhecidas a 150°C na presença ou ausência de papel isolante, por período máximo de 42 dias	47
Figura 27. Índice de neutralização das amostras de ENI envelhecidas a 150°C na presença ou ausência de papel isolante, por período máximo de 42 dias	48
Figura 28. Tensão de ruptura das amostras de papéis novos e envelhecidos a 100°C em OMI, após secagem prévia em estufa e dessecador	50
Figura 29. Tensão de ruptura das amostras de papéis novos e envelhecidos a 100°C em ENI após secagem prévia em estufa e dessecador	50
Figura 30. Tensão de ruptura das amostras de PT envelhecidos a 150°C em OMI e ENI, após secagem prévia em estufa e dessecador	51
Figura 31. Grau de polimerização dos papéis novos e envelhecidos a 100°C em OMI, após secagem prévia das amostras em dessecador	52
Figura 32. Grau de polimerização dos papéis novos e envelhecidos a 150°C em OMI, após secagem prévia das amostras em estufa e dessecador.....	53
Figura 33. Grau de polimerização dos papéis novos e envelhecidos a 100°C em ENI, após secagem prévia das amostras em dessecador	54
Figura 34. Grau de polimerização dos papéis novos e envelhecidos a 150°C em ENI, após secagem prévia das amostras em estufa e dessecador.....	55
Figura 35. Reação de transesterificação da celulose.....	56
Figura 36. Espectros de FTIR-ATR dos papéis novos.....	57
Figura 37. Espectros FTIR-ATR dos papéis envelhecidos por 42 dias a 150°C e imersos em OMI.....	58
Figura 38. Consumo da dicianodiamida durante o envelhecimento do PT a 100°C em OMI e ENI	59
Figura 39. Consumo da dicianodiamida durante o envelhecimento do PT a 150°C em OMI e ENI	60
Figura 40. Teor de dicianodiamida <i>versus</i> GP do PT envelhecido em OMI e ENI por até 45 dias a 100°C	61
Figura 41. Concentração de (A) 2-FAL e (B) 2-FOL no OMI envelhecido a 100°C na presença ou ausência de papéis isolantes, previamente secos em estufa e dessecador	63

Figura 42. Concentração de (A) 2-FAL e (B) 2-FOL no OMI envelhecido a 150°C na presença ou ausência de papéis isolantes previamente secos em estufa e dessecador	63
Figura 43. Concentração de 2-FAL no ENI envelhecido a 150°C na presença de PC seco previamente em estufa e dessecador	64
Figura 44. Relação entre concentração de 2-FAL e GP nas amostras de PC seco em dessecador e estufa e envelhecido a 150°C em ENI	65
Figura 45. Cromatograma obtido para o OMI de transformador dopado com metanol, com tempo de retenção de 9,1 minutos para o álcool.....	67
Figura 46. Comparação entre os cromatogramas do OMI novo e das amostras “branco”, PC e PT envelhecidas por 21 dias a 100°C	68
Figura 47. Detalhe do espectro de FTIR na região de carbonila dos brancos de ácido fórmico, ácido acético e do metanol em OMI	69
Figura 48. Comparação entre o branco de ácido acético em OMI com o ácido no meio reacional com metanol em OMI	70
Figura 49. Comparação entre o branco de ácido fórmico em OMI com o ácido no meio reacional com metanol em OMI	70
Figura 50. Confirmação da reação de esterificação tanto em OMI novo como em OMI usado.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais gases formados na degradação térmica do OMI	11
Tabela 2. Características principais do OMI novo e em uso.	13
Tabela 3. Limites dos ensaios físico-químicos para ENIs novos e em uso.	15
Tabela 4. Características físico-químicas do OMI.....	29
Tabela 5. Características físico-químicas do ENI.	30
Tabela 6. Parâmetros cromatográficos para quantificação do metanol.....	37
Tabela 7. Amostras de OMI com reagentes da esterificação.....	38
Tabela 8. Resultados de tensão de ruptura para os papéis novos.....	49
Tabela 9. Resultados de GP para os papéis novos.	51

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

2-ACF – 2-acetilfurano

2-FAL – 2-furfuraldeído

2-FOL – 2-furfurol

5-HMF – 5-hidroximetil-2-furfuraldeído

5-MF – 5-metil-2-furfuraldeído

A_A – Fator Exponencial

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AT – Alta Tensão

ATR – Refletância Total Atenuada

BT – Baixa Tensão

°C – Graus Celsius

CLAE – Cromatografia a Líquido de Alta Eficiência

CH₄ – Metano

C₂H₆ – Etano

C₂H₄ – Etileno

C₂H₂ – Acetileno

cm – Centímetro

cm³ – Centímetros Cúbicos

CO – Monóxido de Carbono

CO₂ – Dióxido de Carbono

COBEI – Comitê Brasileiro de Eletricidade, Eletrônica, Iluminação e Telecomunicações

cSt – Centi Stokes

Cuen – Hidróxido de Bis(etilenodiamina) de Cobre II

DBPC – Di-terc-butil-p-cresol

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

E_A – Energia de Ativação

EDS – Detecção de Energia Dispersiva de Raios X

ENI – Éster Natural Isolante

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

g – Gramas

GC-FID – Cromatografia a Gás acoplada a Detecção por Ionização de Chama

GP – Grau de Polimerização

H₂ – Hidrogênio

He – Hélio

HPLC – High-performance Liquid Chromatography
HS-GC-MS – Amostrador *headspace* com Cromatografia a Gás acoplada a Detecção por Espectrometria de Massas
IEC – International Electrotechnical Commission
IEEE – Institute of Electrical and Electronics Engineers
IN – Índice de Neutralização
IREQ – Institut de Recherche Hydro-Québec
KBr – Brometo de Potássio
KOH – Hidróxido de Potássio
kN – Quilo Newton
kV – Quilo Volts
m – Metro
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
mg – Miligramas
mg/L – Miligramas por Litro
mL – Mililitro
mm – Milímetro
MPa – Megapascal
OH⁻ - Radical Hidroxila
OMI – Óleo Mineral Isolante
PC – Papel Convencional
PPM – Parte por Milhão
PT – Papel Termoestabilizado
PTFE – Politetrafluoretileno
UV – Ultravioleta
μL – Microlitro

RESUMO

Os transformadores de potência são equipamentos importantes na transmissão de energia elétrica. O isolamento dos transformadores de potência é composto por um líquido isolante (óleo mineral isolante (OMI) ou éster natural isolante (ENI)) e por sólidos isolantes, onde se destaca o papel isolante (papel *Kraft* convencional (PC) e papel *Kraft* termoestabilizado (PT)). Falhas desses equipamentos trazem prejuízos tanto à concessionária de energia quanto aos consumidores, logo, a busca por melhores materiais e técnicas rápidas de avaliação do estado do equipamento têm sido objetos de estudos há muito tempo. Porém, com todos os avanços obtidos até o momento, ainda não há parâmetros de avaliação que sejam efetivos para todos os equipamentos e sistemas isolantes disponíveis, sendo necessário acompanhar o histórico de cada equipamento, individualmente. Por ser recente sua introdução no setor elétrico, não há, para o ENI, normas de avaliação do éster em uso, apenas para a entrada em serviço deste fluido novo, dificultando a manutenção preditiva dos equipamentos isolados com éster natural. A fim de avaliar a degradação de quatro sistemas papel/óleo isolantes (ENI-PC, ENI-PT, OMI-PC e OMI-PT) usados em transformadores de potência foram realizados envelhecimentos a 100°C e 150°C com posterior análise físico-química dos óleos isolantes e avaliação dos papéis por análises como, por exemplo, GP e FTIR além da avaliação do metanol como possível indicador químico da degradação do papel isolante. Os resultados obtidos mostraram que a forma de secagem dos papéis, antes do envelhecimento, tem significativa influência na degradação dos sistemas. Observou-se, também, que o ensaio de viscosidade cinemática do ENI não traz informações suficientes para avaliar o estado de degradação do éster. Foram desenvolvidas duas novas metodologias: de extração dos compostos furânicos do ENI para posterior análise cromatográfica e de identificação do metanol em amostras de OMI por GC-FID. Não foi possível a validação do 2-FOL como marcador químico de degradação do PT nem do metanol como marcador de degradação de ambos os papéis, pois, análises de FTIR mostraram que o metanol tende a reagir com os ácidos orgânicos formados a partir da degradação dos sistemas.

ABSTRACT

Power transformers are important equipment in the electric power transmission. Failures of these devices bring losses to both the power utility and consumers and often problems in its internal insulation are related. The transformer insulation is composed by an insulating fluid (insulating mineral oil (IMO) or insulating natural ester (INE)) and insulating solid materials, being the insulating paper the most widely used solid material (kraft paper (KP) and thermally upgraded paper (TU)). Due to their importance, the search for better materials and techniques for rapid assessment of the state of these devices have been the subject of studies for a long period. However, even considering all the progress made so far, there still aren't assessment parameters that are effective for all equipment and insulation systems available; it is necessary to track the history of each equipment individually. Because of the recent introduction of INE in the electric sector, there is not yet evaluation standards for the ester in use, only for its entry to service, making it difficult to perform predictive maintenance of equipment insulated with natural ester. In order to evaluate the degradation of four paper/insulating oil systems (INE-KP, INE-TU, IMO-KP and IMO-TU) used in power transformers, aging methods were performed at 100°C and 150°C with subsequent physical-chemical analysis of the insulating oil and evaluation of the insulating papers by some analysis, such as DP and FTIR. It was also performed the evaluation of 2-FOL and methanol as possible chemical indicators of degradation of the insulating paper. The results showed that the drying method used for the paper before performing the aging has significant influence on the degradation of the systems. Also, it was observed that the kinematic viscosity assay of INE didn't provide enough information to assess the degradation state of the ester. Two new methodologies were developed: for extraction of furan compounds from INE for subsequent chromatographic analysis and for identification of the methanol in IMO samples by GC-FID. It was not possible to validate the 2-FOL as chemical marker for the TU degradation or methanol as marker for degradation of both papers, because FTIR analysis showed that methanol tends to react with the organic acids generated during the degradation of the studied systems, forming esters.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1	TRANSFORMADORES	5
3.2	ÓLEO MINERAL ISOLANTE (OMI)	8
3.2.1	Oxidação do Óleo Mineral Isolante	9
3.2.2	Degradação Térmica do Óleo Mineral Isolante	11
3.2.3	Ensaio físico-químico para avaliação do OMI	12
3.3	ÉSTER NATURAL ISOLANTE (ENI)	13
3.3.1	Hidrólise do Éster Natural Isolante	15
3.3.2	Oxidação do Éster Natural Isolante	16
3.4	PAPEL ISOLANTE	16
3.4.1	Hidrólise do Papel Isolante	18
3.4.2	Oxidação do Papel Isolante	19
3.4.3	Pirólise do Papel Isolante	20
3.4.4	Indicadores Químicos da Degradação do Papel Isolante	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	MATERIAIS EM ESTUDO	29
4.2	ESCOLHA DAS FORMAS DE SECAGEM PRÉVIA DOS PAPÉIS E TEMPERATURAS DE ENVELHECIMENTO	30
4.3	ENVELHECIMENTO TÉRMICO ACELERADO COM SECAGEM DOS PAPÉIS EM ESTUFA	31
4.4	ENVELHECIMENTO TÉRMICO ACELERADO COM SECAGEM DOS PAPÉIS EM DESSECADOR	32
4.5	ANÁLISES E ENSAIOS REALIZADOS COM OS ÓLEOS NOVOS E ENVELHECIDOS	32
4.5.1	Índice de Neutralização	32
4.5.2	Tensão Interfacial	33
4.5.3	Compostos Furânicos	34
4.5.4	Viscosidade cinemática a 40°C	34
4.6	ANÁLISES E ENSAIOS REALIZADOS COM OS PAPÉIS NOVOS E ENVELHECIDOS	35
4.6.1	Grau de Polimerização (GP)	35

4.6.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	36
4.6.3	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO.....	36
4.7	AVALIAÇÃO DO METANOL FORMADO NA DEGRADAÇÃO DO PAPEL ISOLANTE IMERSO EM OMI	36
4.7.1	Desenvolvimento de metodologia cromatográfica.....	36
4.7.2	Preparação de amostras envelhecidas termicamente.....	37
4.7.3	Reações de esterificação.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	TENSÃO INTERFACIAL.....	39
5.2	VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C	41
5.3	ÍNDICE DE NEUTRALIZAÇÃO	44
5.4	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS PAPÉIS	48
5.5	GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (GP).....	51
5.6	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	57
5.7	COMPOSTOS FURÂNICOS.....	62
5.8	AVALIAÇÃO DO METANOL FORMADO NA DEGRADAÇÃO DO PAPEL ISOLANTE IMERSO EM OMI	66
5.8.1	Verificação da Metodologia Cromatográfica	66
5.8.2	Avaliação das Amostras Envelhecidas	67
5.8.3	Reações de Esterificação	68
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
7	CONCLUSÕES	74
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	76
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica tornou-se uma das formas de energia mais utilizadas pela sociedade. É impossível imaginar o mundo atual – moderno e globalizado – sem energia elétrica: a qualidade de vida e o desenvolvimento econômico não seriam da maneira que se conhece. Porém, para que a energia chegue até os consumidores, ela passa por um complexo sistema de geração, transmissão e distribuição, no qual se destacam os transformadores de potência.

Os transformadores de potência são equipamentos capazes de aumentar ou abaixar tensões, sendo essenciais na transmissão de energia elétrica a grandes distâncias, somente viável em tensão elevada devido à grande potência transmitida, evitando assim perdas significativas durante o percurso [1].

Falhas desses equipamentos implicam diretamente na interrupção do fornecimento de energia ao consumidor e prejuízos como: a não venda da energia, custos de manutenção, pagamento de multas devidas à interrupção do fornecimento além da perda do transformador.

O sistema de isolamento é o principal constituinte desses equipamentos, sendo composto por um dielétrico líquido e isolantes sólidos. O líquido tem, além da função isolante, a função refrigerante, mantendo o sistema na temperatura ideal de operação do equipamento [2]. O isolamento sólido tem como função principal minimizar o fluxo de corrente entre condutores submetidos a diferenças de potencial elétrico, suportando o campo elétrico resultante. Além disso, deve apresentar propriedades mecânicas, térmicas e químicas apropriadas ao cumprimento de sua função [3].

Há mais de um século, utiliza-se o óleo mineral isolante (OMI) como dielétrico líquido, por apresentar boas características dielétricas e isolantes. Mais recentemente, com a necessidade de substituir o óleo mineral devido a questões ambientais, os ésteres naturais isolantes (ENIs) vêm ganhando espaço no setor elétrico e, muitos equipamentos, principalmente da rede de distribuição, são isolados com esse fluido [4].

Entre os isolantes sólidos, o papel isolante elétrico compõe a fração mais significativa deste tipo de isolamento e, pelo fato de não poder ser trocado com o equipamento em serviço, torna-se o fator determinante do seu tempo de vida [5]. A necessidade de prolongar a vida útil dos transformadores colaborou com o desenvolvimento do papel termoestabilizado (PT), um tipo de papel quimicamente modificado que apresenta menor velocidade de degradação térmica quando comparado ao papel *kraft* convencional (PC) [6].

Durante a operação dos transformadores de potência, estes são submetidos a procedimentos de manutenção preditiva e preventiva que diminuem a possibilidade de falhas

e, conseqüentemente, os custos de manutenção dos equipamentos. Dentre os aspectos a serem supervisionados, a condição do sistema de isolamento ocupa um lugar de destaque, pois, como citado anteriormente, este é o constituinte mais importante do equipamento [3]. Para a realização da manutenção preditiva, amostras de óleo isolante são periodicamente retiradas e avaliadas em laboratório seguindo normas específicas.

Mesmo sendo de fundamental importância, a avaliação da degradação do papel isolante é difícil, devido à impossibilidade de amostragem do papel com o equipamento em uso. A forma mais utilizada de avaliar esta degradação é por meio da quantificação de compostos furânicos no óleo, especialmente o 2-furfuraldeído (2-FAL), formados durante a degradação do papel e que migra para o óleo por apresentar afinidade com este. Porém, o diagnóstico depende de vários fatores climáticos, características de operação do transformador, critérios de manutenção, níveis de oxigênio e umidade, entre outros [7], logo, não há padrões estabelecidos que englobem todos os equipamentos, sendo necessário avaliá-los individualmente.

Estudos realizados por Jalbert [8-12] e seu grupo de pesquisa mostraram que a quantificação de metanol no óleo pode ser um marcador do estado do papel, uma vez que este álcool é formado durante a degradação do mesmo.

Com o equipamento fora de serviço, é possível a retirada de amostras de papel para avaliação. O grau de polimerização (GP) determina o número médio de unidades de glicose que compõem o polímero de celulose: quanto maior o número de moléculas de glicose, maior o GP do papel e, conseqüentemente, maior a sua resistência mecânica [2].

Dada a importância do sistema de isolamento, em especial do papel, há constante preocupação por parte do setor elétrico em desenvolver novas técnicas de fabricação e análise desses materiais, para obtê-los com melhor qualidade, suportando o multiestressamento ao qual estão submetidos [13]. Assim, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência dos indicadores de degradação atualmente disponíveis para os sistemas isolantes papel/óleo.

Há ainda o interesse em estudos que visam diagnosticar de forma rápida, direta ou indiretamente, os processos degenerativos aos quais os equipamentos estão sujeitos, com o intuito de facilitar a manutenção dos transformadores [14], visto que, mesmo com os avanços obtidos a partir do desenvolvimento do papel termoestabilizado e utilização do éster natural, os equipamentos continuam falhando. Dois outros aspectos importantes são a inexistência de normalização vigente para os ENIs em uso - dificultando a manutenção dos equipamentos isolados com este fluido e o fato dos indicadores químicos da degradação do papel não apresentarem a mesma eficiência para os diferentes tipos de papéis disponíveis, indicativos

da necessidade de desenvolvimento de indicadores que expressem o real estado de conservação do isolamento e dos equipamentos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o desempenho de indicadores de degradação disponíveis para sistemas isolantes papel/óleo usados em transformadores de potência, dentre os quais: compostos furânicos, metanol, grau de polimerização e resistência à tração para avaliação dos papéis isolantes e análises físico-químicas para os líquidos isolantes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar a degradação de quatro sistemas papel/óleo (éster natural isolante/papel *Kraft* convencional, éster natural isolante/papel *Kraft* termoestabilizado, óleo mineral isolante/papel *Kraft* convencional e óleo mineral isolante/papel *Kraft* termoestabilizado) em duas temperaturas de envelhecimento e dois diferentes processos de secagem prévia dos papéis.
- Avaliar os produtos de degradação dos papeis isolantes formados durante o envelhecimento em óleo mineral e éster natural isolante.
- Avaliar comparativamente as alterações ocorridas no óleo mineral e éster natural isolante durante envelhecimento na presença de papel *Kraft* convencional e papel *Kraft* termoestabilizado.
- Verificar a aplicabilidade do 2-FOL como parâmetro de avaliação da degradação do papel *Kraft* termoestabilizado;
- Avaliar a aplicabilidade do metanol como indicador químico do envelhecimento do papel isolante de transformadores de potência.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TRANSFORMADORES

O transformador, em geral, é um equipamento constituído de dois enrolamentos condutores isolados eletricamente entre si e com certo número de espiras, podendo converter a tensão da fonte em tensão mais baixa ou mais elevada de acordo com a relação de espiras dos enrolamentos [1].

Os transformadores de potência são equipamentos destinados a operar em tensões elevadas e converter grandes quantidades de energia elétrica. Esse tipo de transformador é utilizado na transmissão de energia elétrica a grandes distâncias, onde são viáveis apenas transmissões em tensões elevadas devido à grande potência transmitida [1].

A Figura 1 apresenta um transformador de potência típico em vista de corte, onde podem ser vistos seus principais componentes.

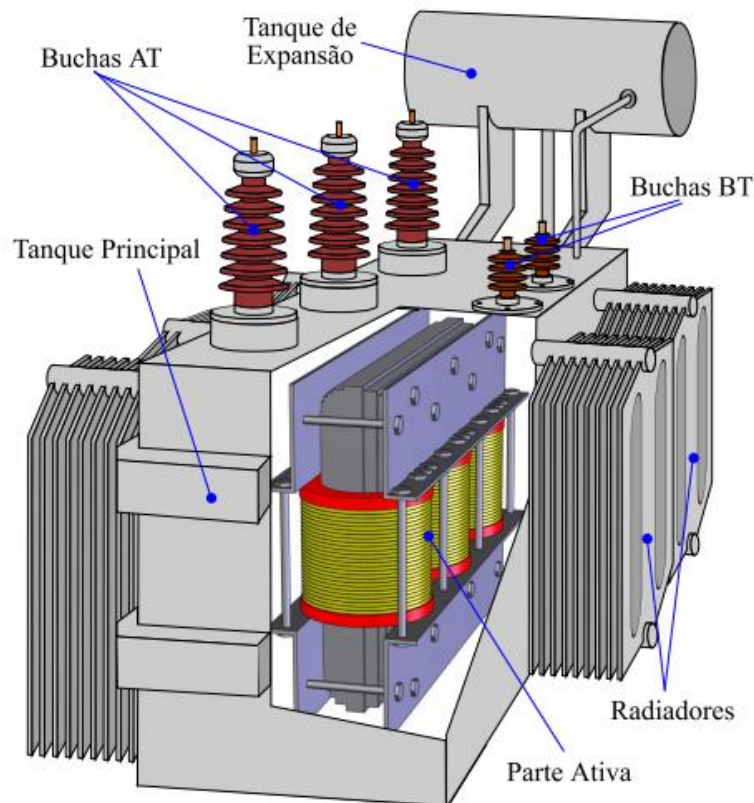


Figura 1. Representação de um transformador de potência de grande porte [1].

A função do tanque principal é confinar o fluido dielétrico, responsável pela refrigeração e isolamento da parte ativa do transformador, mantendo a parte ativa imersa.

Além disso, o tanque é a estrutura que sustenta os outros componentes do transformador e, por isso, deve suportar esforços mecânicos. Deve também isolar o fluido isolante e outros materiais dielétricos do ambiente externo, uma vez que esses materiais são sensíveis à umidade, poeira e ao ar [1].

O tanque de expansão deve compensar a variação do volume do fluido nas variações de temperatura do equipamento, pois o fluido dielétrico deve preencher totalmente o tanque do transformador. Assim, o tanque de expansão deve propiciar espaço livre para o aumento do volume do fluido com o aumento da temperatura ou manter uma reserva de fluido quando da diminuição da temperatura [1].

Nos radiadores ocorre o resfriamento do fluido isolante mediante a troca de calor deste com o ambiente externo. Assim que resfriado, o líquido retorna ao tanque principal conforme a dinâmica mostrada na Figura 2 [1].

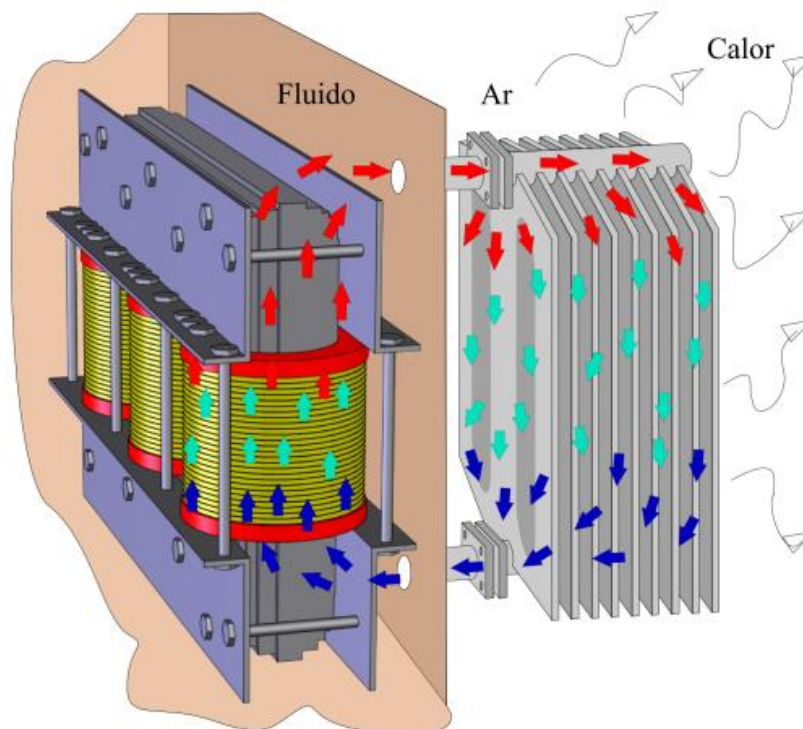


Figura 2. Representação do esquema de refrigeração do líquido isolante envolvendo a parte ativa e os radiadores [1].

As buchas são o acesso aos terminais dos enrolamentos do transformador para que este possa ser ligado e utilizado. Em tensões abaixo de 15 kV são utilizadas as buchas de baixa tensão (BT) e em tensões mais elevadas utilizam-se as buchas de alta tensão (AT) [1].

A parte ativa ou funcional compreende o núcleo magnético e os enrolamentos dispostos conforme a Figura 3. Ela deve estar fortemente presa a uma estrutura de

sustentação, pois qualquer movimentação pode desestabilizar o controle do campo elétrico interno e fadigar o material dielétrico e as conexões dos enrolamentos [1].

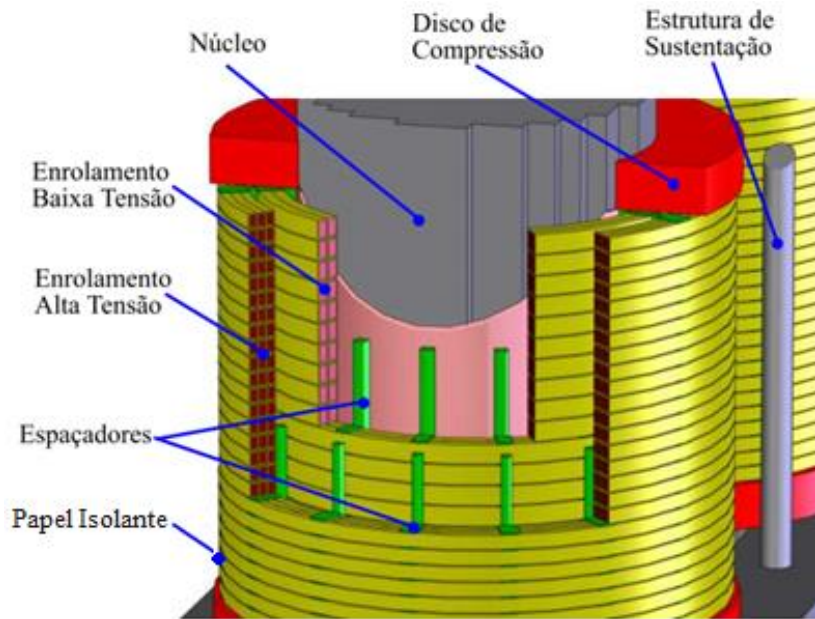


Figura 3. Parte ativa de um transformador de potência e seus principais constituintes [1].

Os condutores dos enrolamentos são feitos de materiais com baixa resistividade elétrica, geralmente cobre eletrolítico. Eles são envolvidos por camadas de isolante à base de celulose, conhecido como papel isolante, material com grande capacidade térmica e grande rigidez dielétrica, principalmente quando suas fibras estão impregnadas com fluido dielétrico [1]. Aliás, a função de isolar os condutores é bem desempenhada pelo óleo mineral isolante (OMI) e pelo papel isolante há mais de um século [15].

Durante a vida útil dos transformadores de potência, o sistema de isolamento fica sujeito a uma série de processos de desgaste e envelhecimento. Efeitos de fadiga térmica, química, elétrica e mecânica, tais como pontos quentes, sobreaquecimento, sobretensões e vibrações acabam resultando no aparecimento de significativas alterações tanto no papel isolante, como no óleo isolante [16]. Sendo assim, faz-se necessária a manutenção preditiva e preventiva dos equipamentos corrigindo situações ou componentes com o objetivo de reduzir falhas, evitando as interrupções de funcionamento e diminuindo os custos da manutenção corretiva [17].

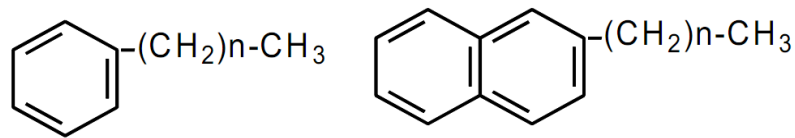


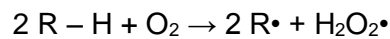
Figura 6. Representação da estrutura dos hidrocarbonetos aromáticos [19].

Durante a operação do equipamento, o óleo está sujeito a processos de oxidação e degradação térmica que mudam significativamente as suas características físicas, químicas e elétricas.

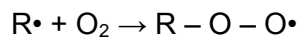
3.2.1 Oxidação do Óleo Mineral Isolante

Os hidrocarbonetos que constituem o OMI, sob ação do calor, reagem com o oxigênio dissolvido no óleo por meio de mecanismo via radicais livres, descrito a seguir [17]:

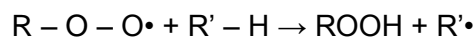
- (1) Formação de radical livre – iniciação.



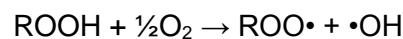
- (2) Formação do radical peróxido – propagação.



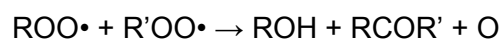
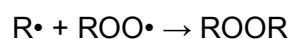
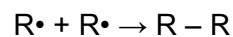
- (3) Formação de hidroperóxido – propagação.



- (4) Transformação do hidroperóxido em radical peróxido – propagação.



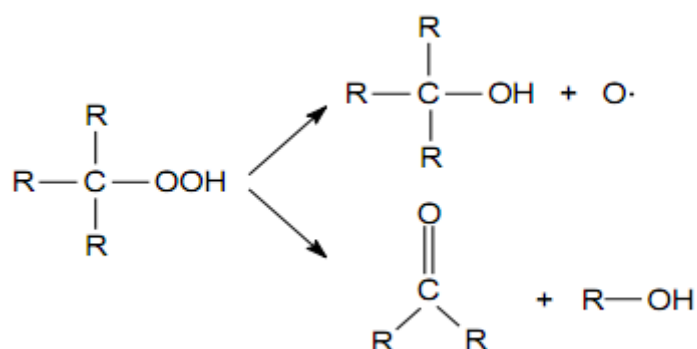
- (5) Combinação dos radicais formados – terminação.



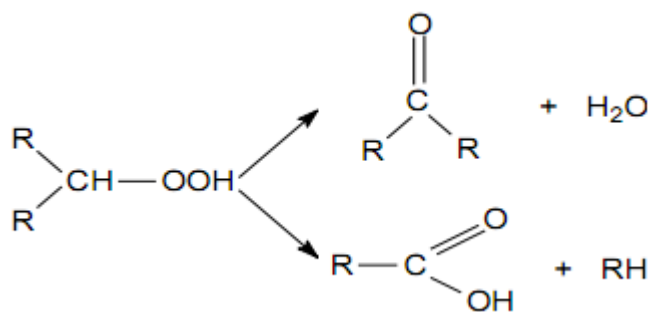
As etapas 2, 3 e 4 do processo de oxidação do OMI formam uma reação em cadeia e repetem-se com velocidade crescente. A etapa lenta da reação é a de formação do radical livre, logo, a adição de antioxidantes faz-se necessária para que reajam com os radicais livres formados sem dar origem a novos [17].

Após a formação dos hidroperóxidos muitos produtos de degradação são obtidos, conforme segue [17].

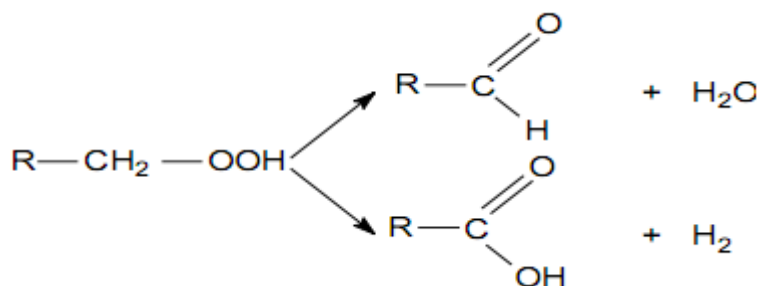
(1) Formação de álcool e cetona a partir de hidroperóxido terciário.



(2) Formação de cetona e ácido a partir de hidroperóxido secundário.



(3) Formação de aldeído e ácido a partir de peróxidos primários.



Numa etapa final ocorrem reações de polimerização onde são obtidos compostos de alta massa molar que se depositam nos tanques em forma de borra. Essa borra pode ser de caráter apolar, formada a partir da polimerização dos radicais livres ou de caráter polar e ácido formada pela polimerização de ácidos e álcoois [17].

3.2.2 Degradação Térmica do Óleo Mineral Isolante

Sob ação da temperatura, os hidrocarbonetos que constituem o OMI passam pelo processo de pirólise, gerando fragmentos de vários tamanhos, inclusive fragmentos de massa molar tão baixa que se encontram na fase gasosa. A formação de alguns compostos pode ser indicativa de falhas e outros problemas nos equipamento, logo, a manutenção preventiva inclui a análise da concentração desses gases dissolvidos no óleo por meio da cromatografia a gás [17]. Na Tabela 1 encontram-se os principais gases formados na pirólise do OMI e o tipo de falha que pode estar associada a ele.

Tabela 1. Principais gases formados na degradação térmica do OMI [20].

Gás	Tipo de falha
Hidrogênio (H ₂)	Indicativo de descargas parciais quando os demais gases não estiverem em concentrações significativas.
Metano (CH ₄) e Etano (C ₂ H ₆)	Quando detectados na presença de hidrogênio, indicam sobreaquecimento do equipamento.
Etileno (C ₂ H ₄)	Indicativo de sobreaquecimento, possivelmente houve a formação de pontos quentes com temperaturas superiores a 300°C.
Acetileno (C ₂ H ₂)	Quando em presença de hidrogênio, indica a ocorrência de arco elétrico. Se detectado juntamente com o etileno, há indicativo de sobreaquecimento severo (acima de 700°C) e é recomendado o desligamento do transformador para reparos.

Em resumo, os produtos de degradação do OMI são:

- Produtos gasosos: CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂.
- Produtos líquidos: aldeídos, ácidos, cetonas, lactonas, ésteres, peróxidos e água.

- Produtos sólidos: polímeros que formam a borra.

Dentre esses compostos, os que mais influenciam a degradação do isolamento sólido são os ácidos e a água [21], como será futuramente discutido.

3.2.3 Ensaios físico-químicos para avaliação do OMI

Os ensaios físico-químicos são necessários para avaliar o óleo novo a ser colocado no equipamento além de fundamentais na avaliação periódica de óleos em serviço para o controle de qualidade do dielétrico líquido, verificando suas funções de isolamento e refrigeração e o estado de envelhecimento do mesmo durante a manutenção preditiva [2].

Os ensaios realizados rotineiramente nos óleos em uso são:

- *Teor de água*: é a medida direta, dada em partes por milhão (ppm), da quantidade de água presente no OMI. A umidade pode prejudicar as características isolantes dos óleos e ainda atua como catalisador na degradação do papel isolante [2].
- *Perdas dielétricas*: razão entre a potência ativa (convertida em trabalho) e a aparente (“soma vetorial” das potências ativa e reativa (consumida para produzir os campos elétrico e magnético)) [22]. Ao longo do tempo, os óleos tendem a apresentar perdas cada vez maiores que acompanham a degradação do óleo e dos outros materiais presentes no transformador [2].
- *Índice de neutralização*: é a medida da concentração dos compostos ácidos presentes no óleo. Como mostrado no Item 2.2.1, a oxidação do óleo tem como produtos, além de outros compostos, os ácidos carboxílicos, que são catalisadores da degradação do papel. Além disso, os ácidos podem polimerizar e formar a borra ácida que se deposita na parte ativa do equipamento e radiadores e dificulta a transferência de calor para o ambiente [2].
- *Tensão interfacial*: ensaio indicativo da formação de compostos polares (álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, entre outros). À medida que o óleo envelhece ocorre a diminuição da tensão interfacial óleo-água devido à interação que esses compostos polares têm com a água, diminuindo a capacidade isolante do óleo [2].
- *Rigidez dielétrica*: intensidade máxima do campo elétrico, expressa em kV, que um dielétrico pode suportar sem transformar-se num condutor de eletricidade [23].

Outros ensaios podem ser realizados na caracterização de óleos novos e em uso.

Tendo por base os ensaios acima citados, foram estabelecidos limites para o enchimento do transformador e valores referenciais para OMIs em uso, conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Características principais do OMI novo e em uso.

Ensaio	Métodos	Limites – OMI novo [24]	Limites – OMI em uso*
Índice de neutralização	ABNT NBR 14248	Máx. 0,03 mg KOH/g óleo	Máx. 0,15 mg KOH/g óleo
Teor de água	ABNT NBR 10710	Máx. 10 ppm	Máx. 35 ppm
Perdas dielétricas a 25°C	ABNT NBR 12133	Máx. 0,05%	Máx. 1,5%
Perdas dielétricas a 100°C	ABNT NBR 12133	Máx. 0,40%	Máx. 15%
Rigidez dielétrica	ABNT NBR 6869	Mín. 30 kV	Mín. 30 kV
Tensão interfacial	ABNT NBR 6234	Mín. 40 dina/cm	Mín. 18 dina/cm

FONTE: O autor, 2014.

*Valores adotados pelo Laboratório de Óleos Isolantes - LACTEC

O uso do óleo mineral isolante (OMI) está baseado nas boas características isolantes e refrigerantes que este óleo apresenta [25]. Porém, a necessidade de se obter e utilizar produtos de fontes renováveis por questões ambientais, evitando-se o uso de derivados de petróleo faz com que o éster natural isolante (ENI) obtido a partir de sementes oleaginosas, como soja, milho, girassol, entre outros ganhe espaço no setor elétrico.

3.3 ÉSTER NATURAL ISOLANTE (ENI)

Os ENIs são substâncias insolúveis em água, formadas predominantemente por triacilgliceróis. O triacilglicerol (Figura 7) é oriundo da reação de condensação entre três hidroxilas do glicerol com ácidos graxos e trata-se de uma molécula com uma extremidade polar (éster) e longa cadeia apolar [26].

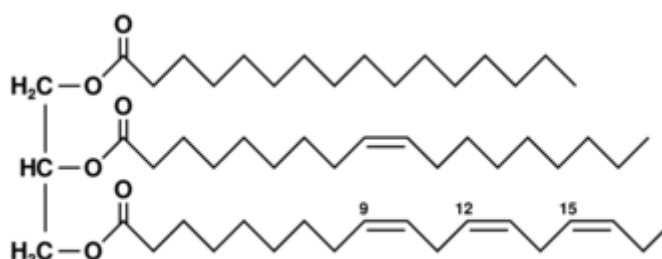


Figura 7. Triacilglicerol, componente majoritário do ENI [26].

Estudos da aplicação de óleos vegetais como dielétricos começaram no início do século 20, mesma época da realização dos primeiros testes com óleo mineral. Porém, os óleos vegetais não apresentaram resultados satisfatórios para características como estabilidade à oxidação, ponto de fluidez e viscosidade [27]. Logo, para fins de utilização como dielétrico, o óleo vegetal deve ser adequado por adição de antioxidantes, depressores do ponto de fluidez, entre outros que melhoram suas características [4].

Depois de adequado, além de atender às características dielétricas e refrigerantes necessárias ao uso em equipamentos elétricos, o ENI apresenta vantagens em relação ao OMI como, por exemplo, ser um fluido de segurança, uma vez que apresenta ponto de fulgor acima de 300°C enquanto que o OMI tem ponto de fulgor próximo a 150°C e ser biodegradável, o que, em um derramamento, pode gerar menores danos em relação ao OMI [18].

Para ENIs novos está vigente a norma ABNT NBR 15442 [28], porém, não existem ainda parâmetros de controle desses óleos em uso. No Brasil adotaram-se diretrizes provisórias para a supervisão e manutenção de equipamentos isolados com ENI conforme o projeto 03:010.02-028 do Comitê Brasileiro de Eletricidade, Eletrônica, Iluminação e Telecomunicação (COBEI) publicadas no “Guia IEEE para aceitação e manutenção de fluidos de ésteres naturais em transformadores” [29].

Os principais ensaios e limites para caracterização do óleo novo e avaliação dos óleos em uso de acordo com a classe de tensão dos equipamentos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Limites dos ensaios físico-químicos para ENIs novos e em uso.

Ensaio	Método	Limites – ENIs novo [28]	Limites – ENIs em uso [18]		
			Até 69kV	69 a 230kV	Acima 230kV
Índice de neutralização	ABNT NBR 14248	Máx. 0,06 mg KOH/g óleo	Máx. 0,3	Máx. 0,3	Máx. 0,3
Cor	ABNT NBR 14483	Máx. 1,0	Máx. 1,5	Máx. 1,5	Máx. 1,5
Teor de água	ABNT NBR 10710/B	Máx. 200 ppm	Máx. 400 ppm	Máx. 200 ppm	Máx. 150 ppm
Densidade a 20°C	ABNT NBR 7148	Máx. 0,96 g/cm ³	--	--	--
Rigidez dielétrica	ABNT NBR 6869	Mín. 30,0 kV	--	--	--
Perdas dielétricas a 25°C	ABNT NBR 12133	Máx. 0,20%	Máx. 3,0%	Máx. 3,0%	Máx. 3,0%
Perdas dielétricas a 100°C	ABNT NBR 12133	Máx. 4,0%	--	--	--
Viscosidade a 40°C	ABNT NBR 10441	Máx. 50 cSt	Máx. 60cSt	Máx. 60cSt	Máx. 60cSt
Viscosidade a 100°C	ABNT NBR 10441	Máx. 15 cSt	--	--	--
Ponto de fulgor	ABNT NBR 11341	Mín. 275°C	Mín. 275°C	Mín. 275°C	Mín. 275°C

FONTE: O autor, 2014.

Assim como o OMI, o ENI pode, sob efeito de umidade e oxigênio, passar por processos de hidrólise e oxidação que contribuem para a perda das características isolantes do éster em uso.

3.3.1 Hidrólise do Éster Natural Isolante

Devido à sua extremidade polar, o ENI tem maior afinidade com a água do que o OMI, que é apolar, logo, na presença de umidade, o ENI tende a reagir com as moléculas de água e sua degradação, neste caso, se dá pela hidrólise dos triacilgliceróis com formação de ácidos graxos de alto peso molecular, conforme reação esquematizada na Figura 8 [26].

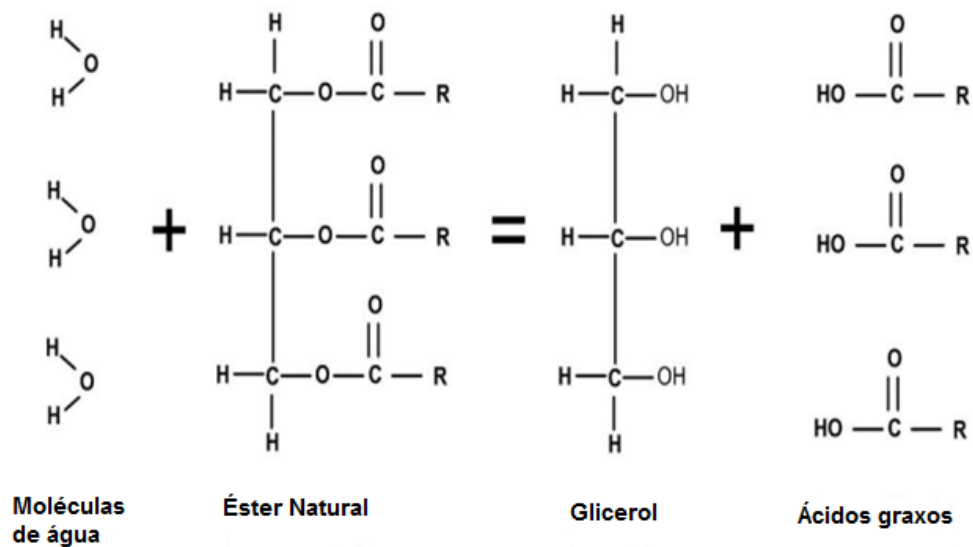


Figura 8. Reação de hidrólise do ENI com formação de glicerol e ácidos graxos de alto peso molecular [30].

3.3.2 Oxidação do Éster Natural Isolante

O ENI apresenta insaturações que são suscetíveis ao ataque de agentes oxidantes, radicais livres e metais que atuam como catalisadores de processos oxidativos [31-32] por meio de mecanismo de degradação muito semelhante ao do OMI (descrita no *Item 3.2.1*), com formação de radicais livres que dão origem a compostos de oxidação secundários como álcoois, aldeídos e cetonas [31].

3.4 PAPEL ISOLANTE

O papel isolante elétrico é o isolante sólido encontrado em maior quantidade em equipamentos elétricos, por esse motivo, objeto de muitos estudos. Além dele, podem estar presentes outros materiais isolantes como borrachas, madeira laminada e vernizes [33].

O papel isolante possui as seguintes aplicações nos transformadores:

- Isolação entre camadas dos enrolamentos de BT e AT;
- isolação dos condutores de baixa tensão (fios retangulares);
- na forma de espaçadores;
- na forma de tubos (canudos) para isolação de cabos internos de BT e AT;
- na forma de talas para canais de circulação de óleo pra refrigeração;

- barreiras para isolamento entre níveis de tensão e entre fases [34].

É constituído basicamente por celulose (Figura 9), em quantidades acima de 90%, associada a hemiceluloses, lignina e traços de pentoses [35] e será aqui nomeado papel convencional (PC).

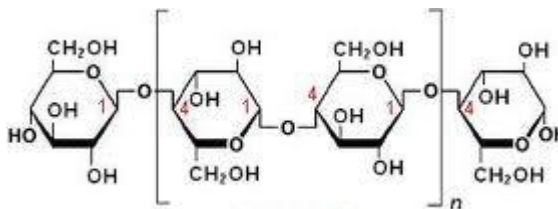


Figura 9. Estrutura da celulose, polímero que representa cerca de 90% da composição do papel [36].

A secagem em estufa do papel isolante e do núcleo do transformador é a forma utilizada durante a fabricação dos transformadores de potência. Porém, Sá e Nepomuceno [37] relataram que a degradação do papel isolante é iniciada durante a sua fabricação e progride com a estocagem e secagem do papel e operação do equipamento. Consultando vários fabricantes de transformadores, os autores concluíram que esta forma de secagem reduz o grau de polimerização do papel em até 10% devido à ação da água, oxigênio e temperatura, o que contribui com reduções consideráveis nas características mecânicas do papel isolante [37].

Devido à impossibilidade de troca ou recuperação do papel quando degradado, é comum dizer que é o papel quem determina o tempo de vida útil dos equipamentos. A necessidade de prolongar o tempo de uso dos equipamentos colaborou, no início da década de 1950, com o desenvolvimento de um novo tipo de papel isolante, o papel termoestabilizado (PT). Modificado para apresentar menor velocidade de degradação térmica quando comparado ao PC, o PT era produzido utilizando-se duas formas de termoestabilização: (i) por meio da cianoetilação, onde compostos volumosos como ciano-etil-éter substituíam grupos hidroxila da glicose, dificultando a hidrólise da celulose ou (ii) pela adição de bases orgânicas fracas não ligadas quimicamente ao polímero e que funcionavam como agentes inibidores da oxidação da celulose [6].

O método de obtenção do PT pela cianoetilação não é mais utilizado por ser economicamente inviável e envolver compostos nocivos à saúde. Atualmente, a termoestabilização é feita com a adição de bases nitrogenadas como poliacrilamida, dicianodiamida, ureia e melamina [6], cujas estruturas são mostradas na Figura 10.

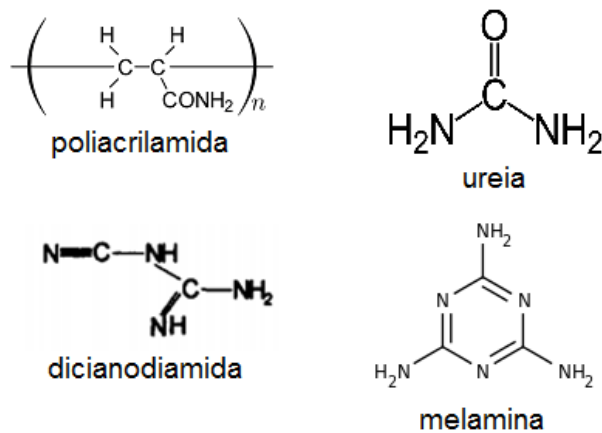


Figura 10. Estrutura química das principais bases nitrogenadas usadas na termoestabilização do papel [38].

Por se tratar de um polímero de moléculas de polissacarídeos, o papel isolante é degradado por ação da umidade, oxigênio e da temperatura [39].

3.4.1 Hidrólise do Papel Isolante

A hidrólise do papel isolante envolve a celulose e moléculas de água presentes no isolamento dos equipamentos na forma de umidade e leva à quebra da cadeia do polímero [40], como mostrado na Figura 11.

Estudos realizados por Lundgaard e colaboradores [41-42] mostraram que a hidrólise é catalisada por compostos ácidos de cadeias curtas, formados na degradação da celulose e do OMI. Durante esses estudos, foram avaliados os ácidos fórmico, acético, levulíco, naftênico e esteárico, sendo os três primeiros de cadeias pequenas e os dois últimos de cadeias longas. Os resultados mostraram o sinergismo entre a umidade e os ácidos carboxílicos de cadeia curta na degradação do papel isolante, enquanto que os de cadeia longa não influenciaram no processo de hidrólise do papel, uma vez que moléculas de menor peso molecular são facilmente absorvidas pelas fibras de papel enquanto que as de maior peso permanecem no óleo devido ao tamanho e à polaridade [41-42].

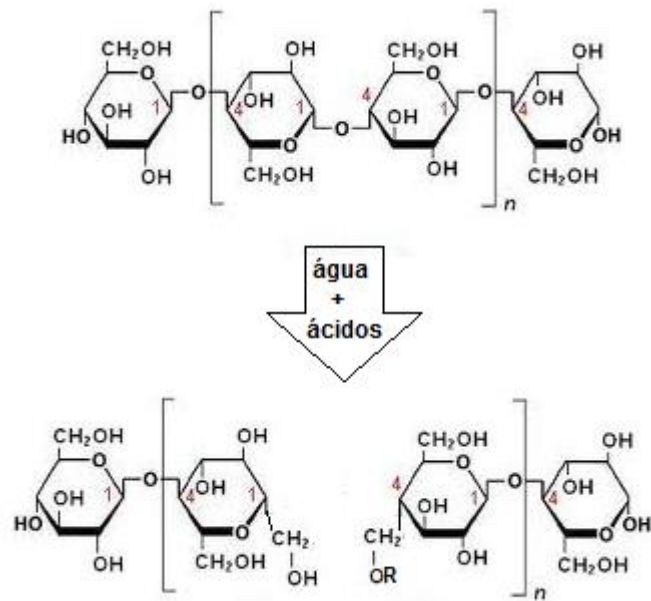


Figura 11. Reação de hidrólise da celulose levando à quebra da cadeia polimérica principal.
Adaptado de [36].

3.4.2 Oxidação do Papel Isolante

Várias reações de oxidação podem ocorrer com a celulose, catalisadas por metais como o cobre, formando aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos [40,43], conforme Figura 12.

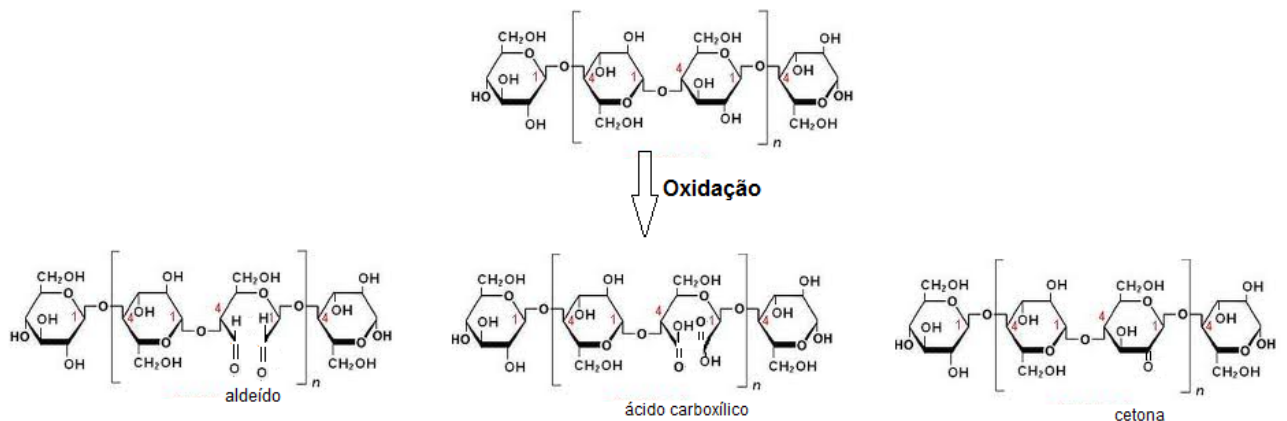


Figura 12. Representação esquemática da reação de oxidação da celulose com formação de aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas. Adaptado de [36].

Estudos envolvendo o envelhecimento acelerado de amostras de OMI e PC, realizados por Liland e colaboradores [44] comprovaram que a presença de oxigênio dissolvido no óleo isolante aumenta muito a taxa de degradação da celulose, com significativa redução do grau de polimerização (GP) do papel em curto espaço de tempo [44].

3.4.3 Pirólise do Papel Isolante

A pirólise é um fenômeno que ocorre a temperaturas acima de 140°C na ausência de oxigênio. Operando sob condições normais, a temperatura dos enrolamentos é cerca de 60°C acima da temperatura ambiente, logo, os equipamentos não trabalham na temperatura necessária para que ocorra a pirólise do papel [6,40].

Entretanto, os transformadores estão sujeitos à formação de pontos quentes, sobretensões, arcos elétricos e outras falhas que elevam significativamente a temperatura do sistema, causando problemas como o mostrado na Figura 13, onde se nota a degradação do papel isolante e exposição dos enrolamentos de cobre.



Figura 13. Imagem de pirólise do papel isolante causada por falhas no transformador [45].

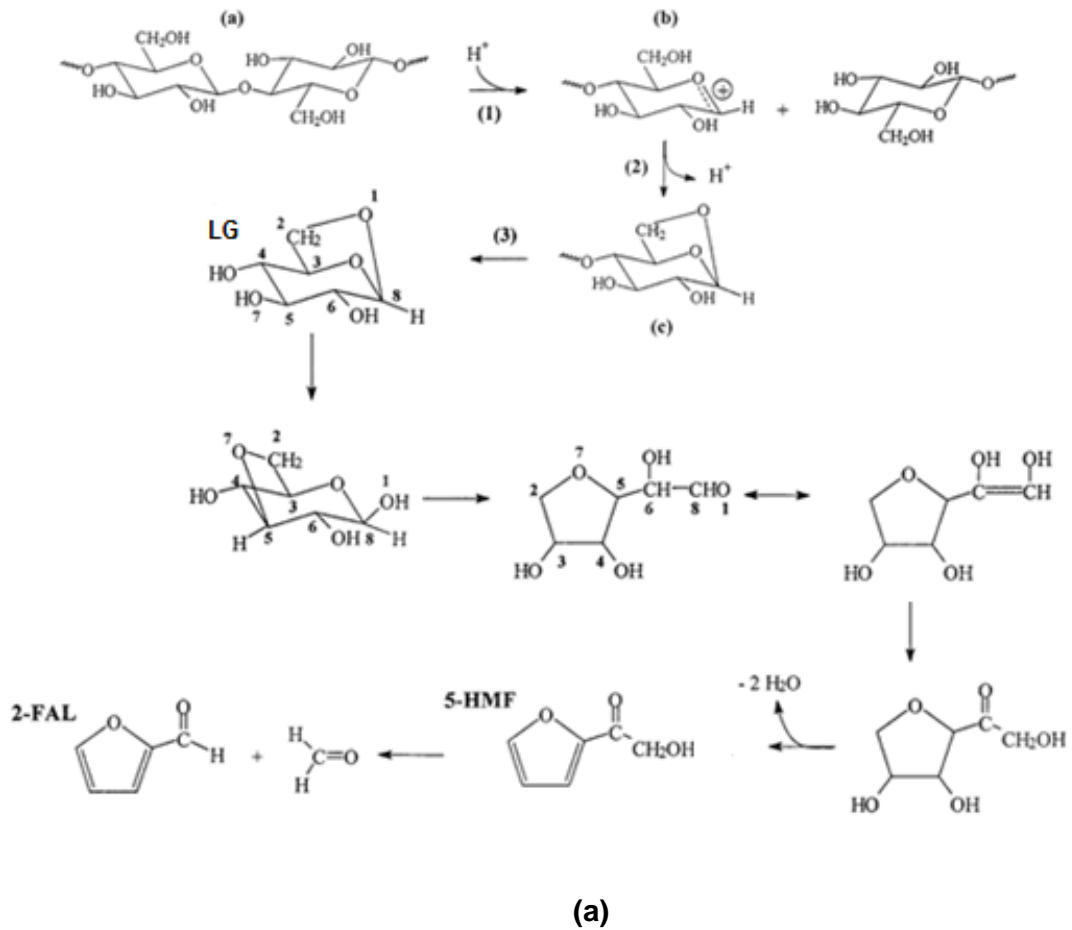
3.4.4 Indicadores Químicos da Degradação do Papel Isolante

Sendo o papel isolante o fator determinante da vida útil do transformador e impossível de ser amostrado com o mesmo em operação, é necessária a utilização de formas indiretas de avaliação do seu estado de degradação.

Uma forma direta de avaliar o nível de degradação do papel é por meio do grau de polimerização (GP), que expressa o número médio de unidades de glicose presentes na celulose. O valor inicial de GP da celulose é em torno de 1200. A secagem e o condicionamento dos enrolamentos, processos que fazem parte da fabricação do equipamento, reduzem o GP a cerca de 1000. Para valores de GP superiores a 500, a resistência mecânica é praticamente independente do valor de GP, mas à medida que o GP decresce, entre 500 e 200, a resistência mecânica é reduzida em até 50% do valor inicial,

valor considerado o final da vida útil do equipamento em termos de resistência. Em termos de GP o final de vida do papel se dá quando se tem valores abaixo de 200 [35].

Indiretamente, são feitas avaliações da degradação do papel por meio da identificação e quantificação de compostos furânicos presentes no óleo. Eles são produtos da hidrólise do papel seguida de oxidação, como mostra o mecanismo da Figura 14 e alguns deles possuem grande afinidade pelo líquido isolante, podendo ser identificados por cromatografia a líquido de alta eficiência (*HPLC* ou *CLAE*). São eles: 2-furfuraldeído (2-FAL), 2-acetilfurano (2-ACF), 5-metil-2-furfuraldeído (5-MF), 2-furfuol (2-FOL), 5- hidroximetil-2-furfuraldeído (5-HMF), cujas estruturas são mostradas na Figura 15. A avaliação da degradação do papel baseia-se, principalmente, na formação do 2-FAL por ser o mais estável em OMI entre os cinco [7].



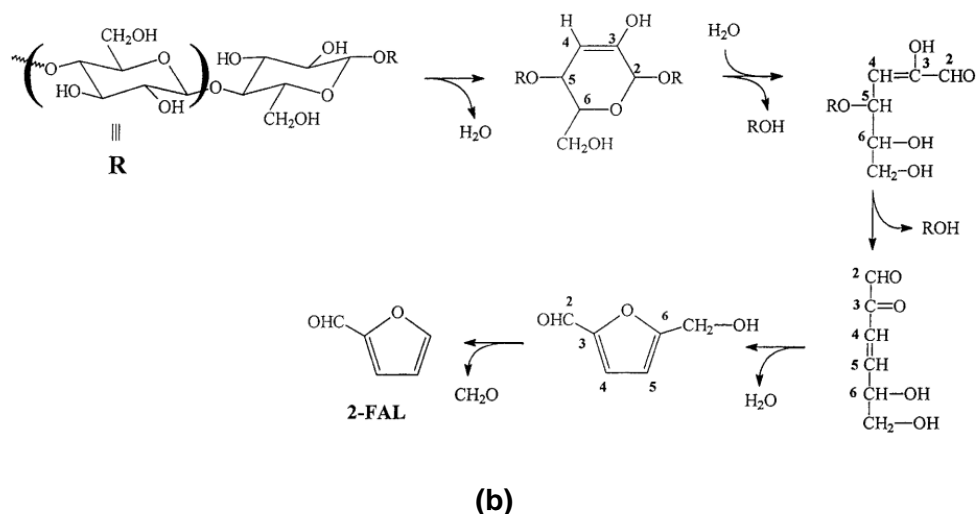


Figura 14. Mecanismo de degradação da celulose e produção de compostos furânicos (a) via formação do intermediário levoglucosana (LG) e (b) via direta [46].

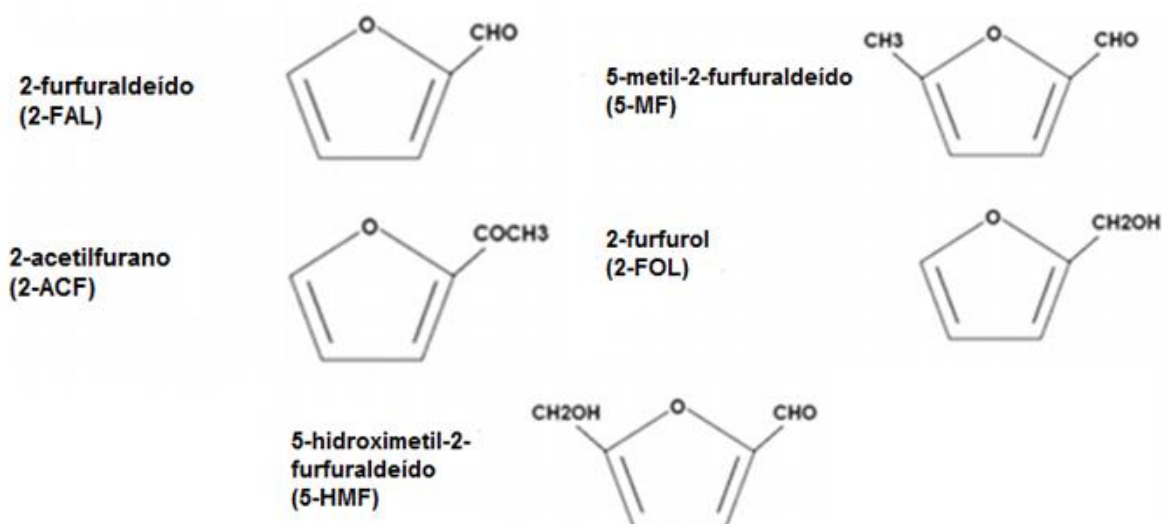


Figura 15. Estrutura química dos compostos furânicos [39].

Entretanto, resultados mostrados por Convener e colaboradores [7], após comparação interlaboratorial, indicaram que a formação dos compostos furânicos não está diretamente relacionada com o GP, sendo que o diagnóstico depende de vários fatores como temperatura, umidade, oxigênio, acidez do óleo, tipo de papel, variações climáticas às quais os equipamentos estão submetidos, características de operação do transformador, critérios de manutenção, histórico do óleo, entre outros [7].

A avaliação dos compostos furânicos baseia-se em modelos matemáticos de degradação sugeridos por uma série de pesquisadores [47]. Os trabalhos mais importantes foram publicados por Burton, Vuarchex, Chendong e De Pablo que relacionam a concentração

de 2-FAL encontrada no óleo mineral isolante com o GP esperado para o papel convencional, de modo a prever o tempo de vida de determinado equipamento [21], uma vez que o papel não pode ser amostrado [7].

- Modelo do Burton [21]:

$$\log[2FAL] = 2,5 - 0,0046.GP$$

Equação 1

- Modelo de Vuarchex [21]:

$$\log[2FAL] = 2,6 - 0,0049.GP$$

Equação 2

- Modelo de Chendong [21]:

$$\log[2FAL] = 1,5 - 0,0035.GP$$

Equação 3

- Modelo de De Pablo [21]:

$$GP. ([2FAL] + 2,3) = 1850$$

Equação 4

Sendo assim, para a mesma concentração de 2-FAL é possível obter valores completamente diferentes de GP dependendo do modelo seguido, como visto na Figura 16, além disso, a degradação do papel não é uniforme dentro do equipamento existindo, para cada teor de 2-FAL, uma distribuição de valores de GP que depende da heterogeneidade do grau de envelhecimento do isolamento sólido, já que este é submetido a diferentes temperaturas (como na ocorrência de sobretensões, arcos elétricos e pontos quentes) e teores de umidade em zonas distintas de um mesmo equipamento [21].

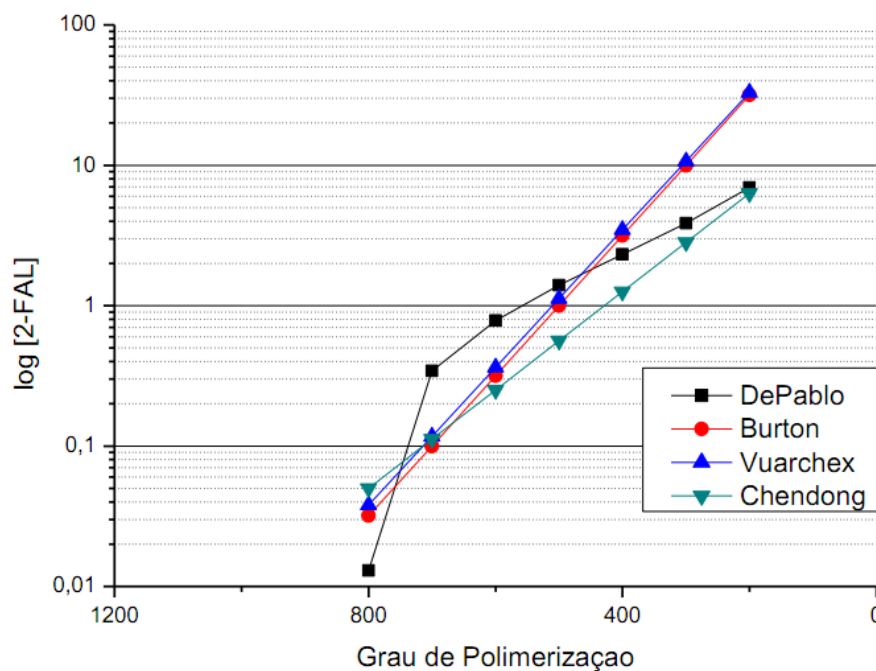


Figura 16. Diferentes modelos de correlação entre a concentração de 2-FAL e GP [16].

Martins [25], Liao [48] e Xiang [49] juntamente com seus respectivos colaboradores, avaliaram a presença dos compostos furânicos em ENIs. Em todos os estudos se identificou uma concentração maior de 2-FAL em OMI do que em ENI, para amostras envelhecidas sob as mesmas condições. Alguns relatam que essas observações devem-se à possível proteção do papel por parte do ENI retirando a umidade do papel, outros, que o tipo de óleo influencia na solubilidade e estabilidade dos compostos furânicos e comprometeria a sua correta quantificação.

Em um de seus trabalhos, Martins [6] estudou a formação desses compostos durante a degradação do PT após envelhecimento acelerado em estufa. Segundo a autora, os compostos 2-FAL e 5-HMF reagem com as amins primárias das bases nitrogenadas usadas na termoestabilização deste tipo de papel por reações conhecidas como Reações de Maillard e catalisadas por condições levemente ácidas, altas temperaturas e baixas concentrações de água, logo, o 2-FAL não seria um indicador tão sensível para o PT. Os resultados do trabalho mostraram, ainda, o 2-FOL como possível indicador da degradação do PT, uma vez que foi encontrado em concentrações significativas e se manteve estável no OMI envelhecido na presença de PT [6]. Entretanto, a comparação interlaboratorial reportada por Convener e colaboradores [7] indicou que a confiabilidade da análise 2-FOL não é boa por se tratar de um composto instável [7].

A degradação da celulose pode seguir diferentes rotas e dar origem a uma série de compostos, como mostra a Figura 17. Além disso, o composto levoglucosana (LG), que segundo Scheirs e colaboradores [46] é um intermediário da formação do 2-FAL e formado

após hidrólise seguida de oxidação do papel, pode dar origem a vários outros compostos, dependendo da rota de degradação seguida (Figura 18) [50].

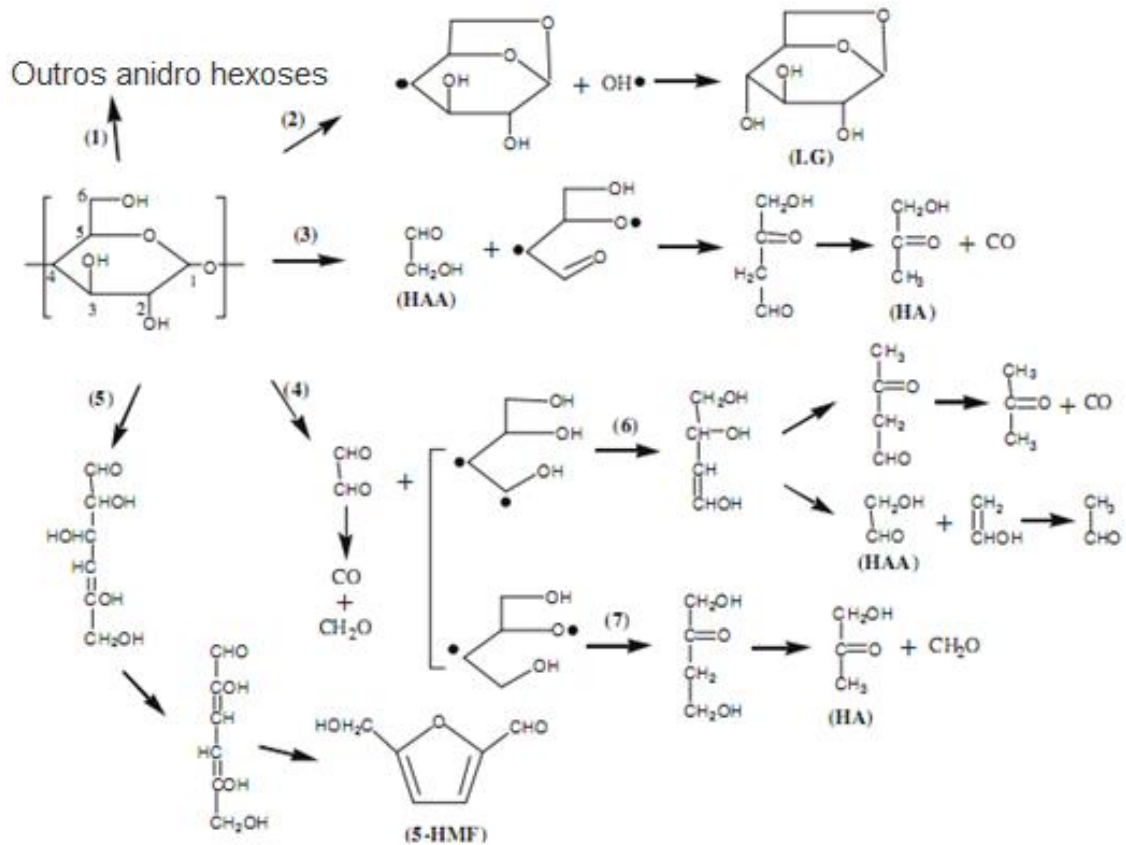


Figura 17. Principais produtos de degradação da celulose [50].

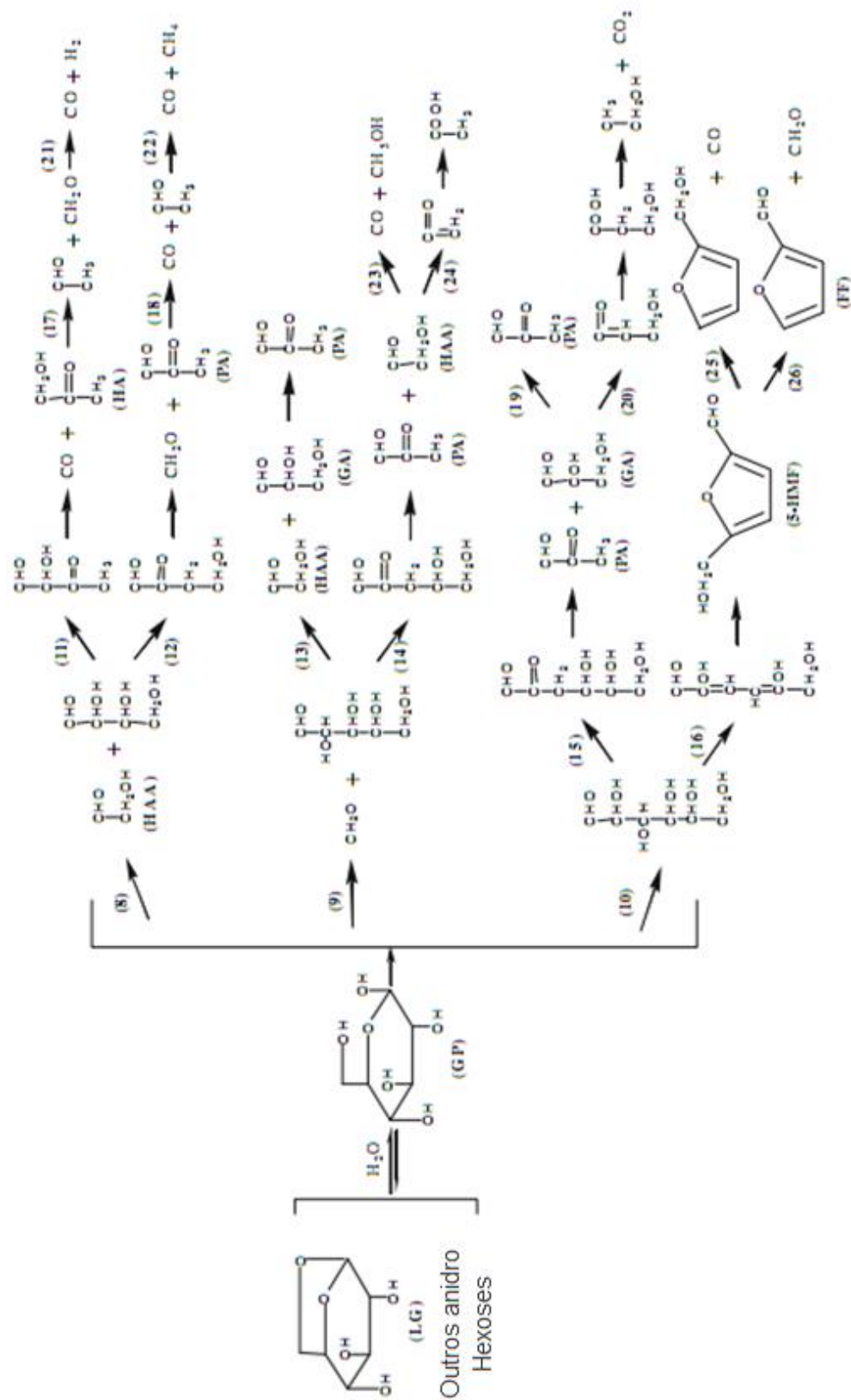


Figura 18. Produtos formados a partir do intermediário levoglucosana (LG) [50].

Pesquisas importantes sobre novos marcadores de envelhecimento começaram em 2001 no Instituto de Pesquisa de Hydro-Québec (IREQ), no Canadá. Durante os testes de envelhecimento térmico em sistemas de papel/óleo, várias moléculas com potencial significativo de diagnóstico foram qualificadas, são elas: acetaldeído, acetona, metanol, butanol, 2-butanona, etanol e o dissulfureto de carbono. Porém, levando em conta os subprodutos de oxidação do óleo, apenas a acetona, o metanol, o butanol e etanol foram selecionados para posterior análise. A estabilidade destes compostos em OMI foi testada a diferentes temperaturas e o metanol se mostrou mais estável [8-10].

Recentemente, Jalbert e colaboradores [10,11], descreveram o metanol e o etanol como produtos do envelhecimento do isolamento sólido em OMI. Em sua publicação, os autores revelaram a existência de uma relação direta entre a produção de metanol e a ruptura de ligações 1,4- β -glicosídicas da celulose [10]. No estudo, indicaram que a combinação de um amostrador *headspace* juntamente com um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (HS-GC-MS), permitiria a determinação de metanol e etanol na matriz complexa de óleo. Posteriormente, eles demonstraram que a energia de ativação (E_A) de formação desta molécula e o fator exponencial (A_A) são da mesma ordem que a despolimerização da cadeia de celulose [8-9]. Nas amostras de campo, ao contrário dos testes laboratoriais de envelhecimento, foi observado que a presença de etanol, pode ser igual ou maior do que o metanol gerado. Suspeita-se que essa característica possa permitir novas ferramentas complementares de diagnóstico sobre as condições de isolamento de transformadores [12].

Schaut e colaboradores [51-52] realizaram um estudo para analisar o metanol como marcador de envelhecimento do papel isolante. O método de análise HS-GC-MS foi desenvolvido, seguido por uma validação para diferentes condições de transformadores. As amostras de OMIs de transformadores de potência de várias usinas nucleares e de carvão belgas vêm sendo analisadas desde meados de 2009 e os resultados são acompanhados periodicamente para correlacionar com a análise dos compostos furânicos. Enquanto o 2-FAL não era encontrado, o metanol detectado apresentava uma quantidade considerável, o que revelou certa degradação do papel, sendo possível, então, utilizá-lo como indicador químico [51]. Também foi evidenciado que o metanol é sujeito a flutuações que poderiam ser atribuídos à temperatura, pois o equilíbrio entre o óleo e o papel depende da temperatura, mesmo fenômeno observado para o 2-FAL. Em outro estudo foi demonstrado que o metanol pode ser utilizado como análise de confirmação para a análise de 2-FAL, pois em amostras de óleo com quantidades elevadas de 2-FAL, também foram observadas quantidades elevadas de metanol [51-52].

Jalbert e colaboradores [10-11] demonstraram a aplicação do metanol como indicador para avaliar o envelhecimento do papel em transformadores de potência. A principal vantagem

desta molécula, em relação ao 2-FAL, é a sua capacidade de ser gerada na degradação do PT, independentemente da temperatura e da umidade presente no isolamento [10-11].

As técnicas de avaliação da degradação dos sistemas isolantes papel/óleo utilizadas atualmente pelo setor elétrico apresentam desvantagens e incoerências. Conforme citado anteriormente, os indicadores de degradação não apresentam a mesma eficiência para os diferentes tipos de papéis disponíveis. Além disso, os parâmetros de avaliação são válidos para cada equipamento individualmente, não havendo um padrão seguido por todos. Ainda, quando o óleo é trocado ou regenerado, o histórico de degradação do isolamento é perdido, pois todos os indicadores presentes no fluido são retirados, porém, o sistema isolante continua em degradação [53].

Novas técnicas para avaliação do estado de degradação do papel foram estudadas, entre elas espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta (UV) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), entretanto, todas necessitam da retirada de amostras de papel dos transformadores, o que as inviabiliza [53].

Assim, o presente trabalho buscou avaliar a eficiência de alguns dos indicadores de degradação do papel e óleo isolantes utilizados pelo setor elétrico, por meio do envelhecimento acelerado de sistemas contendo óleo mineral ou éster natural isolante e papel convencional ou papel termoestabilizado isolante, a fim de evidenciar a necessidade de desenvolvimento de indicadores eficientes e universais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais, a metodologia, os equipamentos e as técnicas utilizadas neste trabalho estão descritas a seguir.

4.1 MATERIAIS EM ESTUDO

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes óleos:

- Óleo mineral AV-60IN da Petrobras, caracterizado conforme o Regulamento Técnico ANP nº36 de 2008 [37]:

Tabela 4. Características físico-químicas do OMI.

Ensaio	Métodos	AV-60IN
Índice de neutralização	ABNT NBR 14248	0,01 mg KOH/g óleo
Teor de água	ABNT NBR 10710	17 ppm
Densidade a 20°C	ABNT NBR 7148	0,8894 g/cm ³
Perdas dielétricas a 20°C	ABNT NBR 12133	0,03%
Perdas dielétricas a 100°C	ABNT NBR 12133	0,08%
Rigidez dielétrica (eletrodo disco)	ABNT NBR 6869	57 kV
Rigidez dielétrica (eletrodo calota)	ABNT NBR 10859	70 kV
Ponto de fulgor	ABNT NBR 11341	138°C
Viscosidade a 40°C	ABNT NBR 10441	10,31 cSt
Tensão interfacial	ABNT NBR 6234	51,2 dina/cm
Ponto de anilina	ABNT MB 299	78°C
Enxofre corrosivo	ABNT NBR 10505	Não corrosivo
Carbono aromático	ASTM D 2140	4%
Carbono parafínico	ASTM D 2140	48%
Carbono naftênico	ASTM D 2140	48%

FONTE: Laboratório de Óleos Isolantes, LACTEC, 2012.

- Éster natural isolante, Envirotemp FR3 da Cargill, caracterizado segundo métodos indicados na norma ABNT NBR 15422 [38]:

Tabela 5. Características físico-químicas do ENI.

Ensaio	Método	Envirotemp FR3
Índice de neutralização	ABNT NBR 14248	0,02 mg KOH/g óleo
Teor de água	ABNT NBR 10710	54 ppm
Densidade a 20°C	ABNT NBR 7148	0,9192 g/cm ³
Perdas dielétricas a 20°C	ABNT NBR 12133	0,13%
Perdas dielétricas a 100°C	ABNT NBR 12133	3,9%
Rigidez dielétrica (eletrodo disco)	ABNT NBR 6869	36 kV
Rigidez dielétrica (eletrodo calota)	ABNT NBR 10859	77 kV
Ponto de fulgor	ABNT NBR 11341	308°C
Viscosidade a 40°C	ABNT NBR 10441	35,99 cSt
Viscosidade a 100°C	ABNT NBR 10441	8,57 cSt
Ponto de fluidez	ABNT NBR 11349	-7°C
Ponto de combustão	ABNT NBR 11341	342°C

FONTE: Laboratório de Óleos Isolantes, LACTEC, 2012.

Os papéis foram adquiridos da marca Isoletri e possuíam as seguintes especificações:

- Papel *kraft* isolante com 0,1 mm de espessura e 15 mm de largura, lote 11/049.
- Papel *kraft* termoestabilizado com 0,09 mm de espessura e 15 mm de largura, lote 11049.

4.2 ESCOLHA DAS FORMAS DE SECAGEM PRÉVIA DOS PAPÉIS E TEMPERATURAS DE ENVELHECIMENTO

A fim de minimizar os efeitos do oxigênio e da temperatura sobre a degradação do papel isolante e avaliar os efeitos da secagem tradicional em estufa sobre a integridade do mesmo, os papéis utilizados neste estudo foram também secos em dessecador à temperatura ambiente e sob vácuo.

A escolha da temperatura de 100°C para um dos envelhecimentos e o tempo de retiradas foi baseado em trabalhos realizados anteriormente no Lactec [16-17,26]. A lenta degradação observada para os sistemas contendo papéis secos em dessecador envelhecidos nessa temperatura contribuiu para a escolha de uma temperatura mais elevada, neste caso, 150°C.

Sabe-se que os transformadores operam, em condições normais, à temperatura de 60°C por um período mínimo de, aproximadamente, 20 anos [6]. Assim, a temperatura de 150°C, aqui escolhida, aceleraria consideravelmente a degradação dos sistemas, levando a formação, em menor tempo, dos produtos e indicadores de degradação do isolamento.

4.3 ENVELHECIMENTO TÉRMICO ACELERADO COM SECAGEM DOS PAPÉIS EM ESTUFA

Foram preparados quatro sistemas de amostras: (1) éster natural e papel termoestabilizado (ENI-PT), (2) éster natural e papel convencional (ENI-PC), (3) óleo mineral e papel termoestabilizado (OMI-PT) e (4) óleo mineral e papel convencional (OMI-PC) para este estudo.

Primeiramente, foram enroladas tiras de papel com 4 metros de comprimento, seguida de secagem em estufa a vácuo por 2 horas a temperatura de 100°C e deixados em dessecador até o uso. Em frascos de vidro de 250 mL com tampa esmerilhada (tipo DBO) foram adicionados 210 mL de óleo e borbulhou-se N₂ (pureza 99,9%) por 10 minutos. Placas de cobre eletrolítico, medindo 10 mm de largura e 20 mm de comprimento lixadas e polidas com carbureto de silício e acetona, também foram inseridas nos sistemas.

Em cada frasco com óleo foi colocado um rolinho de papel e uma placa de cobre eletrolítico, seguindo a especificação de cada sistema, como mostrado na Figura 19.

Foram também, preparadas amostras “branco”, preparadas da mesma maneira que as demais mas sem a presença de papel nos frascos.



Figura 19. Amostras (a) OMI-PC e (b) ENI-PC antes do envelhecimento térmico acelerado.

FONTE: O autor, 2012.

As amostras preparadas foram dispostas em estufa à temperatura de 100°C e 150°C. Ocorreram retiradas a cada 15 dias por um período de 135 dias para a temperatura de 100°C e a cada 7 dias por um período máximo de 42 dias para as amostras envelhecidas a 150°C para avaliação. Em todas as retiradas, as amostras foram deixadas em ambiente escuro por 24 horas antes de iniciar as análises.

4.4 ENVELHECIMENTO TÉRMICO ACELERADO COM SECAGEM DOS PAPÉIS EM DESSECADOR

Os papéis novos foram deixados em dessecador preenchido com sílica e sob vácuo por 15 dias em ambiente escuro, em seguida, procedeu-se a montagem dos sistemas e distribuição das amostras em estufas de acordo com a metodologia descrita no *Item 4.2*. Para a temperatura de 100°C, as retiradas foram realizadas a cada 21 dias por um período máximo de 126 dias e a cada 7 dias por um período de 42 dias para as amostras a 150°C.

4.5 ANÁLISES E ENSAIOS REALIZADOS COM OS ÓLEOS NOVOS E ENVELHECIDOS

As amostras de óleo foram analisadas de acordo com os ensaios descritos a seguir.

4.5.1 Índice de Neutralização

O índice de neutralização é um ensaio titulométrico que avalia a presença de compostos ácidos nos fluidos isolantes. No caso do OMI, este ensaio pode ser relacionado com o ensaio de tensão interfacial, pois a redução da tensão interfacial óleo/água é atribuída à formação de compostos polares, entre eles os ácidos carboxílicos o que contribui para o aumento da acidez do óleo, medida pelo índice de neutralização do mesmo.

A titulação colorimétrica para determinação do índice de neutralização (IN) das amostras de óleos foi realizada conforme norma ABNT NBR 14248 [54]. Para tal, 10 mL de amostra foram dissolvidos em 100 mL de solvente composto por álcool isopropílico, água e tolueno e acrescentado indicador alaranjado de metila. A titulação foi feita com solução 0,1 mol.L⁻¹ de hidróxido de potássio (KOH) até a observação visual do ponto de viragem. Os resultados foram substituídos na Equação 5, a partir da qual foi obtida a massa de KOH necessária para a neutralização dos ácidos.

$$IN = \frac{[(A - B) \cdot M \cdot 56,1]}{d}$$

Equação 5

onde, A é o volume de KOH necessário para a titulação da amostra, B é o volume de KOH para a titulação do branco (solvente e indicador), M é a concentração da solução titulante e d a densidade da amostra.

4.5.2 Tensão Interfacial

A realização do ensaio de tensão interfacial óleo/água tem por objetivo acompanhar a formação de compostos polares (álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos e água) durante a degradação do óleo. É aplicado apenas ao OMI, pois, uma vez que os triacilgliceróis que constituem o ENI apresentam extremidades polares, é difícil avaliar se a baixa tensão interfacial medida para este fluido é decorrente da natureza do ENI ou da sua degradação.

Com a progressão do envelhecimento e conseqüente aumento da taxa de degradação do óleo, espera-se que a tensão interfacial óleo/água diminua, pois a formação de compostos polares aumenta a interação entre as duas substâncias.

Para a determinação da tensão interfacial óleo-água, baseada na norma ABNT NBR 6234 [55], foi utilizado o Tensiômetro Krüss, modelo K10ST e anel de platina marca Heraeus Vectra. A tensão interfacial obtida no ensaio (P) é usada no cálculo da tensão interfacial corrigida, conforme Equação 6.

$$Tensão\ interfacial = P \cdot F$$

Equação 6

onde F é o fator de correção calculado a partir da Equação 7.

$$F = 0,7250 + \sqrt{\frac{1,452P}{C^2(D - d)} + 0,04534} - \frac{1,679}{R/r}$$

Equação 7

sendo C a circunferência do anel de platina, D a densidade da água, d a densidade da amostra, R o raio do anel de platina e r o raio do arame do anel.

4.5.3 Compostos Furânicos

Para a análise cromatográfica, os compostos furânicos foram extraídos das amostras de OMI de acordo com o procedimento descrito em norma [56]: adicionou-se 2 mL de acetonitrila a 10 mL de óleo mineral, a solução foi agitada, seguida de centrifugação. Da solução sobrenadante, foram retirados 200 μ L e adicionado 800 μ L de água destilada.

A extração dos compostos furânicos das amostras de ENI seguiu duas metodologias distintas.

- Método 1: Seguiu-se a metodologia descrita por Akplinar e colaboradores [57] adaptada da seguinte forma: Tomou-se 5 mL de amostra de óleo e procedeu-se 3 extrações repetidas utilizando-se 3 mL de solvente acetonitrila/água (70:30) com separação das fases em centrífuga.
- Método 2: realizada como descreve Durmaz & Gökmen [58], onde se tomou 0,5 mL da amostra a ser analisada e realizou-se 3 extrações com 1 mL da solução metanol/água (70:30) seguidas de agitação vigorosa, centrifugação e separação da fase superior.

A quantificação dos compostos furânicos presentes nas amostras foi realizada conforme norma ABNT NBR 15349 [56] por cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) em equipamento Finnigan-Surveyor, marca Thermo Electron Corporation, coluna C18 5 μ m (4,6 cm X 250 mm) marca Pickering Laboratories, fase móvel acetonitrila/água (20:80) acoplada a detecção por UV.

4.5.4 Viscosidade cinemática a 40°C

A determinação da viscosidade cinemática é uma forma de avaliar a degradação térmica do ENI durante o envelhecimento. O método viscosimétrico adotado baseia-se na norma ABNT NBR 10441 [59], sendo realizado em banho termostatizado a 40°C \pm 0,02°C, marca Precilabo Haake DL30 e colunas viscosimétricas capilares, marca Schott-Geräte tipo Cannon-Fenske.

A viscosidade cinemática (ν) é obtida a partir da constante da coluna (k) e do tempo de escoamento (t) como mostrado na Equação 8:

$$\nu = k \cdot t$$

Equação 8

4.6 ANÁLISES E ENSAIOS REALIZADOS COM OS PAPÉIS NOVOS E ENVELHECIDOS

Para a caracterização dos papéis novos e avaliação dos papéis envelhecidos foram realizados os ensaios de grau de polimerização (GP), ensaios mecânicos e análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detecção de energia dispersiva de raios X (EDS) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) conforme descritos a seguir.

Antes das análises das amostras de papéis foi feita a extração do óleo impregnado com o auxílio do equipamento ASE 200 Accelerated Solvent Extractor marca Dionex®, à temperatura de 100°C e pressão de 100 psi utilizando hexano como solvente e tempo de extração de 30 minutos. Após o processo de extração, as amostras foram colocadas em estufa a 100°C por 1 h e deixadas em dessecador.

4.6.1 Grau de Polimerização (GP)

O ensaio de GP foi baseado no método viscosimétrico descrito na norma ABNT NBR IEC 60450 [60]. Para tal ensaio, foram pesados $0,0250 \pm 0,0005$ g de papel isolante sendo adicionados 20 mL de água e 20 mL de solução aquosa de hidróxido de bis(etilenodiamina) de cobre II (Cuen) 1 mol.L^{-1} e borbulhado N_2 99,9% por 5 minutos. A solução obtida ficou sob agitação por 4 horas seguida de medida viscosimétrica em viscosímetro capilar marca Schott-Geräte tipo Cannon-Fenske imerso em banho de água a $20^\circ\text{C} \pm 0,1$. O grau de polimerização médio (Equação 11) é calculado a partir da viscosidade intrínseca (Equação 10), que por sua vez é deduzida do cálculo de viscosidade específica da solução de papel em Cuen (Equação 9).

$$v_s = \frac{\text{Viscosidade da solução de papel} - \text{viscosidade do solvente}}{\text{Viscosidade do solvente}}$$

Equação 9

$$v_s = [\eta] \cdot c \cdot 10^{k \cdot [\eta] \cdot c}$$

Equação 10

onde c é a concentração da solução e k é a constante de Martin. Para papéis isolantes, $k = 0,14$.

$$[\eta] = K \cdot GP^\alpha$$

Equação 11

$K = 0,0075$ e $\alpha = 1$ são coeficientes tabelados característicos Mark Houwink do sistema polímero-solvente e do monômero, respectivamente.

4.6.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos no espectrofotômetro Bruker modelo Vertex 70, com resolução de 4 cm^{-1} utilizando a técnica de refletância com acessório de ATR em cristal de ZnSe com sequência de 32 varreduras na região de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . As amostras foram dispostas diretamente no acessório, sendo aplicada pressão para melhor contato entre o papel e o cristal.

Após obtenção dos espectros de FTIR-ATR, foi possível determinar o consumo da dicianodiamida presente nas amostras de papel termoestabilizado por meio da integração das áreas do pico referente a este composto e de um pico de referência.

Para tal, foi utilizada a razão (Equação 12):

$$\text{Teor de dicianodiamida} = \frac{\text{área da região entre } 2244,99 \text{ e } 2040,55 \text{ cm}^{-1}}{\text{área da região entre } 1188,07 \text{ e } 914,19 \text{ cm}^{-1}}$$

Equação 12

4.6.3 Resistência à Tração

Seis corpos de prova de cada amostra foram tracionados à umidade controlada em 52%, temperatura de 20°C e velocidade de 10 mm/min em equipamento Instron modelo 4467 com célula de carga 100 kN . O comprimento inicial das amostras a temperatura ambiente foi de 10 mm . Por meio deste ensaio foi obtida a resistência à tração na ruptura do papel.

4.7 AVALIAÇÃO DO METANOL FORMADO NA DEGRADAÇÃO DO PAPEL ISOLANTE IMERSO EM OMI

4.7.1 Desenvolvimento de metodologia cromatográfica

Foi desenvolvida uma metodologia de quantificação de metanol em OMI utilizando cromatografia a gás com detecção por ionização de chama (GC-FID). Os parâmetros adotados nas análises estão na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros cromatográficos para quantificação do metanol.

Equipamento	THERMO TRACE GC
Coluna	Petrocol 150 m, marca Supelco
Gases	Arraste: He 2,5 mL min ⁻¹ (fluxo constante);
Temperaturas	Headspace: 90°C durante 30 minutos Coluna: 50°C durante 1 minuto; 10°C/minuto até 180°C; 180°C, mantendo essa temperatura até o final da corrida cromatográfica. Detector: 250°C Injetor: 250°C
Detalhes	<i>Split</i> : 1:4 Quantidade de amostra do <i>vial</i> : 10 g Volume injetado 500 µL Tempo de retenção do metanol: 9,1 minutos

FONTE: O autor, 2013.

4.7.2 Preparação de amostras envelhecidas termicamente

Foram preparadas amostras em frascos para *headspace* de 22 mL com um pedaço de cobre (lixado e limpo com carbureto de silício e acetona), 10 g de OMI novo (com borbulhamento de nitrogênio 99,9% por 5 minutos) e um rolo de 1 metro de papel (PT ou PC), seco em estufa a vácuo a 100°C por 2 horas sob vácuo.

As amostras foram fechadas com septo de PTFE/silicone e colocadas na estufa a 100°C para o envelhecimento. Foram retiradas triplicatas com 3 semanas para a avaliação do envelhecimento do papel, com a análise de metanol, compostos furânicos e GP do papel. Também foram preparadas amostras “branco”, sem o papel, deixadas nas mesmas condições.

4.7.3 Reações de esterificação

Em um frasco *vial* de 22 mL, foram preparadas soluções com 2,5 mL de OMI novo ou retirado de transformador e 250 µL metanol (Metanol grau HPLC 99,9%– Carlos Erba Reagents), 250 µL de ácido fórmico ou 250 µL de ácido acético (Ácido Acético Glacial 99,9%

Fisher Chemical) como mostrado na Tabela 7. Foram preparadas amostras com e sem um pedaço de cobre de aproximadamente 1 cm. Todas as amostras foram imediatamente seladas com o septo de 20 mm PTFE/silicone e ficaram em estufa por uma semana a 75°C.

Tabela 7. Amostras de OMI com reagentes da esterificação.

	Amostra	Tipo de óleo	Catalisador
1	metanol + ácido fórmico	novo	cobre
2	metanol + ácido fórmico	novo	-
3	metanol + ácido acético	novo	cobre
4	metanol + ácido acético	novo	-
5	metanol + ácido fórmico	usado	cobre
6	metanol + ácido fórmico	usado	-
7	metanol + ácido acético	usado	cobre
8	metanol + ácido acético	usado	-

FONTE: O autor, 2013.

Após o período de envelhecimento, as amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com o espectrômetro da marca Bomem, modelo MB 100 em cela de KBr com caminho ótico de 0,5 mm, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 varreduras.

Também foram realizadas análises do OMI com somente um dos ácidos ou metanol, como “branco” para comparações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o desenvolvimento desse trabalho.

5.1 TENSÃO INTERFACIAL

Na Figura 20 são mostrados os resultados obtidos para as amostras envelhecidas a 100°C na presença e na ausência de papel isolante, com erro de 2 dina/cm [55]. Nota-se que a tensão interfacial das amostras “branco” e com papéis secos em dessecador ficaram muito próximas a 40 dina/cm, valor característico de óleos novos (conforme Tabela 2. Características principais do OMI novo e em uso.) com redução da tensão interfacial em cerca de 20% entre o início e o fim do envelhecimento, indicando que o sistema manteve-se preservado e que a degradação observada para o OMI não foi influenciada pelo papel, uma vez que as amostras “branco” e na presença de papel apresentarem o mesmo comportamento.

Para aqueles sistemas envelhecidos com papéis secos em estufa é possível observar um comportamento bastante diferente. Houve acentuada redução da tensão interfacial, cerca de 18 dina/cm a menos nas primeiras retiradas, evoluindo para 44 dina/cm de redução a partir da fase intermediária do envelhecimento, chegando a valores próximos a 10 dina/cm, 8 dina/cm abaixo do limite mínimo estipulado para óleos em uso (vide Tabela 2. Características principais do OMI novo e em uso.).

Possivelmente a secagem em estufa, devido à alta temperatura, desencadeou os processos de degradação dos papéis, sendo acelerada, durante o envelhecimento, como se observa a partir da primeira retirada dos sistemas com papéis secos em estufa (Figura 20). Sabe-se que os produtos de degradação do papel são catalisadores da degradação do óleo [61], logo, pode-se dizer que os produtos formados durante a secagem contribuíram para que a degradação do óleo na presença do papel seco em estufa tenha sido maior que em presença de papel seco em dessecador.

Para o OMI, os dois tipos de papéis (PC e PT) apresentaram resultados muito próximos para a mesma forma de secagem, mostrando que, neste caso, o papel termoestabilizado não teve seu envelhecimento térmico retardado como se esperaria devido à adição de compostos termoestabilizantes realizada durante a fabricação deste tipo de papel.

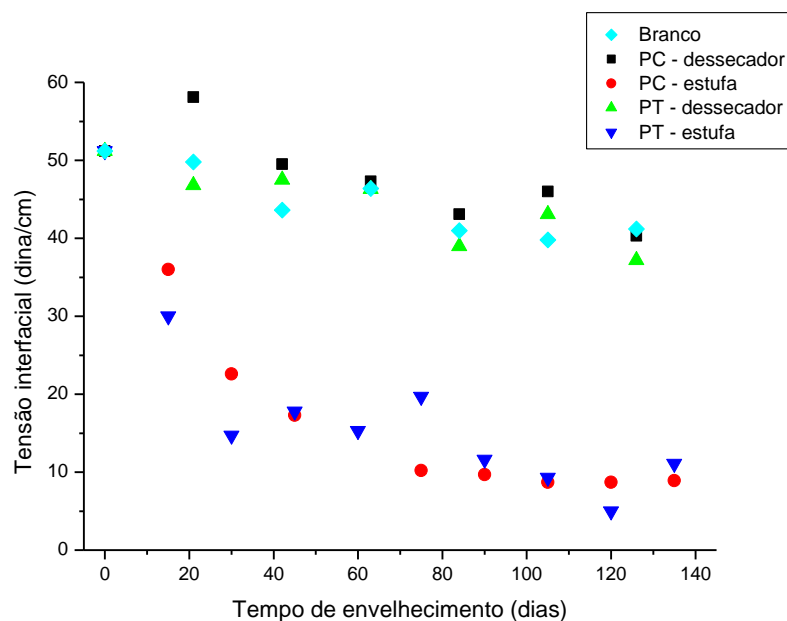


Figura 20. Tensão interfacial do sistema óleo/água das amostras de OMI envelhecidas a 100°C na presença ou ausência de PT e PC, por período máximo de 135 dias. FONTE: O autor, 2014.

Pode-se observar na Figura 21 que houve redução da tensão interfacial do OMI envelhecido a 150°C em todos os casos, independentemente da forma de secagem do papel, indicando que a degradação térmica foi predominante neste envelhecimento, conforme comentado anteriormente. Essa temperatura foi escolhida por ser mais nociva aos sistemas que a temperatura de 100°C e acelerar a formação de compostos indicadores de degradação dos fluidos e papéis isolantes, inclusive para aqueles secos em dessecador.

Até o período de 21 dias de envelhecimento, a amostra “branco” manteve uma alta tensão interfacial, porém, com 28 dias, a tensão interfacial desta reduz significativamente, mantendo-se abaixo de 20 dina/cm até o final do estudo. Esse comportamento pode ser devido ao aditivo antioxidante adicionado ao óleo: no início do envelhecimento, a degradação é lenta, pois ocorre o consumo do aditivo e preservação do óleo, porém, com o decorrer do envelhecimento e ausência de antioxidantes, o óleo fica sujeito à degradação.

As amostras de óleo envelhecidas na presença de PT apresentaram maior redução da tensão interfacial do que aquelas na presença de PC, possivelmente, o aditivo termoestabilizante adicionado a papel esteja migrando para o óleo, por efeito da alta temperatura, o que poderá ser comprovado com o ensaio de índice de neutralização, levando ao aumento a polaridade do óleo, porém, a tensão interfacial destas amostras se manteve estável até o final do envelhecimento, um indicativo de que, mesmo com o aditivo sendo extraído pelo óleo, a inibição de degradação do papel foi efetiva.

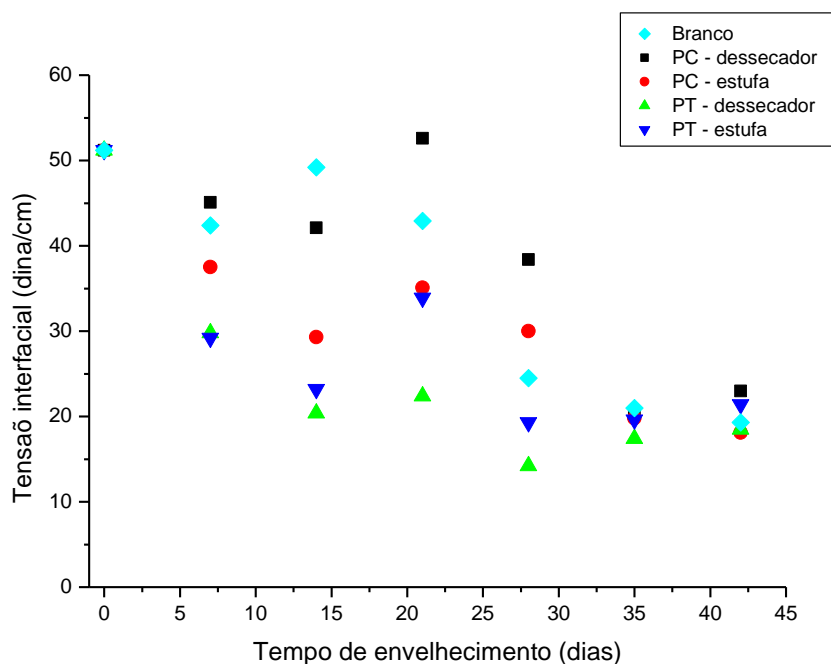


Figura 21. Tensão interfacial do sistema óleo/água das amostras de OMI envelhecidas a 150°C na presença ou ausência de PT e PC, por período máximo de 42 dias. FONTE: O autor, 2014.

5.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40°C

A determinação da viscosidade cinemática é importante para a avaliação da degradação do ENI. No caso do OMI, a viscosidade permaneceu inalterada com o envelhecimento.

As Figura 22 e Figura 23 mostram os resultados obtidos para o ensaio de viscosidade das amostras de ENI envelhecidas a 100°C e a 150°C, respectivamente. O ensaio não foi realizado com as amostras envelhecidas à temperatura de 100°C na presença de papéis secos em estufa, devido a problemas com o banho termostatizado e consta como sugestão de trabalhos a serem desenvolvidos futuramente.

Na Figura 22 observa-se que a viscosidade da amostra “branco” e de ENI envelhecida na presença de PC seco em dessecador aumenta no início e se mantém constante até 84 dias de envelhecimento. Após esse período, a viscosidade dessas amostras e daquela na presença de PT aumentam e se mantêm praticamente estáveis após 100 dias de envelhecimento.

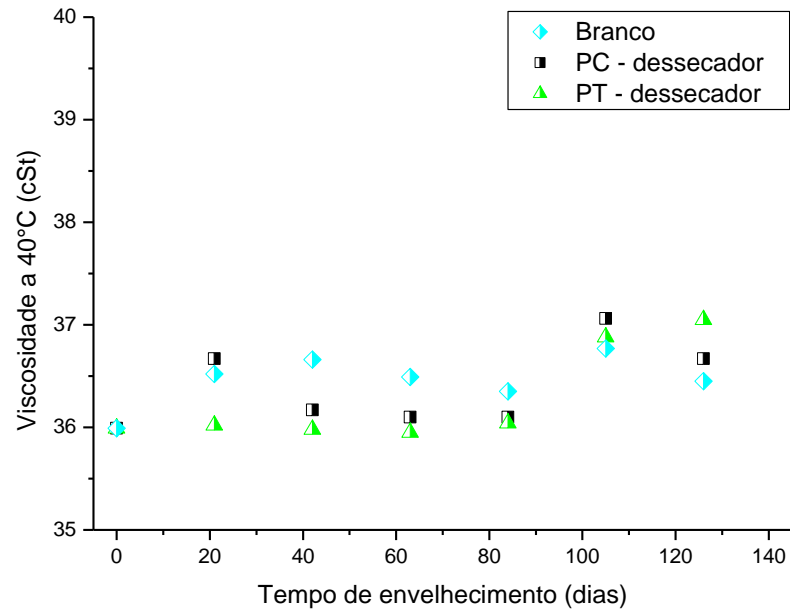


Figura 22. Viscosidade Cinemática a 40°C de amostras de ENI envelhecidas a 100°C na presença de papéis previamente secos em dessecador, por período máximo de 126 dias.

FONTE: O autor, 2014.

Na Figura 23 é possível notar o aumento da viscosidade cinemática de todas as amostras, inclusive para aquelas com menor tempo de envelhecimento, indicando que a degradação do ENI é rapidamente iniciada sob efeito da temperatura. Assim como observado para a temperatura de 100°C, a amostra de ENI envelhecida na presença do PT seco em dessecador apresentou menor variação da viscosidade quando comparada às demais amostras, indicando que este sistema apresenta menor velocidade de degradação, comportamento atribuído, possivelmente, à adição de agentes inibidores de degradação do papel termoestabilizado e à menor nocividade do método de secagem adotado para o papel em comparação com a secagem em estufa.

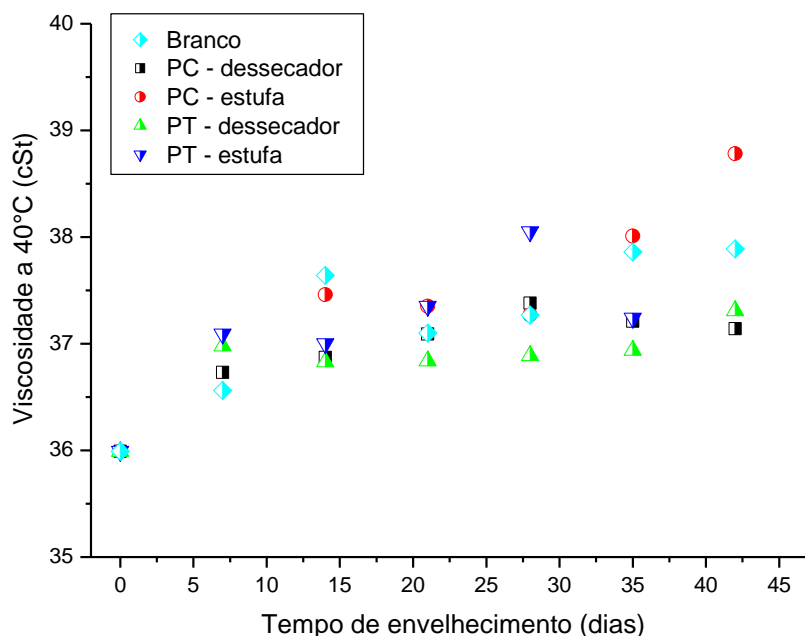


Figura 23. Viscosidade Cinemática a 40°C de amostras de ENI envelhecidas a 150°C na presença ou ausência de PT e PC, por período máximo de 42 dias. FONTE: O autor, 2014.

Durante o envelhecimento e na presença de oxigênio, o ENI tende a auto-oxidar por meio de reações entre as duplas ligações encontradas nos triacilgliceróis e o oxigênio disponível. Essas reações podem resultar em cisões da cadeia de celulose ou polimerização das moléculas [62].

As cisões de cadeia polimérica podem produzir moléculas de pesos moleculares tão baixos a ponto de serem voláteis e diminuir o peso molecular final, levando à redução da viscosidade do fluido. A polimerização, ao contrário, gera moléculas de pesos moleculares maiores que dos triacilgliceróis, o que resulta no aumento da viscosidade do ENI [62]. Desta forma, a concorrência entre as duas reações contribuem para pequenas alterações na viscosidade do fluido.

Observa-se que a temperatura de 150°C a polimerização tende a se sobressair em relação à cisão de cadeia, pois na Figura 23 nota-se o aumento da viscosidade para as amostras retiradas após 7 dias de envelhecimento, passando elas a exibir um comportamento constante após esse período.

Assim, pode-se dizer que se o ensaio de viscosidade cinemática fosse realizado isoladamente dos demais ensaios físico-químicos, não seria suficiente para avaliar a degradação do ENI, uma vez que a concorrência entre as duas reações contribui para pequenas alterações na viscosidade do fluido.

5.3 ÍNDICE DE NEUTRALIZAÇÃO

Na Figura 24 estão apresentados os resultados de índice de neutralização para o OMI envelhecido a 100°C na presença ou ausência de papel isolante. As amostras “branco” e com papéis secos em dessecador mantiveram-se inalteradas, sem a formação de ácidos carboxílicos durante o envelhecimento, pois não houve degradação acentuada dos sistemas, como se observa nas Figura 20 e Figura 24.

Acompanhando a redução da tensão interfacial (Figura 20), aquelas amostras cujos papéis foram previamente secos em estufa apresentaram aumento na concentração de compostos ácidos passando de 0,01 mg KOH/g óleo para quase 0,8 mg KOH/g óleo entre o início e o fim do envelhecimento acelerado, sendo que o aumento para 0,15 mg KOH/g óleo desse teor indica, segundo a Tabela 2, redução significativa da capacidade isolante do fluido, mostrando que, para essas amostras, houve acentuada degradação dos sistemas, seja por oxidação, seja por hidrólise, ambas catalisadas pelos produtos de degradação do papel.

A ausência de tendência de aumento do índice de neutralização e flutuação dos resultados observados para os sistemas contendo papéis secos em estufa pode ser devida a reação entre os compostos ácidos e outros compostos que possam estar presentes nos sistemas, como álcoois, cetonas e aldeídos formados a partir da degradação do óleo e do papel dando origem a produtos não ácidos ou ainda pela polimerização dos ácidos carboxílicos que tendem a formar borra - observada no fundo dos frascos em que o envelhecimento de papéis secos em estufa foi realizado - deixando, assim, de influenciar na acidez do óleo.

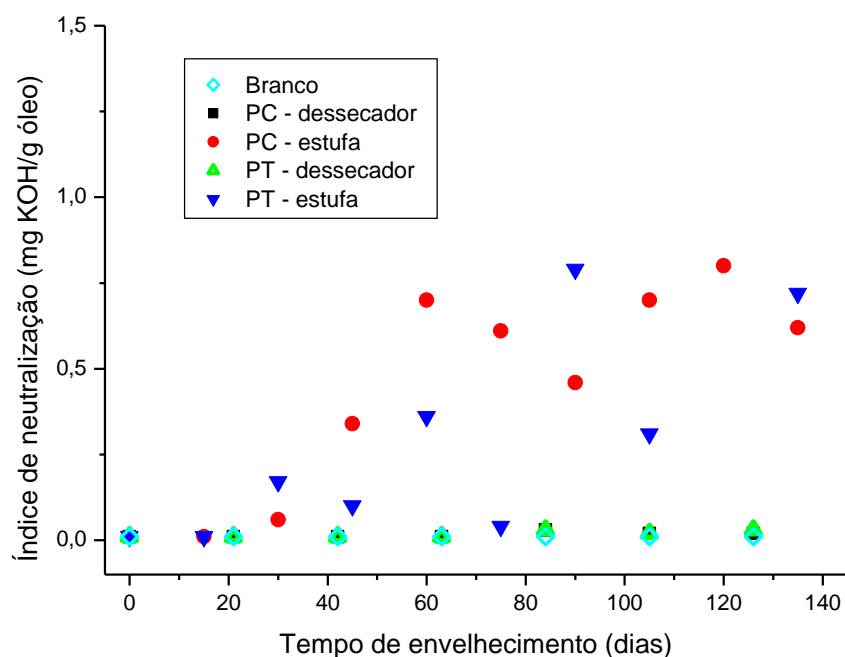


Figura 24. Índice de neutralização das amostras de OMI envelhecidas a 100°C na presença ou ausência de papel isolante, por período máximo de 135 dias. FONTE: O autor, 2014.

Para o ENI as amostras “branco” e com papéis secos em dessecador apresentaram aumento da concentração de ácidos para além de 6,0 mg KOH/g óleo o início e o final do envelhecimento, devido à facilidade de hidrólise do ENI, como se observa na Figura 25.

As amostras com papéis envelhecidos em estufa apresentaram maior concentração de ácidos carboxílicos que aquelas secas em dessecador, característica da maior degradação do papel isolante com esse tipo de secagem e susceptibilidade do ENI à hidrólise. Além disso, apresentaram variações semelhantes às aquelas com a mesma forma de secagem, mas imersas em OMI, possivelmente atribuída à formação de borra, presente nas amostras retiradas periodicamente.

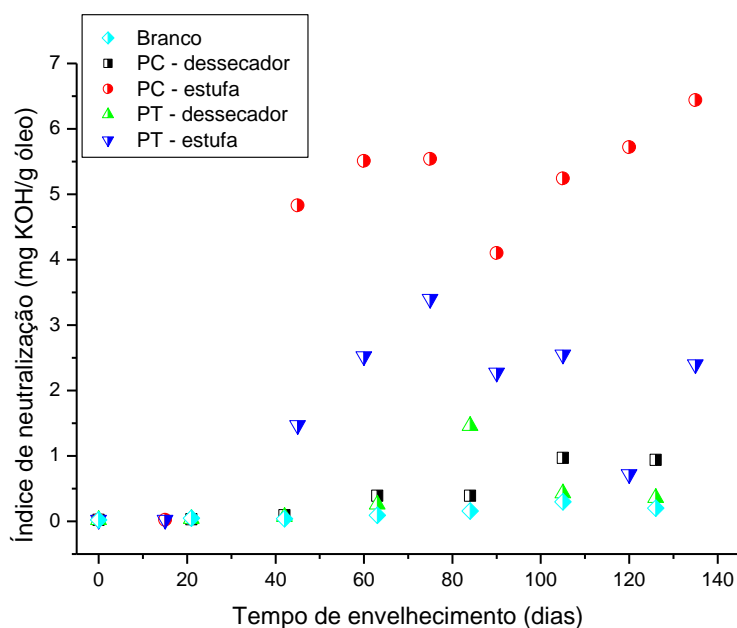


Figura 25. Índice de neutralização das amostras de ENI envelhecidas a 100°C na presença ou ausência de papel isolante por período máximo 135 dias. FONTE: O autor, 2014.

Para as amostras envelhecidas a 150°C, também se pode notar pequeno aumento na concentração de ácidos nos sistemas com OMI (Figura 26) e aumento maior para as amostras com ENI (Figura 27).

Acompanhando os resultados obtidos para o ensaio de tensão interfacial (Figura 21), nota-se, para o OMI (Figura 26), aumento da acidez da amostra “branco” a partir de 28 dias de envelhecimento, possível consequência do consumo do antioxidante presente no óleo e maior degradação do óleo a partir deste ponto.

O ensaio de tensão interfacial mostrou que a interação óleo/água do OMI envelhecido com PT aumentou (Figura 21), comportamento não observado pelo ensaio de acidez, indicando que a diminuição da tensão interfacial apresentado por essas amostras pode estar relacionado com a extração do inibidor do PT e não com a formação de ácidos carboxílicos decorrente da degradação do sistema.

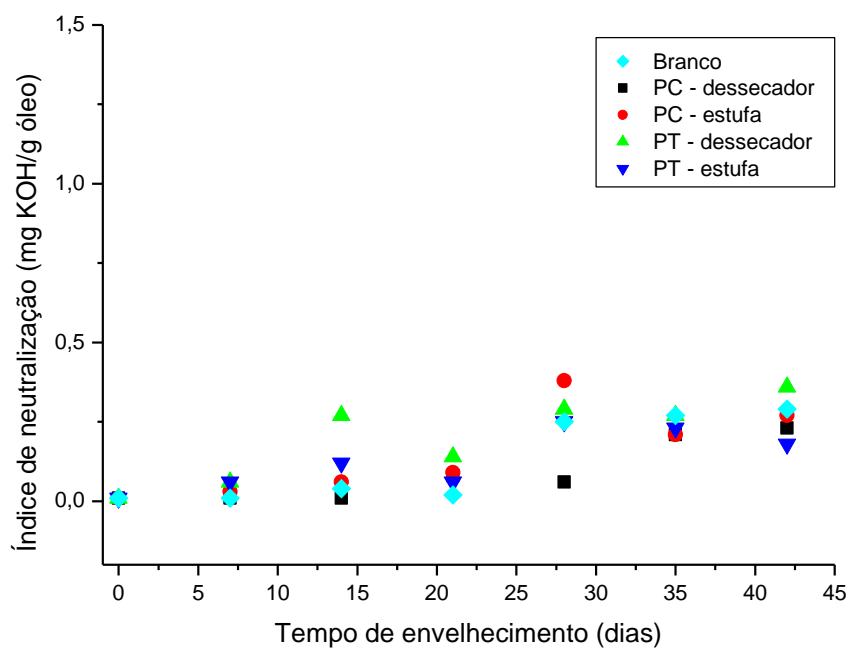


Figura 26. Índice de neutralização das amostras de OMI envelhecidas a 150°C na presença ou ausência de papel isolante, por período máximo de 42 dias. FONTE: O autor, 2014.

Para o ENI, as amostras com PT seco em dessecador e “branco” apresentaram menores índices de neutralização, confirmando que o papel tem efeito sobre a degradação do óleo, uma vez que as amostras secas em estufa apresentaram maior formação de compostos ácidos e que o PT seco em dessecador teve bom desempenho frente à alta temperatura a qual esteve submetido durante o envelhecimento.

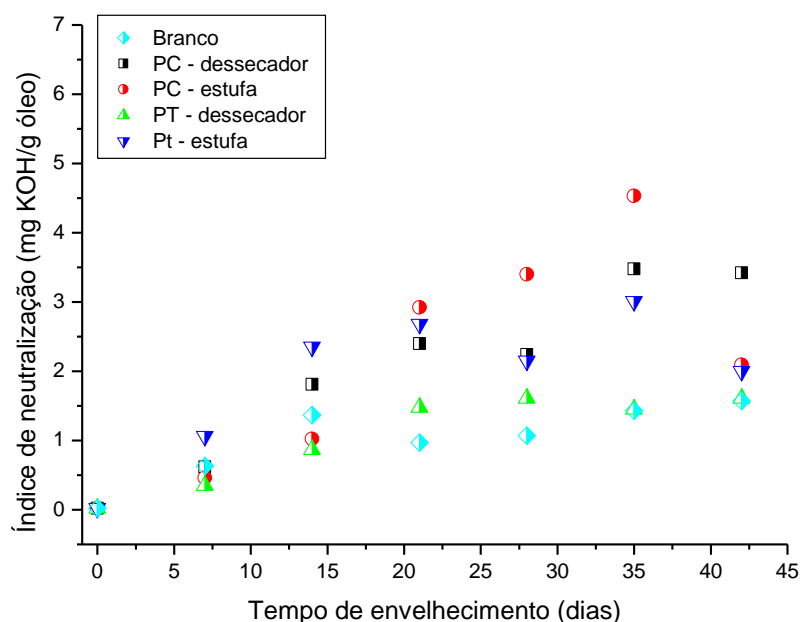


Figura 27. Índice de neutralização das amostras de ENI envelhecidas a 150°C na presença ou ausência de papel isolante, por período máximo de 42 dias. FONTE: O autor, 2014.

Lundgaard e colaboradores [41-42] verificaram, por meio de envelhecimento de sistemas contendo OMI e PC que a degradação do óleo mineral produz compostos ácidos de alto e baixo peso molecular, sendo que aqueles de baixa massa molecular (como ácido fórmico, acético e levulínico) tendem a ser mais facilmente absorvidos pela celulose e, conseqüentemente, aceleram a degradação do papel isolante [41-42]. A hidrólise do ENI, por sua vez, tem como produto, além do glicerol, ácidos graxos de cadeias longas e alta massa molecular [30], menos nocivos à celulose, conforme os estudos citados [38-39]. Assim, a identificação da formação de ácidos nos sistemas imersos em OMI é mais importante que em ENI, pois a celulose estará mais susceptível à degradação devido à presença dos ácidos de cadeias curtas, quando o papel isolante estiver em óleo mineral isolante.

5.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS PAPÉIS

Os papéis novos – sem secar, secos em estufa e secos em dessecador – e envelhecidos foram submetidos a ensaios para avaliação, pois os resultados das análises do óleo indicaram a possível iniciação da degradação do papel no momento da secagem, principalmente quando realizada em estufa.

O acompanhamento da perda de massa, consequência da redução da umidade dos papéis, indicou que a secagem em estufa reduziu em cerca de $5 \pm 0,7\%$ a umidade dos dois tipos de papéis estudados enquanto que, a secagem em dessecador, apresentou uma redução de até $7 \pm 1,0\%$ da massa, logo, a eficiência da secagem em dessecador foi equivalente à secagem em estufa.

Os resultados de tensão de ruptura dos papéis novos encontram-se na Tabela 8. Observa-se que o PT novo, sem secar, apresenta tensão de ruptura mais baixa que o PC novo. Com a secagem, a tensão de ruptura diminui para ambos os papéis e essa diminuição é mais acentuada após a secagem em estufa, em que a tensão de ruptura chega a níveis muito próximos do chamado final de vida do papel [35], com redução de até 42% da resistência mecânica inicial do papel isolante.

Possivelmente a secagem em dessecador tenha eliminado a água livre presente no papel enquanto que a secagem em estufa pode ter desidratado a celulose, por meio da eliminação de grupos hidroxila presentes na estrutura da glucose, consequentemente, ocorre a quebra das ligações hidrogênio e redução da resistência mecânica do papel isolante.

Tabela 8. Resultados de tensão de ruptura para os papéis novos.

	Sem secar	Seco em dessecador	Seco em estufa
Papel convencional	128 ± 3 MPa	118 ± 7 MPa (- 7%)	74 ± 3 MPa (- 42%)
Papel termoestabilizado	102 ± 3 MPa	99 ± 1 MPa (- 3%)	69 ± 4 MPa (- 32%)

Com o tempo de envelhecimento térmico a 100°C , a tensão máxima de ruptura diminui para as amostras secas em estufa, independentemente do tipo de papel e do óleo em que foi imerso, não sendo possível a realização do ensaio para as amostras com 105, 120 e 135 dias de envelhecimento porque se apresentavam bastante quebradiças. Aquelas secas em dessecador se mantiveram praticamente estáveis, pois apresentaram menor degradação, como mostram as Figura 28 e Figura 29.

Como comentado anteriormente, a secagem em estufa provavelmente iniciou a degradação do papel possivelmente por meio de cisões da cadeia polimérica principal, o que contribuiu para a redução da capacidade isolante do papel [63] e para a aceleração da degradação dos óleos.

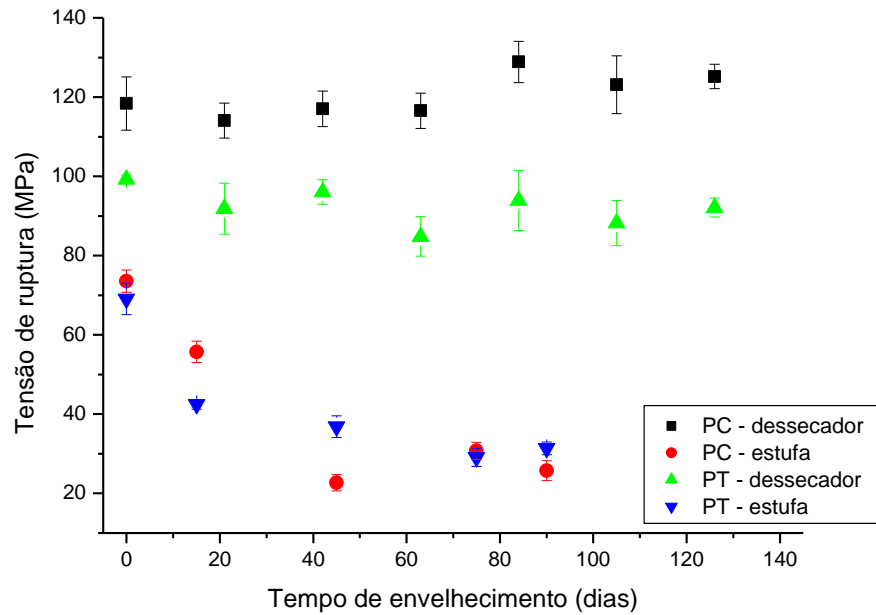


Figura 28. Tensão de ruptura das amostras de papéis novos e envelhecidos a 100°C em OMI, após secagem prévia em estufa e dessecador. FONTE: O autor, 2014.

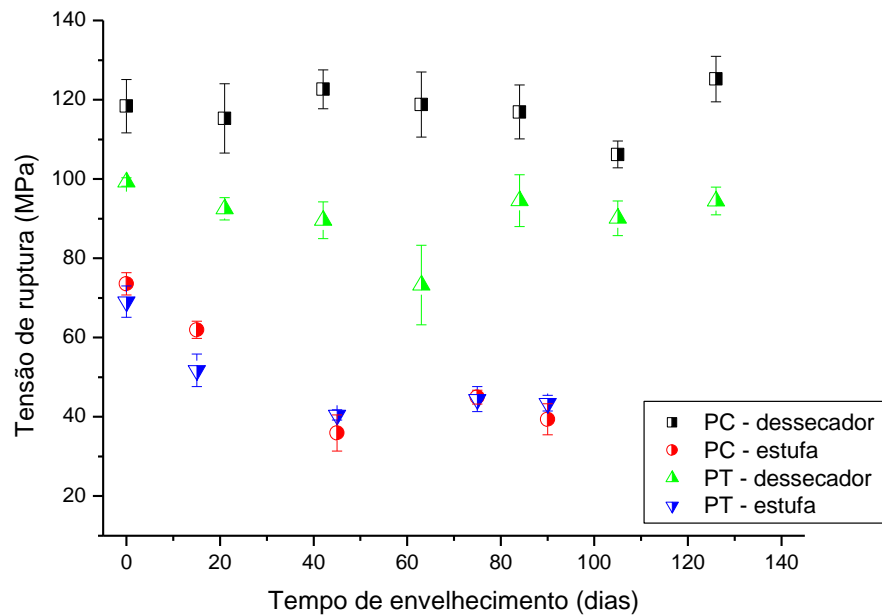


Figura 29. Tensão de ruptura das amostras de papéis novos e envelhecidos a 100°C em ENI após secagem prévia em estufa e dessecador. FONTE: O autor, 2014.

Não foi possível realizar os ensaios para as amostras de PC envelhecidas à temperatura de 150°C, já bastante quebradiças, devido ao avançado estágio de degradação.

Para o PT não foi observada significativa redução da resistência mecânica, como mostra a Figura 30.

Em altas temperaturas, como no caso do envelhecimento a 150°C, os polímeros estão sujeitos à degradação sem, necessariamente, cisões da cadeia polimérica e redução da massa molar, tendo, como produto final, radicais livres de cadeias suficientemente longas para manter as características mecânicas iniciais do papel [64].

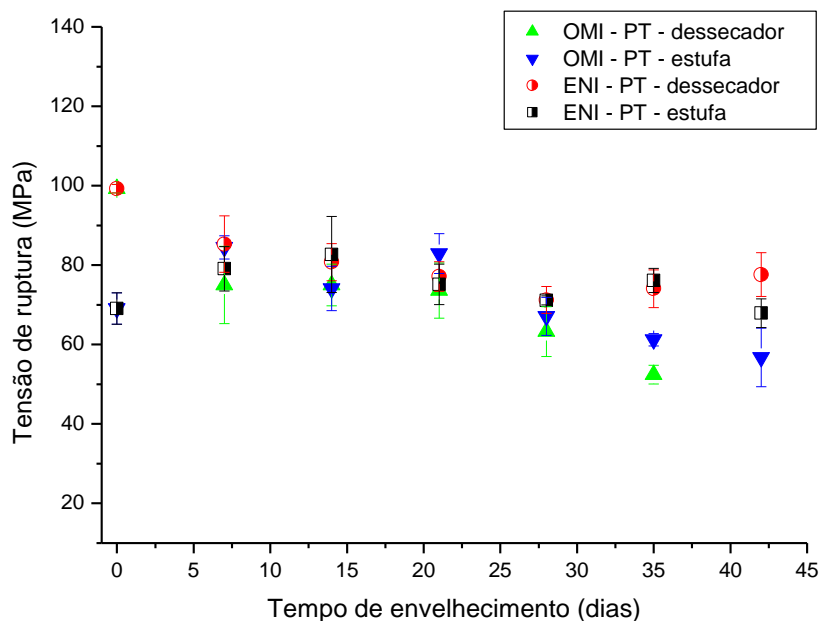


Figura 30. Tensão de ruptura das amostras de PT envelhecidos a 150°C em OMI e ENI, após secagem prévia em estufa e dessecador. FONTE: O autor, 2014.

5.5 GRAU DE POLIMERIZAÇÃO (GP)

Os resultados de GP dos papéis novos (Tabela 9) mostraram que houve redução do grau de polimerização dos papéis com a secagem, o que indica um início de degradação. Entretanto, valores de GP acima de 1000 são suficientes para atestar que o papel isolante está em condições de aplicação [60].

Tabela 9. Resultados de GP para os papéis novos.

	Sem secar	Seco em dessecador	Seco em estufa
Papel Convencional	1307 ± 63	1284 ± 62 (- 2%)	1111 ± 53 (- 15%)
Papel Termoestabilizado	1278 ± 61	1286 ± 62 (sem alteração)	1157 ± 55 (- 10%)

Para o envelhecimento a 100°C não serão apresentados os resultados de GP das amostras secas em estufa, tanto para o OMI quanto para o ENI, pois foram encontrados problemas na realização dos ensaios, que podem ter colaborado para a obtenção de resultados errados e, portanto, não representativos.

Após o envelhecimento a 100°C em OMI (Figura 31), observou-se que houve redução do grau de polimerização dos papéis secos em dessecador em, aproximadamente, 65% do GP inicial, chegando a valores abaixo de 500, sendo que os dois tipos de papéis apresentaram comportamento muito semelhante.

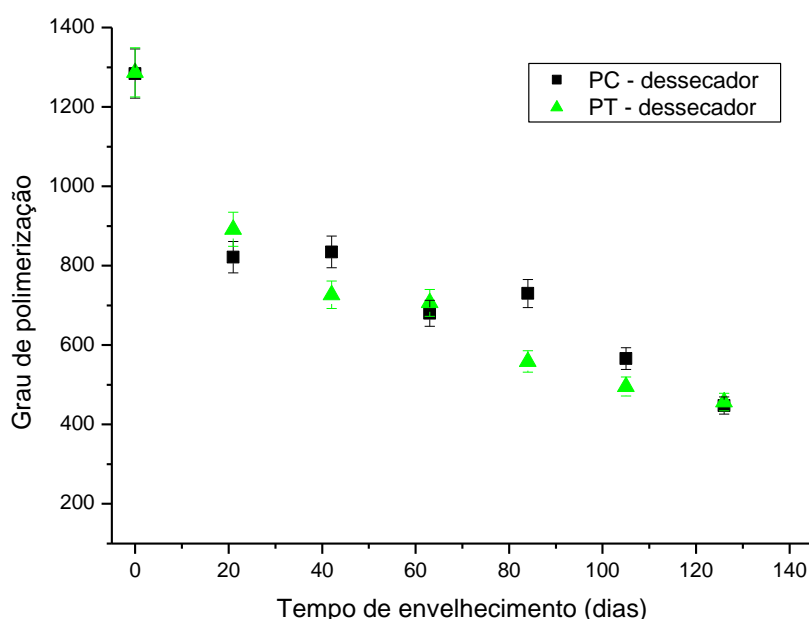


Figura 31. Grau de polimerização dos papéis novos e envelhecidos a 100°C em OMI, após secagem prévia das amostras em dessecador. FONTE: O autor, 2014.

A 150°C o GP dos papéis imersos em OMI (Figura 32) reduz-se ainda mais que a 100°C, consequência da degradação por efeito térmico. Neste caso, o PC apresentou maior degradação, apresentando valores abaixo do limite de 200 [35] e redução de até 80% do GP inicial. O PT não se mostrou muito superior, uma vez que apresentou redução de aproximadamente 70% do GP inicial do papel, para ambas as secagens, chegando a valores próximos a 400 no final do envelhecimento acelerado, indicando que não houve preservação do PT.

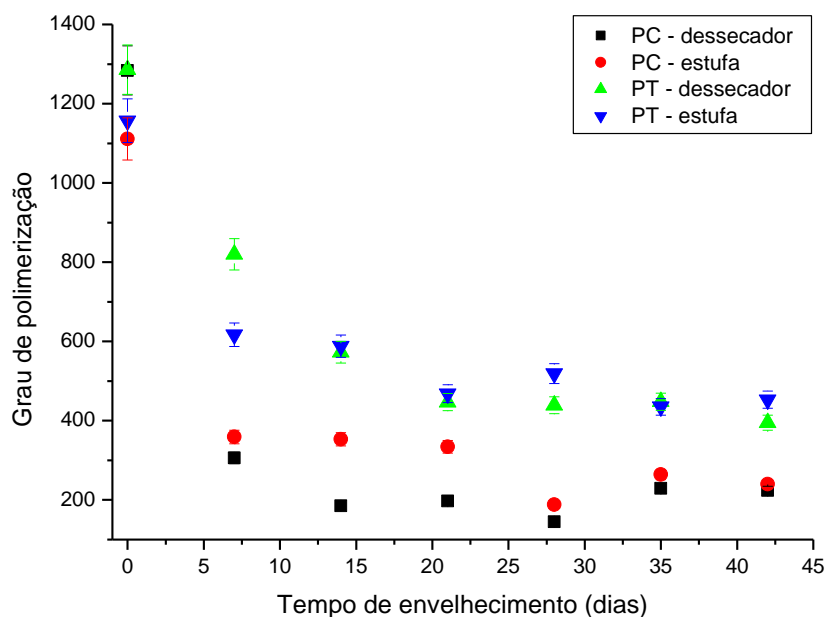


Figura 32. Grau de polimerização dos papéis novos e envelhecidos a 150°C em OMI, após secagem prévia das amostras em estufa e dessecador. FONTE: O autor, 2014.

Para os papéis secos em dessecador e envelhecidos a 100°C em ENI (Figura 33) observa-se comportamento parecido com o das amostras secas da mesma forma, envelhecidas a mesma temperatura, mas em OMI: a redução maior do GP na primeira retirada e comportamento semelhante para ambos os papéis isolantes. Porém, a redução do GP neste caso foi menor, cerca de 55% entre o início e o fim do envelhecimento, atingindo valores próximos a 600, enquanto que os papéis OMI apresentaram redução de até 65%, um indício de que a taxa de degradação dos sistemas contendo ENI é menor que a dos sistemas contendo OMI.

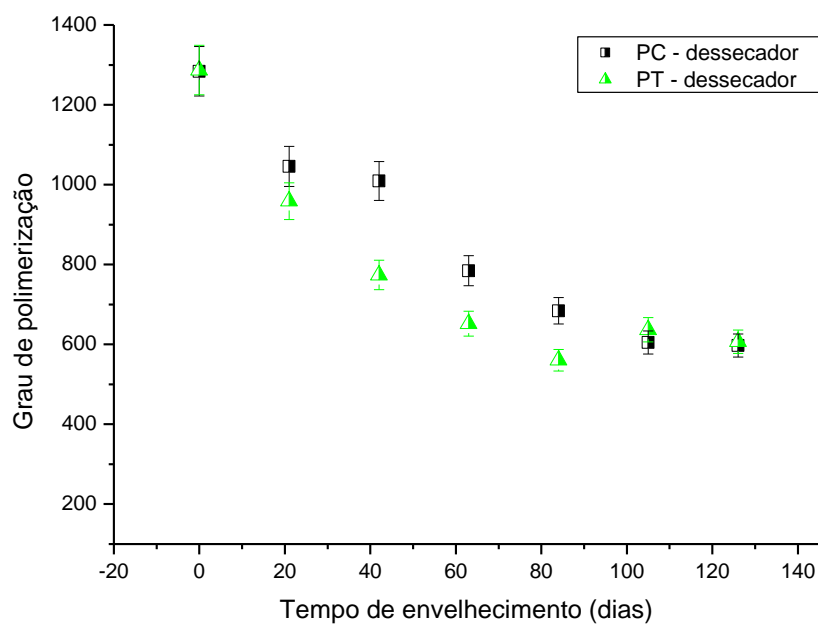


Figura 33. Grau de polimerização dos papéis novos e envelhecidos a 100°C em ENI, após secagem prévia das amostras em dessecador. FONTE: O autor, 2014.

Assim como a 100°C, os papéis imersos em ENI e envelhecidos a 150°C (Figura 34) apresentam o mesmo comportamento que as amostras imersas em OMI, com menor redução do GP para o PT quando comparado ao PC. Quando se compara o PT imerso nos dois fluidos isolantes, notam-se resultados ligeiramente melhores para o ENI: acima de 600 para este e abaixo de 500 para o OMI.

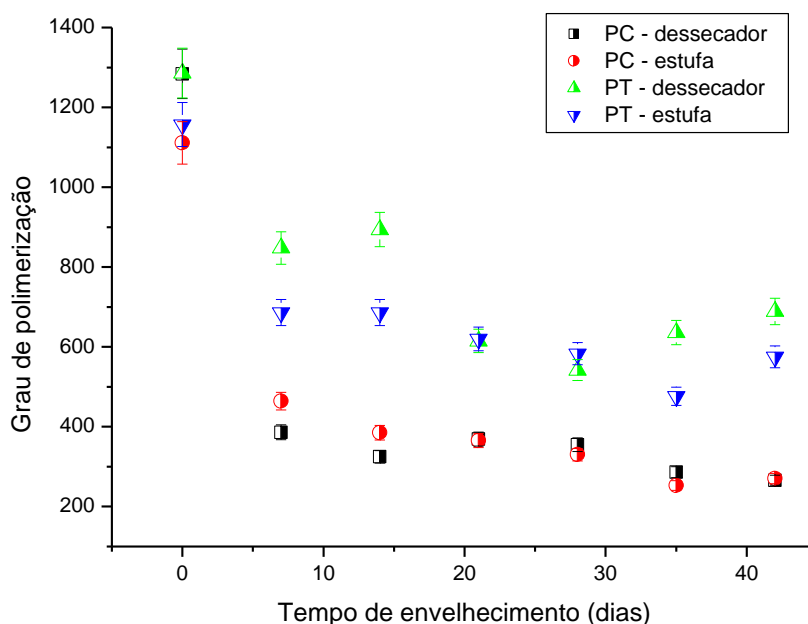


Figura 34. Grau de polimerização dos papéis novos e envelhecidos a 150°C em ENI, após secagem prévia das amostras em estufa e dessecador. FONTE: O autor, 2014.

De maneira geral, houve redução significativa do GP das primeiras amostras analisadas, comportamento observado para todos os sistemas, independentemente do tipo de óleo, de secagem e de temperatura de envelhecimento, sendo que a temperatura de 150°C, o PC apresenta maior redução, chegando próximo a 400 na primeira retirada.

Essa redução foi observada, também, por autores como Thomas [65], Levchik [66] e Martins [21] juntamente com seus respectivos colaboradores, para a temperatura de 100°C e pode ser decorrente do mecanismo de degradação da celulose. O papel novo apresenta GP acima de 1200, são longas cadeias poliméricas susceptíveis a quebra em diversos pontos, com formação de cadeias pouco ou muito menores que a inicial, essas quebras reduzem o GP médio do papel isolante e conseqüentemente a viscosidade da solução usada na determinação desse parâmetro. Com o decorrer do envelhecimento, as cadeias principais já estão com tamanhos menores e com a quebra em cadeias terá efeito menor na viscosidade média.

Estudos revisados por Frimpong e colaboradores [30] indicaram que a degradação do papel imerso em ENI ocorre mais lentamente que a do papel imerso em OMI [30], comportamento observado apenas nos primeiros 40 dias no envelhecimento a 100°C nesse trabalho, não sendo observada real proteção para os papéis isolantes expostos em ENI. Segundo Frimpong e colaboradores [30], isso ocorreria porque a água, um subproduto da degradação do papel, tem grande afinidade pelo éster isolante, levando à retirada da umidade

do papel por este fluido. O mecanismo inverso acontece com o OMI: devido à menor interação óleo-água, o óleo liberaria a água que seria absorvida pelo papel, aumentando a possibilidade de hidrólise do mesmo [30].

Outra possibilidade apresentada por alguns autores [30,49,67] é o chamado processo de transesterificação da celulose, que envolveria a cadeia celulósica, o éster e a água, como mostra a reação da Figura 35. Assim, a celulose estaria protegida da hidrólise pelo impedimento espacial ou efeito estérico do éster.

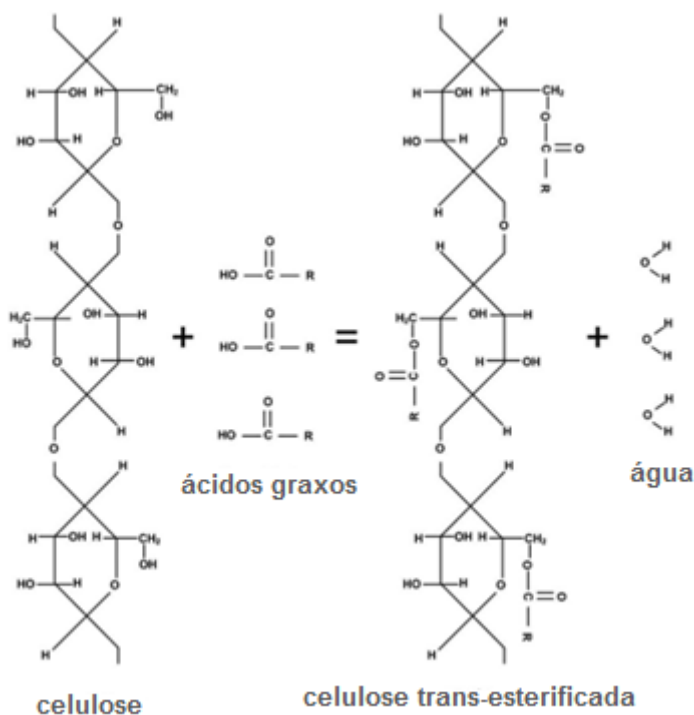


Figura 35. Reação de transesterificação da celulose [30].

No presente trabalho, não foi verificada a mudança química da celulose por meio de análises de FTIR-ATR, como será discutido em breve, logo, acredita-se que o papel tenha sido preservado pela menor nocividade dos ácidos graxos formados na degradação do éster natural em relação aos ácidos de baixo peso molecular formados a partir da degradação do OMI, que são mais facilmente absorvidos pela celulose e que atuam como catalisadores do processo de hidrólise do papel isolante.

Apesar da redução do grau de polimerização ter sido significativa para todas as amostras envelhecidas, algumas ainda mantiveram sua capacidade isolante, como visto no *Item 5.5 Ensaio de Tração à Ruptura*. Segundo Hill e colaboradores [63] isso ocorre porque, mesmo com a quebra das cadeias celulósicas e consequente redução do GP médio do papel, o polímero ainda continua fortemente ligado por ligações intermoleculares de hidrogênio, pois poucos grupos hidroxila (-OH) são perdidos durante o envelhecimento do papel, o que contribui para a manutenção da resistência mecânica e isolante [63].

5.6 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Por meio dessa análise foi possível diferenciar os dois tipos de papéis usados neste estudo, cujos espectros se encontram na Figura 36. Nota-se que o PT possui basicamente as mesmas bandas que o PC, apresentando algumas bandas que os diferenciam.

Uma ampla banda em 3334 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento da ligação H-O das hidroxilas. A banda em 2918 cm^{-1} é devida ao estiramento da ligação C-H. Em 1425 cm^{-1} , aparece a flexão das ligações CH_2 . O estiramento assimétrico da ligação C-O-C é encontrado em 1159 cm^{-1} e o estiramento da ligação C-O em 1027 cm^{-1} . A banda em 896 cm^{-1} é, possivelmente, referente às ligações β -glicosídicas. Todas essas bandas são características da molécula de celulose [68].

As bandas que aparecem no espectro de PT nas regiões de 1658 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, às ligações C-N e às deformações das ligações N-H de aminas primárias [69]. O duplete na região de $2194\text{-}2154\text{ cm}^{-1}$ é atribuído à ressonância entre $\text{C}\equiv\text{N}$ e $\text{C}=\text{NH}$ e característico do composto dicianodiamida (Figura 10). Estudos publicados por Moraes e colaboradores [70] mostraram que, dentre os compostos nitrogenados usados como inibidores na termoestabilização do papel isolante, apenas o composto dicianodiamida apresenta um duplete próximo a 2200 cm^{-1} em seu espectro de FTIR [70].

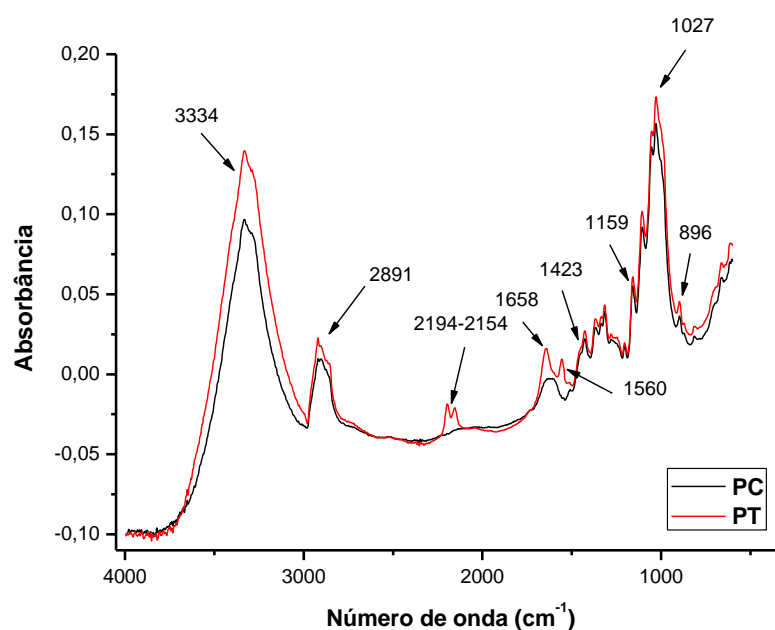


Figura 36. Espectros de FTIR-ATR dos papéis novos. FONTE: O autor, 2014.

Após o envelhecimento, o espectro do PC não apresentou alterações significativas, mas, como se observa na Figura 37, as bandas referentes à dicianodiamida não são mais visíveis no espectro de PT, provavelmente o estabilizante migrou para o fluido isolante durante o envelhecimento, o que pode ter contribuído para a redução da tensão interfacial do OMI na presença de PT envelhecido a 150°C (Figura 21) a partir de 7 dias de envelhecimento. A dicianodiamida pode ter sido ainda, consumida ou transformada em outros compostos, como amônia (NH_3) e ácido cianídrico (HCN) [71].

Nos espectros dos papéis isolantes envelhecidos em ENI não foram observadas bandas referentes a grupos ésteres, exceto para algumas amostras onde, visivelmente, o ENI não foi completamente removido durante o processo de extração. Assim sendo, neste trabalho não foi observado o processo de transesterificação, relatado por alguns autores [28,64-65] como causa da menor velocidade de degradação dos papéis imersos neste fluido.

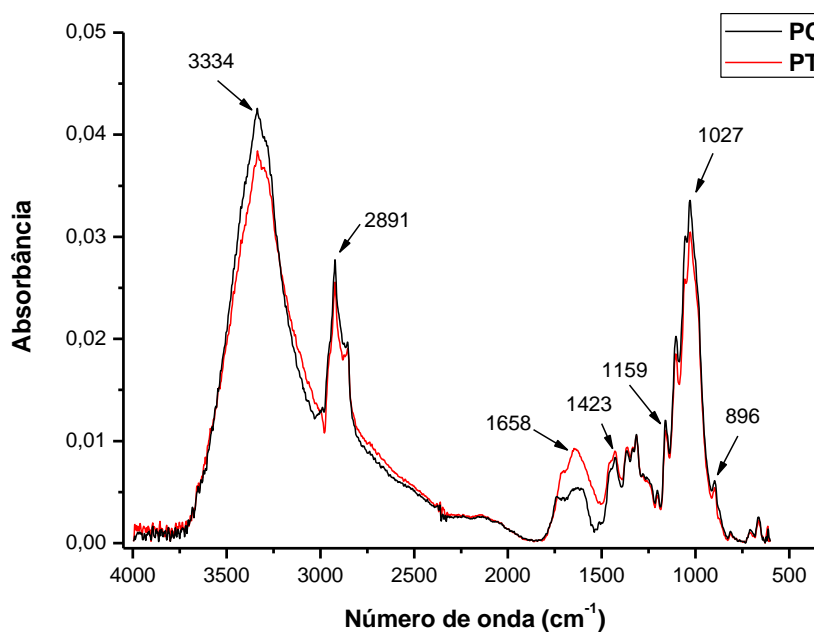


Figura 37. Espectros FTIR-ATR dos papéis envelhecidos por 42 dias a 150°C e imersos em OMI. FONTE: O autor, 2014.

Após a análise por FTIR foi possível avaliar a degradação do PT por meio do consumo do agente estabilizante (dicianodiamida) durante o envelhecimento.

Observa-se, na Figura 38, que o decréscimo da concentração de dicianodiamida independe do tipo de óleo em que o papel foi imerso. Porém, as amostras secas em estufa apresentaram maior redução desse inibidor com o envelhecimento, cerca de 50% com 15 dias, enquanto que para o papel seco em dessecador a redução foi de 20% evoluindo para até 85% para a secagem em estufa e 60% para a secagem em dessecador após 45 dias de

envelhecimento, indicativo de que a secagem em estufa acelerou a degradação do papel. Algumas flutuações foram encontradas para essas amostras. Espera-se que todas tenham os mesmos teores de umidade e oxigênio dissolvido, porém, devido a erros experimentais e ao fato de se tratarem de amostras individuais, essa expectativa não pode ser confirmada.

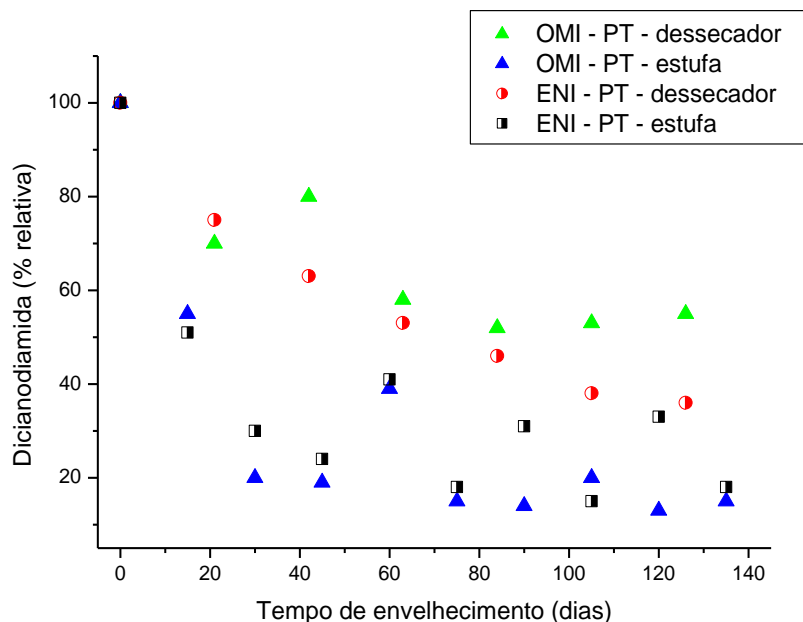


Figura 38. Consumo da dicianodiamida durante o envelhecimento do PT a 100°C em OMI e ENI.

FONTE: O autor, 2014.

No envelhecimento a 150°C dos papéis isolantes a dicianodiamida foi consumida e/ou extraída mais rapidamente do que no envelhecimento a 100°C, independentemente do tipo de óleo e secagem utilizados. Observa-se na Figura 39 uma redução de 70% no teor de dicianodiamida no PT após 7 dias de envelhecimento, com redução de aproximadamente 90% do teor inicial após 14 dias e aparente estabilização desses resultados até o final do envelhecimento. Comportamento possivelmente atribuído à degradação, consumo ou migração do agente inibidor pelo efeito da alta temperatura usada nesse envelhecimento.

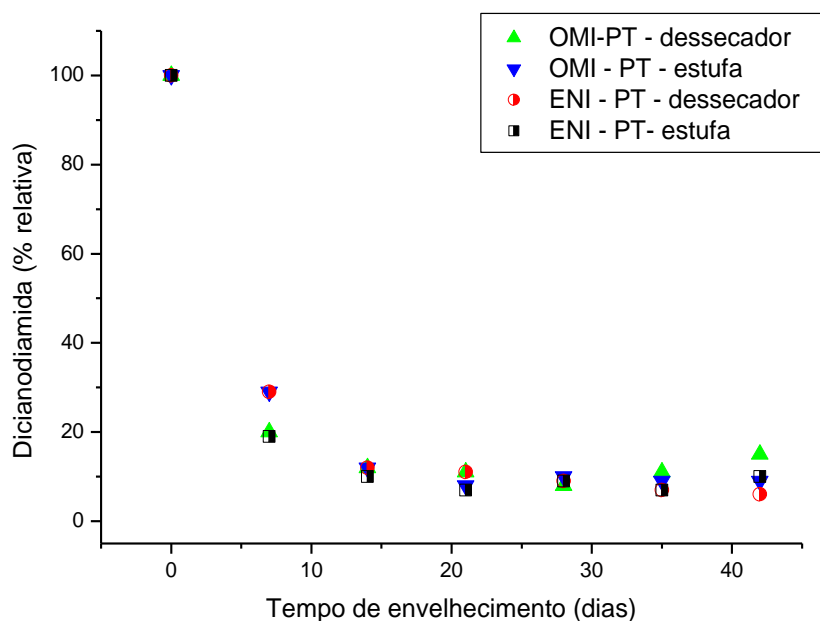


Figura 39. Consumo da dicianodiamida durante o envelhecimento do PT a 150°C em OMI e ENI.

FONTE: O autor, 2014.

O PT foi desenvolvido com o objetivo de suportar temperaturas mais elevadas que o PC, por meio do consumo ou degradação de agentes estabilizantes antes de iniciar a degradação do papel [6]. Todavia, as temperaturas utilizadas nos envelhecimentos realizados nesse trabalho são muito superiores às encontradas em equipamentos que operam normalmente a 50°C ou 60°C, aproximadamente, sem ocorrência de sobretensões, pontos quentes e outras falhas que podem elevar a temperatura dentro do equipamento até 700°C [20], dependendo do tipo de falha. Assim, nota-se que o consumo do inibidor é acelerado à medida que se aumenta a temperatura à qual o papel foi submetido.

A fim de relacionar a redução do GP do papel termoestabilizado com a diminuição do teor de dicianodiamida, outro envelhecimento a 100°C foi realizado com papéis secos em estufa, com retiradas mais próximas (a cada três dias após 30 dias de envelhecimento) e por no máximo 45 dias, período em que o consumo e/ou migração do agente termoestabilizante está em estágios bastante avançados, como mostrado na Figura 38 (20% do inicial, aproximadamente). A relação entre os dois parâmetros encontra-se na Figura 40.

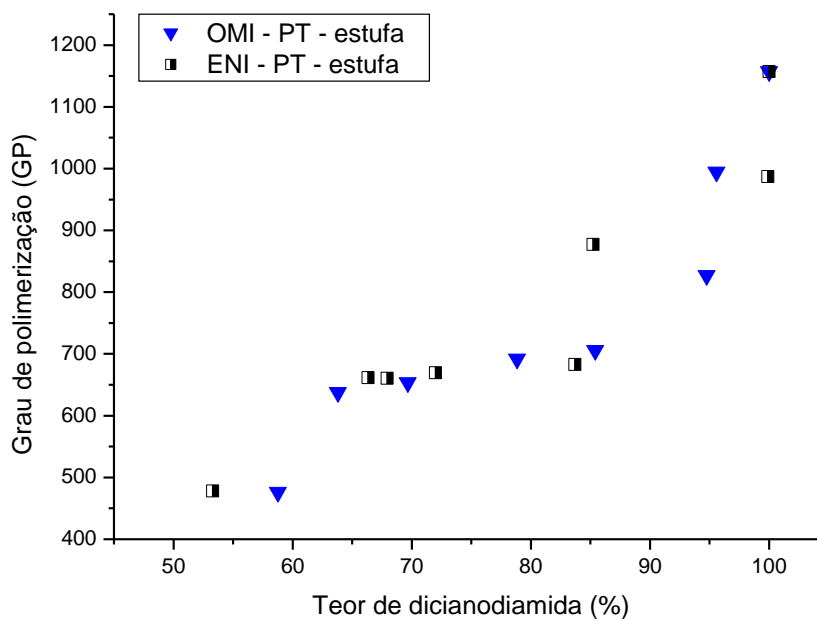


Figura 40. Teor de dicianodiamida versus GP do PT envelhecido em OMI e ENI por até 45 dias a 100°C. FONTE: O autor, 2014.

Morais e colaboradores [70], após envelhecimentos realizados a 140, 155 e 170°C por no máximo 4800 horas de exposição dos papéis, observaram três etapas de atuação do inibidor: primeiro, em situações em que o GP do papel está acima de 900, ocorrem as quebras das ligações glicosídicas não protegidas pelo inibidor, processo que geralmente ocorre durante a secagem do papel. Num segundo momento, o inibidor começa a ser consumido, mas sem variações significativas de GP até que chega a um estágio em que não há estabilizantes no papel ocasionando a degradação da celulose e significativa diminuição do GP [70].

Na Figura 40 observa-se o mesmo comportamento descrito por Morais [70]: para GP acima de 800 há um teor de dicianodiamida no papel isolante próximo a 90%, com a progressão do envelhecimento e redução do GP para até 600, nota-se o consumo da dicianodiamida sem variações significativas de GP, porém, quando o teor de dicianodiamida está próximo à metade do valor inicial, o GP do papel tende a reduzir, pois o agente termoestabilizante perde sua eficiência e o papel isolante degrada mais rapidamente.

5.7 COMPOSTOS FURÂNICOS

A extração e quantificação dos compostos furânicos das amostras de OMI, envelhecido em ambas as temperaturas, foram realizadas conforme procedimento descrito em norma [56] e com limite de detecção de 0,1 mg/L.

Para as amostras de ENI secas em estufa e envelhecidas a 100°C foi adotado o Método 1 de extração (descrito no *Item 4.4.3 Compostos Furânicos*), seguido de análise conforme norma [56] e limite de detecção de 0,5 mg/L. Entretanto, verificou-se que esse método não apresenta boa repetitividade e, para as demais amostras – secas em dessecador e envelhecidas a 100°C e 150°C e secas em estufa e envelhecidas a 150°C, foi utilizado o Método 2 de extração (*Item 4.4.3 Compostos Furânicos*) seguido de análise cromatográfica [56] com limite de detecção de 0,5 mg/L.

O Método 2 mostrou-se eficiente na extração dos compostos furânicos do ENI com boa repetitividade e recuperação, assim, pode-se dizer que foi desenvolvida uma nova metodologia de extração para este fluido, pois a descrita em norma [56] é eficiente apenas para o OMI. Porém, os ésteres isolantes disponíveis no mercado possuem diferentes composições e, possivelmente, a metodologia estabelecida não apresente a mesma eficiência para todos eles.

Observa-se pelos resultados apresentados na Figura 41 que a quantidade de compostos furânicos presentes na maioria das amostras envelhecidas em OMI a 100°C ficou abaixo do limite de detecção do método. Aparentemente, as amostras que utilizaram PC seco em estufa tenderam a formar mais 2-FAL que as demais, mas não foi possível classificar a tendência com o tempo de envelhecimento. O 2-FOL, citado como possível marcador químico da degradação do PT [6], ficou abaixo do limite de sensibilidade do método para todas as amostras, com exceção de alguns pontos específicos.

Para o ENI não houve detecção desses compostos nas amostras de papéis secos em dessecador nem para o “branco”. Devido à ineficiência do Método 1 de extração do ENI, não foi possível afirmar que a degradação do papel em OMI tende a formar mais furanos que em ENI, como relatado por autores como Martins, Liao e Xiang e seus colaboradores [28,48-49].

Como esperado, nas amostras “branco”, sem papel, não foi detectada a formação desses compostos, confirmando que eles são produtos de degradação do papel.

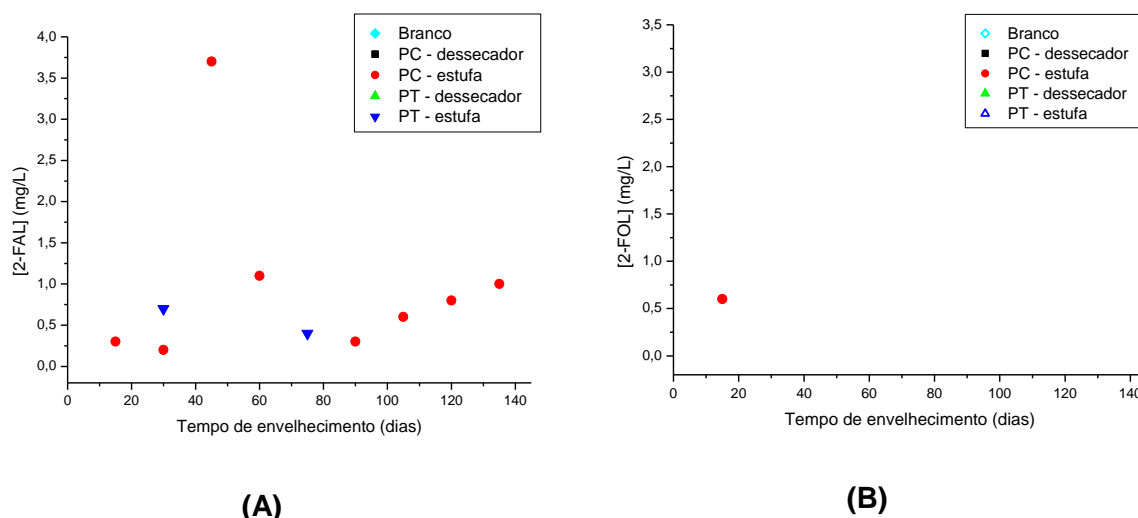


Figura 41. Concentração de (A) 2-FAL e (B) 2-FOL no OMI envelhecido a 100°C na presença ou ausência de papéis isolantes, previamente secos em estufa e dessecador. FONTE: O autor, 2014.

Durante o envelhecimento a 150°C dos papéis em OMI (Figura 42), observou-se a formação de 2-FAL para as amostras na presença de PC, e de 2-FOL para todas as amostras envelhecidas (PC e PT), exceto para o “branco”, onde não houve detecção de nenhum desses compostos.

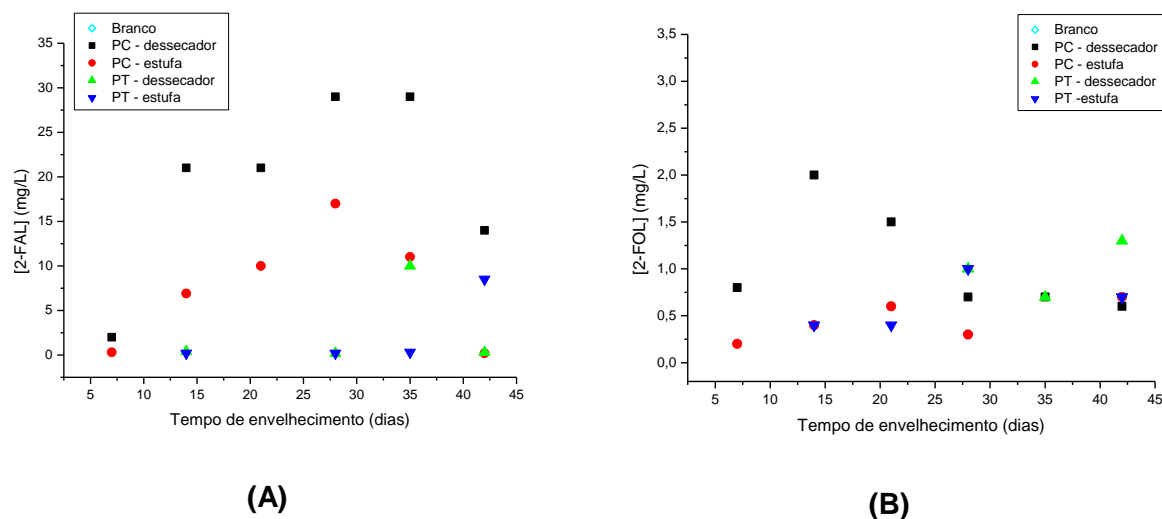


Figura 42. Concentração de (A) 2-FAL e (B) 2-FOL no OMI envelhecido a 150°C na presença ou ausência de papéis isolantes previamente secos em estufa e dessecador. FONTE: O autor, 2014.

Para as amostras de ENI sob a temperatura de 150°C não houve detecção de 2-FOL. Porém, pode-se notar tendência de aumento da concentração de 2-FAL (Figura 43) para aquelas envelhecidas na presença do PC, independentemente de forma de secagem adotada,

um indício de que o ENI não estaria protegendo o papel e que o bom desempenho do PT, nesse caso, seria consequência da sua estabilização térmica. Entretanto, não foi possível estabelecer um modelo de degradação relacionando a concentração de 2-FAL e o GP das amostras, pois essa relação não é linear, como se observa na Figura 44.

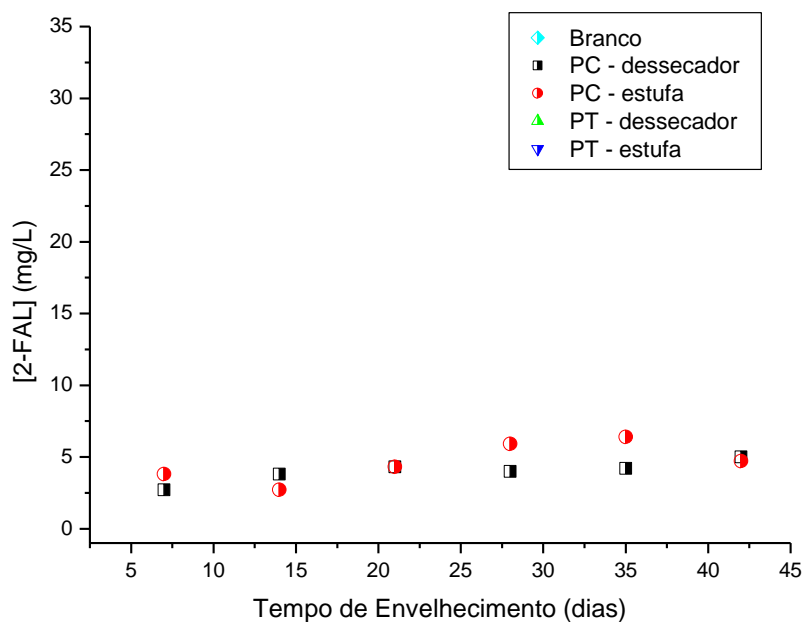


Figura 43. Concentração de 2-FAL no ENI envelhecido a 150°C na presença de PC seco previamente em estufa e dessecador. FONTE: O autor, 2014.

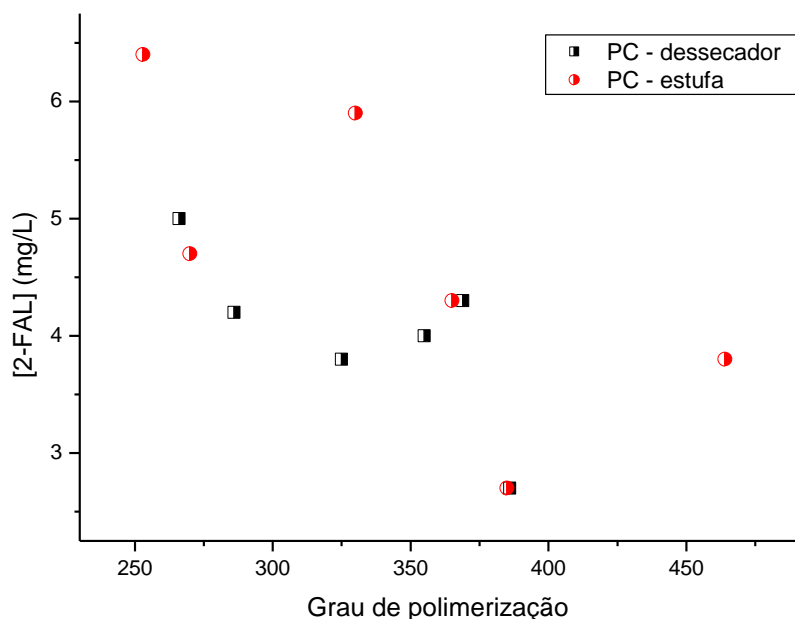


Figura 44. Relação entre concentração de 2-FAL e GP nas amostras de PC seco em dessecador e estufa e envelhecido a 150°C em ENI. FONTE: O autor, 2014.

A relação entre a concentração de compostos furânicos presentes nas amostras de óleo retiradas dos transformadores e o GP esperado para o papel [21] é a forma mais utilizada de avaliar a degradação do papel dentro do transformador, haja vista que este não pode ser amostrado com o equipamento em uso [7]. Porém, neste estudo, não foi possível estabelecer essa relação por não ser encontrada a tendência de aumento da concentração de 2-FAL nos óleos.

Ao contrário do que foi relatado na literatura por Martins [6], o 2-FOL não se mostrou um indicador eficiente da degradação do PT, uma vez que apresentou dispersão nos resultados ou não foi detectado.

Em alguns casos não se detectou a formação do 2-FAL, porém, sabe-se que os papéis foram degradados, como se observou por meio dos demais ensaios realizados no papel. Logo, acredita-se que a degradação do papel tenha seguido outro mecanismo de degradação, formando diferentes compostos, como mostram as Figura 17 e Figura 18.

Assim, deve-se avaliar o histórico de cada amostra ou equipamento individualmente, pois a análise de furanos depende de vários fatores como: variações climáticas, características de operação dos transformadores, tipo de manutenção realizada – por exemplo, a regeneração do óleo, que dificulta o acompanhamento do histórico do equipamento - critérios de manutenção, níveis de oxigênio e umidade no sistema isolante,

entre outros, fatores que contribuem para a falta de padrões pré-estabelecidos para análise dos compostos furânicos.

5.8 AVALIAÇÃO DO METANOL FORMADO NA DEGRADAÇÃO DO PAPEL ISOLANTE IMERSO EM OMI

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na identificação cromatográfica do metanol e análise das reações de esterificação.

5.8.1 Verificação da Metodologia Cromatográfica

Os estudos sobre a identificação do metanol em amostras de óleo mineral isolante utilizam um amostrador *headspace* com cromatografia a gás acoplada a um detector de massas (*HS-GC-MS*) para identificar e quantificar o metanol [8-11,51-52]. Logo, técnica utilizada neste trabalho (amostrador *headspace* com cromatografia a gás acoplada a detector de ionização de chama (*HS-GC-FID*)) ainda não foi relatada para esse fim, apesar de utilizar um detector universal e facilmente encontrado em laboratórios de pesquisa e ser uma técnica mais barata que a *HS-GC-MS*.

Ainda não há estudos sobre a identificação de metanol no éster isolante, logo, não é conhecida a estabilidade e eficiência deste marcador no envelhecimento de papéis isolantes nesse fluido. No entanto não foi possível analisar amostras de ENI dopadas com metanol devido ao aparecimento de interferentes próximos ao pico de metanol e ao longo tempo de corrida cromatográfica para eliminação de todos os compostos retidos na coluna.

Durante o desenvolvimento da metodologia cromatográfica para identificação e quantificação do metanol em óleo, verificou-se, por meio da dopagem de amostras de OMI novo, que o pico de metanol apresenta tempo de retenção de 9,1 minutos.

Em seguida, realizou-se a análise de um OMI oxidado, retirado de transformador e dopado com o álcool com o objetivo de verificar se o sinal de metanol estaria livre da interferência de sinais de outras substâncias do envelhecimento do óleo e/ou papel. Como mostrado na Figura 45, o pico de metanol aparece com boa resolução e afastado dos primeiros picos de oxidação do óleo, indicando que a separação e identificação do metanol por GC-FID foi eficiente.

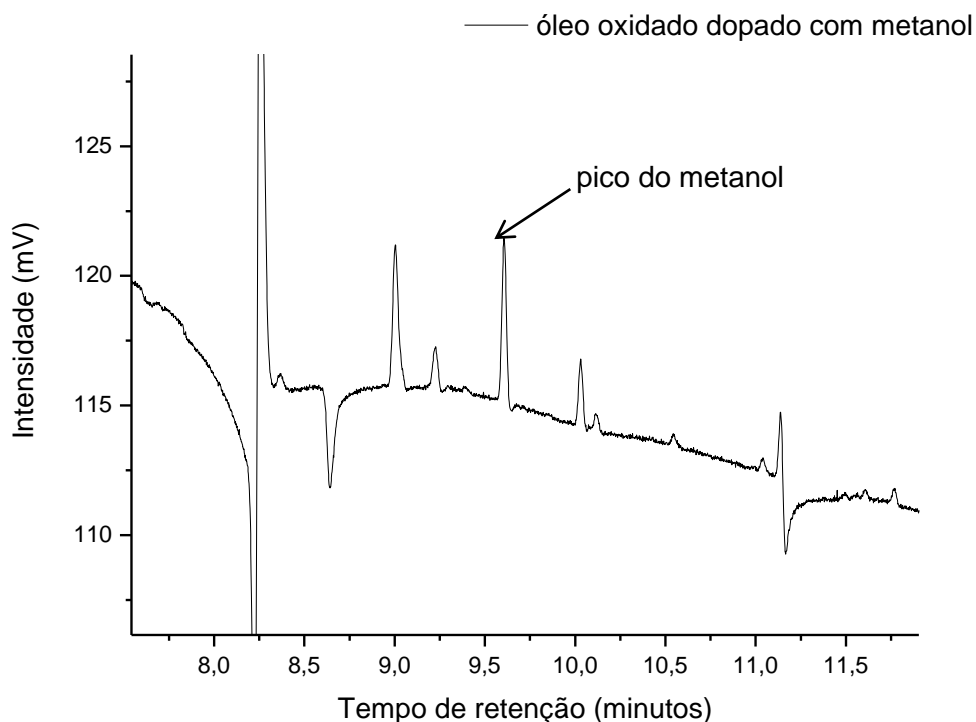


Figura 45. Cromatograma obtido para o OMI de transformador dopado com metanol, com tempo de retenção de 9,1 minutos para o álcool. FONTE: O autor, 2014.

5.8.2 Avaliação das Amostras Envelhecidas

Para este estudo foram envelhecidas amostras de OMI, na presença de cobre eletrolítico e/ou papéis isolantes a 100°C por 3 semanas a fim de verificar a formação do metanol nos sistemas.

Foi comprovada a formação do metanol nas amostras envelhecidas na presença de papel estudadas. Para o óleo mineral novo e para a amostra “branco”, que não continha papel, verificou-se um pico com tempo de retenção próximo ao do metanol, como se vê na Figura 46, porém este pico não é referente ao álcool, uma vez que o OMI novo não apresenta metanol em sua composição.

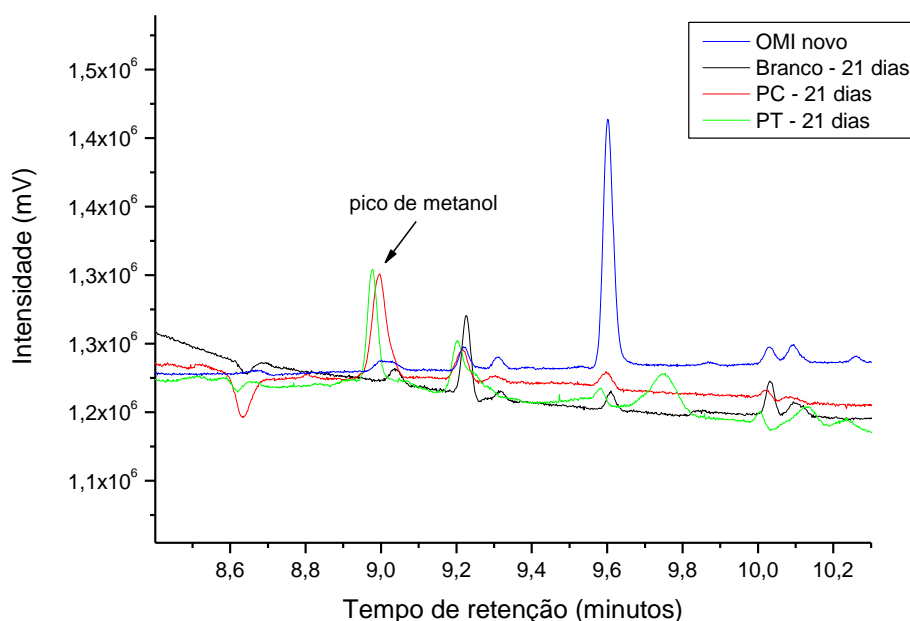


Figura 46. Comparação entre os cromatogramas do OMI novo e das amostras “branco”, PC e PT envelhecidas por 21 dias a 100°C. FONTE: O autor, 2014.

Vale ressaltar que as amostras utilizadas neste estudo foram preparadas e envelhecidas em frascos lacrados com septos, pois em testes iniciais, realizados em frascos tampados, não se observou a formação do álcool, provavelmente por este ter sido perdido por evaporação.

Para ser um confiável marcador químico na avaliação indireta do estado de degradação do papel isolante, o metanol deve ser estável no óleo. Logo, se comprovada a perda por evaporação ou reação do metanol com os outros produtos de degradação do óleo e/ou do papel, a sua utilização para este fim será prejudicada.

5.8.3 Reações de Esterificação

Os testes a seguir simularam a presença de ácidos orgânicos e do metanol decorrentes do envelhecimento do óleo e papel, em óleo novo dopado e em óleo usado de transformador, também dopado. O objetivo foi verificar se o ácido, formado a partir da degradação do óleo ou do papel, reage com o metanol possivelmente formado durante a degradação da celulose, nas condições de operação do transformador, formando ésteres [72], o que tornaria o metanol um marcador não confiável e instável.

Por meio da análise dos espectros de FTIR dos “brancos” (ácido em OMI sem o metanol e do metanol em OMI sem os ácidos), foi possível distinguir as bandas de carbonila representantes de cada ácido, onde ocorrem as deformações da ligação de C=O do ácido

fórmico em 1725 cm^{-1} e do ácido acético em 1715 cm^{-1} , não havendo banda correspondente no espectro do metanol (Figura 47).

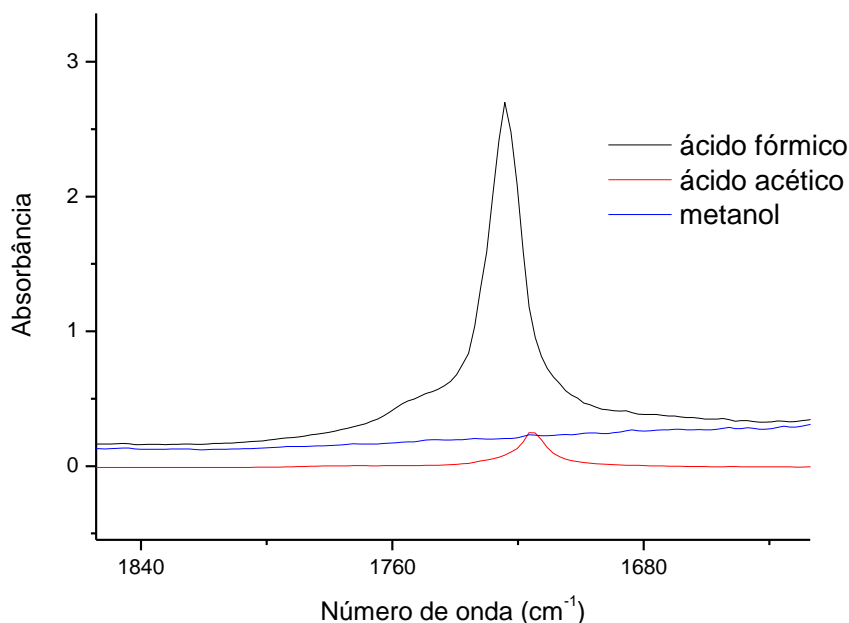


Figura 47. Detalhe do espectro de FTIR na região de carbonila dos brancos de ácido fórmico, ácido acético e do metanol em OMI. FONTE: O autor, 2014.

Nos testes realizados para verificar a possibilidade de ocorrência de reações de esterificação no interior dos equipamentos, observou-se para o ácido acético que a banda da carbonila encontrada em 1715 cm^{-1} diminui de intensidade e uma nova banda em 1752 cm^{-1} é formada, que pode ser atribuída à deformação angular da carbonila de éster, neste caso do acetato de metila que provavelmente se formou durante a reação de esterificação entre o metanol e o ácido acético (Figura 48).

Observa-se ainda que a intensidade da banda em 1752 cm^{-1} quando se adiciona cobre ao sistema é aumentada, consequência da catálise do metal ou ainda por efeito de evaporação de amostras durante a transferência do *vial* para a cela.

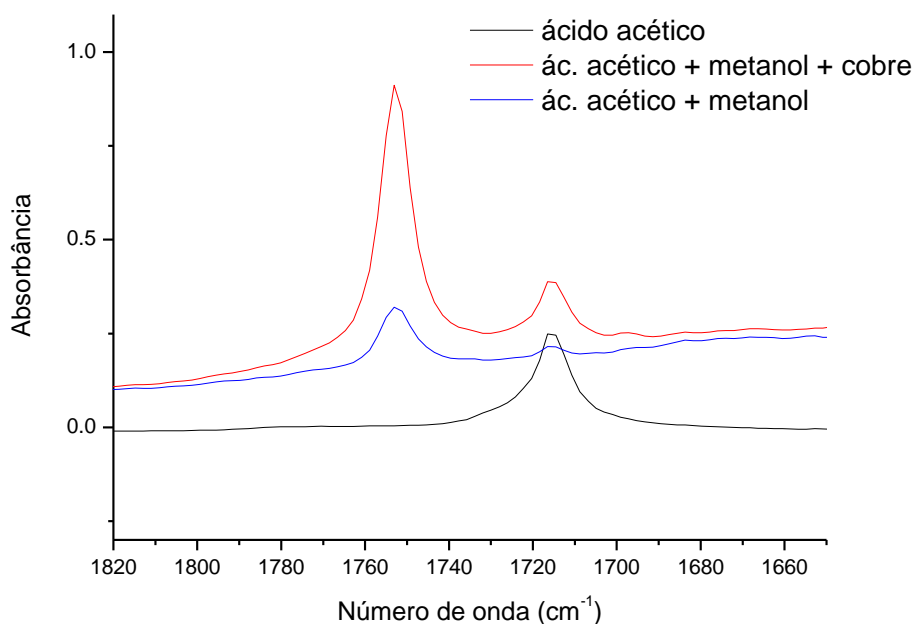


Figura 48. Comparação entre o branco de ácido acético em OMI com o ácido no meio reacional com metanol em OMI. FONTE: O autor, 2014.

O mesmo ocorreu com o ácido fórmico (Figura 49), que apresentava carbonila em 1724 cm^{-1} e, conforme a reação progrediu, este ácido foi consumido e uma nova banda em 1737 cm^{-1} foi formada, que pode ser atribuída à carbonila do metanoato de metila formado na reação de esterificação.

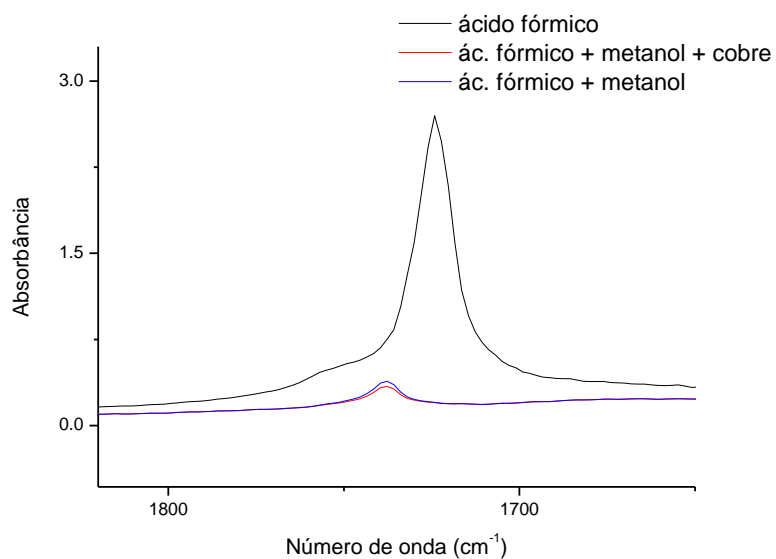


Figura 49. Comparação entre o branco de ácido fórmico em OMI com o ácido no meio reacional com metanol em OMI. FONTE: O autor, 2014.

Também foi possível identificar que a reação ocorre da mesma maneira quando se utiliza um óleo mineral isolante usado, proveniente de um transformador (Figura 50).

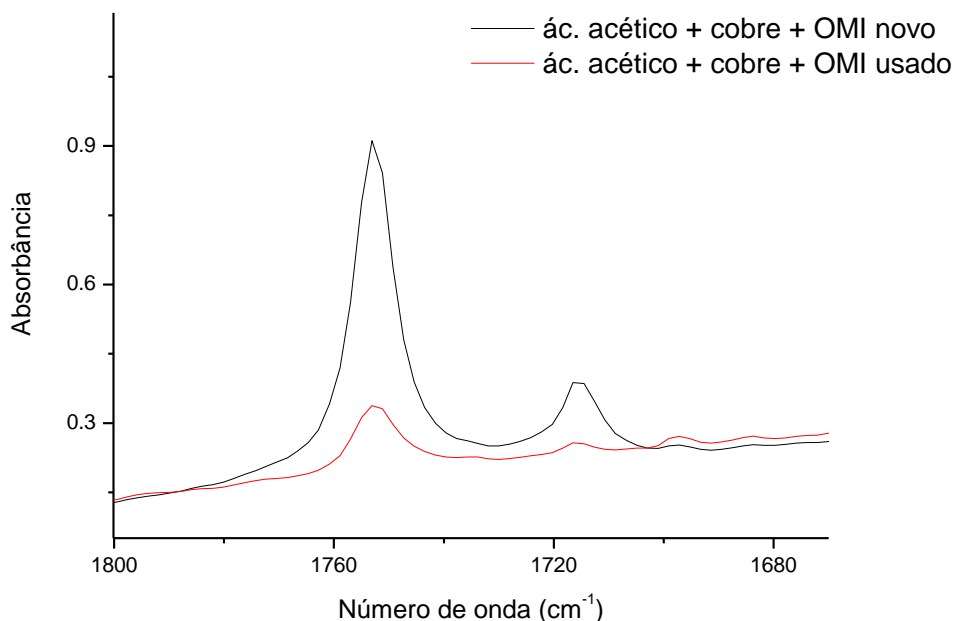


Figura 50. Confirmação da reação de esterificação tanto em OMI novo como em OMI usado.

FONTE: O autor, 2014.

As reações de esterificação são lentas sem um ácido inorgânico como catalisador [72], porém foi possível constatar que a reação ocorre nas condições típicas de um transformador: após uma semana a 75°C, na presença ou não de cobre metálico, ocorreu a formação de ésteres.

Sendo assim, com a degradação do papel pela hidrólise e com a degradação do óleo por oxidação, há a formação dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular, os quais podem reagir com o metanol que também é liberado pela degradação da celulose. Desta forma, utilizar o metanol como marcador químico pode trazer resultados equívocos, pois este pode reagir com os ácidos formados nas condições de operação dos transformadores de potência, sendo consumido.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observou-se, por meio do envelhecimento acelerado de diferentes sistemas papel/fluido isolante que a degradação do papel influencia na degradação do óleo e o inverso também é verdadeiro, logo, a análise dos sistemas estudados mostrou que:

A análise físico-química do óleo do sistema óleo mineral/papéis secos em dessecador, envelhecido a 100°C, mostrou que a tensão interfacial se manteve acima do valor mínimo estipulado para óleos novos durante todo o envelhecimento acelerado, comportamento acompanhado pelo ensaio de índice de neutralização, que não apresentou variações. A análise dos papéis convencional e termoestabilizado mostrou que essas amostras mantiveram a resistência mecânica inicial até o final do período de envelhecimento, porém com redução do GP para valores próximos a 400, com consumo de até 60% do teor inicial de dicianodiamida do PT e ausência de compostos furânicos no óleo analisado. Assim, observa-se que a forma de secagem adotada neste caso contribuiu com a baixa degradação apresentada por esse sistema.

Em relação ao sistema semelhante, com secagem prévia dos papéis em estufa, baseando-se na forma de secagem adotada pelos fabricantes de transformadores, notou-se significativa redução da tensão interfacial óleo/água para valores abaixo do mínimo estipulado para óleos em uso e aumento considerável da concentração de ácidos carboxílicos após análise físico-química do óleo mineral envelhecido. Os papéis, após apresentarem redução de, aproximadamente, 50% da resistência mecânica inicial, continuaram se tornando mais frágeis, sendo que, para algumas amostras, o ensaio de resistência à tração máxima não pode ser realizado, devido ao elevado grau de degradação das amostras. Houve elevado consumo da dicianodiamida, chegando a teores abaixo de 20% do teor inicial de inibidor do papel termoestabilizado e formação de 2-FAL e 2-FOL, principalmente para o papel convencional.

O sistema éster natural/papéis secos em dessecador, envelhecido à temperatura de 100°C, não apresentou variações de viscosidade do fluido isolante, possivelmente devido à concorrência entre as possíveis reações de oxidação do éster ou baixa degradação do sistema. Houve maior formação de compostos ácidos quando se compara este sistema àquele com óleo mineral, porém, os ácidos graxos formados a partir do éster natural são menos nocivos à celulose que os de baixo peso molecular, formados durante a oxidação do óleo mineral. A resistência mecânica se manteve até o final do envelhecimento e a redução do grau de polimerização dos papéis foi menor que em óleo mineral, porém, o consumo de dicianodiamida do papel termoestabilizado foi comparável ao do outro sistema.

No caso do sistema éster natural/papéis secos em estufa envelhecido a 100°C apresentou formação significativa de ácidos graxos e redução de aproximadamente 50% da resistência mecânica inicial dos papéis, sendo que para algumas amostras não foi possível realizar o ensaio de tração à ruptura devido ao elevado grau de degradação dos papéis. O consumo de dicianodiamida do papel termoestabilizado foi comparável ao do sistema contendo óleo mineral, entretanto, apesar da degradação, não se evidenciou a formação de compostos furânicos.

Para os sistemas envelhecidos a 150°C na presença de óleo mineral, independentemente da forma de secagem adotada para os papéis, houve redução da tensão interfacial óleo/água de todas amostras, inclusive para o branco, após 21 dias de envelhecimento térmico, possivelmente devido ao consumo do antioxidante do óleo, comportamento acompanhado pelo ensaio de índice de neutralização. A resistência mecânica do papel termoestabilizado se manteve, provavelmente devido ao mecanismo de degradação da celulose nesta temperatura, sendo que este ensaio não pôde ser realizado para o papel convencional. Em relação ao GP, o papel convencional atingiu valores abaixo de 200, considerado final de vida do papel isolante, o papel termoestabilizado manteve-se acima de 400, porém, durante o envelhecimento, ocorreu o consumo de 90% da dicianodiamida disponível. Observou-se também formação de 2-FAL e 2-FOL na maioria das amostras analisadas.

Os sistemas contendo éster natural e envelhecidos a 150°C na presença ou ausência de papel isolante apresentaram aumento da viscosidade do fluido, indício de que a polimerização é preferencial em relação às cisões de cadeia. A resistência mecânica do papel termoestabilizado se manteve igual ao dos sistemas com óleo mineral. Porém, o GP do papel termoestabilizado ficou acima de 600 até o final do período de envelhecimento enquanto que do papel convencional manteve-se acima de 200, possivelmente devido à menor nocividade dos ácidos graxos à celulose. Houve consumo de até 85% da dicianodiamida do papel termoestabilizado e formação de compostos furânicos durante a degradação do papel convencional, porém, não foi possível relacioná-la com o GP do papel.

7 CONCLUSÕES

Após o estudo de quatro diferentes sistemas papel/óleo (éster natural isolante/papel *Kraft* convencional, éster natural isolante/papel *Kraft* termoestabilizado, óleo mineral isolante/papel *Kraft* convencional e óleo mineral isolante/papel *Kraft* termoestabilizado) usados em transformadores de potência foi possível concluir que:

A forma de secagem dos papéis tem influência sobre a cinética de degradação do sistema isolante, atuando como catalisadora dos processos de degradação tanto do papel como do óleo.

Nesse envelhecimento não foi possível a validação do 2-FOL como marcador químico de degradação do papel termoestabilizado, pois em algumas amostras esse composto não foi detectado e em outras não se verificou tendência do aumento de concentração do 2-FOL nas amostras.

Uma nova metodologia de extração dos compostos furânicos no éster natural isolante foi desenvolvida, pois a descrita em norma é aplicável apenas ao óleo mineral isolante.

Foi desenvolvida, também, uma nova metodologia de identificação do metanol em amostras de OMI por GC-FID com tempo de retenção do metanol de 9,1 minutos e pico bem resolvido, sem influências de interferentes provenientes do óleo.

Porém, não foi possível a validação do metanol como marcador químico da degradação do papel isolante por este ser um composto instável em óleo mineral, uma vez que foi observada a reação de esterificação entre o metanol e ácidos orgânicos provenientes da degradação do óleo e/ou do papel isolante.

Por meio da análise de FTIR do papel termoestabilizado envelhecido foi possível acompanhar o consumo e/ou migração do inibidor dicianodiamida com o decorrer do envelhecimento.

O ensaio de viscosidade cinemática, quando realizado isolado dos demais ensaios físico-químicos, não trouxe informações significativas a respeito do estado de degradação do éster natural isolante.

Verificou-se a proteção do papel isolante por parte do éster natural isolante, possivelmente devido à menor nocividade à celulose que os ácidos graxos formados durante a degradação do éster apresentam em relação aos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular formados na oxidação do óleo mineral, porém, o processo de transesterificação da celulose não foi confirmado.

Assim, os indicadores de degradação disponíveis para o papel isolante e utilizados pelo setor elétrico para esse fim não se mostraram eficientes para os sistemas estudados, independentemente do tipo de papel, de fluido e de pré-secagem adotada. Entretanto, a

análise físico-química dos líquidos isolantes se mostrou eficiente e se pode acompanhar a degradação dos fluidos com a progressão do envelhecimento.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

1. Dosar, nas amostras de óleo mineral e éster natural envelhecidas na presença de papel termoestabilizado, o teor de nitrogênio dissolvido para acompanhar o consumo do inibidor de degradação térmica do papel e/ou migração para o líquido isolante.
2. Desenvolver aditivos que possam ser impregnados nos papéis isolantes e que atuem como marcadores químicos da degradação do papel, que sejam efetivos e padronizados para os todos os tipos de papéis disponíveis e identificáveis no líquido isolante.
3. Refazer os ensaios de GP para as amostras de papéis secas em estufa e envelhecidas a 100°C em OMI e ENI, uma vez que não foi possível a realização desse ensaio devido à oxidação da solução de Cuen.
4. Refazer as análises de compostos furânicos para o ENI envelhecido na presença de papéis secos em estufa e envelhecidos a 100°C, pois a metodologia de extração adotada não apresentou boa repetitividade.
5. Dosar o teor de DPBC no OMI durante o envelhecimento acelerado a fim de acompanhar o consumo desse antioxidante.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. R. Aguiar, "*Análise de Resposta em Frequência Aplicada em Transformadores de Potência*", Belo Horizonte: UFMG, 2007.
- [2] R. C. Granato e L. Tulio, "*Apostila de Óleos Isolantes*", Curitiba: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, 1991.
- [3] R. Zirbes, J. G. Rolim e H. H. Zürn, "Metodologias para Avaliação e Diagnóstico do estado de Isolamentos de Papel Impregnado com Óleo Mineral", *SBA Controle & Automação*, vol. 16, nº 3, 2005.
- [4] H. M. Wilhelm, L. Tulio e W. Uhren, "Produção e Uso de Óleos Vegetais Isolantes no Setor Elétrico", *Engenharia*, vol. 592, pp. 120-124, 2009.
- [5] M. Kohtoh, S. Kaneko, S. Okabe e T. Imamoto, "Aging Effect on Electrical Characteristics of Insulation Oil in Field Transformers," *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, vol. 16, nº 6, pp. 1698-1706, 2009.
- [6] M. A. G. Martins, "Monitorização da Degradação Térmica do Papel Isolante Usado em Transformadores. Papel "Thermally Upgraded" versus Papel Kraft," *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 19, nº 1-2, 2007.
- [7] M. L. Convener, I. A. Höhle, T. Buchacz, L. Cheim, S. Eeckhoudt, B. Finlay, M. Koncan-Gradkin, H. E. Haehre, A. M. Haug, R. Heywood, H. J. Knab, R. Maina, M. A. Martins, T. Prevost, Y. Vachiratapadom e J. V. Peteghem, "Furanic Compounds for Diagnosis," *Electra*, vol. 261, pp. 74-79, 2012.
- [8] R. Gilbert, J. Jalbert, P. Tétreault, M. Morin e Y. Denos, "Kinetics of the Production of Chain-end Groups and Methanol from the Depolymerization of Cellulose During the Aging of Paper/Oil System. Part 1: Standard Wood Kraft Insulation," *Cellulose*, vol. 16, pp. 327-338, 2009.
- [9] R. Gilbert, J. Jalbert, P. Tétreault, B. Morin e Y. Denos, "Kinetics of the Production of Chain-end Groups and Methanol from the Depolymerization of Cellulose During the Aging of Paper/Oil System. Part 2: Thermally-Upgraded Insulating Papers," *Cellulose*, vol. 17, pp. 253-269, 2010.

- [10] J. Jalbert, R. Gilbert, P. Tétreault, M. Morin e D. Lessard-Déziel, "Identification of a Chemical Indicator of the Rupture of 1,4-B-glycosidic Bonds of Cellulose in an Oil-impregnated Insulating Paper System," *Cellulose*, vol. 14, pp. 295-309, 2007.
- [11] J. Jalbert, R. Gilbert, Y. Denos e P. Gervais, "Methanol: a Novel Approach to Power Transformer Asset Management," *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 27, nº 2, pp. 514-520, 2012.
- [12] M. Ryadi, A. Tanguy, J. Jalbert e C. Rajotte, em *CIGRÉ A2 and D1 Joint Colloquium*, Kyoto, 2011.
- [13] <http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/LucianoStorelli.pdf> [Online]. [Acesso em 17 Janeiro 2014].
- [14] J. T. Barreto Jr., G. R. Pesenti e J. A. M. Chaves, "Influência da Manutenção do Óleo Isolante de Transformadores de Potência sobre as Concentrações de Furanos (2-FAL)," *CIGRÉ*, 2009.
- [15] T. A. Prevost, "Dielectric Properties of Natural Ester and their Influence on Transformers Insulation System Design and Performance - An Update," em *Power & Energy Society General Meeting*, Calgary , 2009.
- [16] M. D. G. Portella, "Avaliação da Presença de Indicadores de Oxidação do Papel Isolante Termoestabilizado em Equipamentos de Subestação", Curitiba: UFPR, 2010.
- [17] M. B. C. Stocco, "Avaliação do Potencial de Aplicação de Óleos Vegetais com Fluidos Isolantes em Transformadores de Distribuição da Rede Elétrica", Curitiba: UFPR, 2009.
- [18] H. M. Wilhelm, L. Tulio, D. A. Batista, G. B. Stocco, D. Sabec, J. D. Oliveira, W. Uhren, R. Jasinski, N. Adonis e S. B. G. Junior, "Desempenho do Óleo Vegetal Frente ao Envelhecimento Acelerado," em *Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica (XIX SNPTEE)* , Rio de Janeiro, 2007.
- [19] F. M. Clark, "Insulating Materials for Design and Engineering Practice," John Wiley and Sons, 1962, pp. 131-209.
- [20] T. M. Institute, *The Half-Century Transformers*, S. D. Myers, 2009.

- [21] M. A. G. Martins, "Envelhecimento Térmico Acelerado do Papel Isolante de Transformadores. Investigação Experimental. Modelos de Degradação.," *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 22, nº 1-2, pp. 77-86, 2010.
- [22] http://fisica.ufpr.br/viana/fisicab/aulas2/a_11.htm [Online]. [Acesso em 27 março 2014].
- [23] http://www.cp.com.br/upl/artigo_4.pdf [Online]. [Acesso em 27 Março 2014].
- [24] RESOLUÇÃO ANP Nº 36, DE 5.12.2008 - DOU 8.12.2008, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
- [25] M. A. G. Martins, "Será o Óleo Vegetal um Possível Substituto do Óleo Mineral para Transformador? Comparação da Degradação Térmica do Sistema Óleo Vegetal/Papel Kraft com a do Óleo Mineral/Papel Kraft.," *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 20, nº 3-4, pp. 15-20, 2008.
- [26] L. Tulio, "Estudo do Envelhecimento Acelerado de Óleo Vegetal Isolante em Escala Laboratorial", Curitiba: UFPR, 2008.
- [27] C. P. McShane, "Vegetable-based-oil Dielectric Coolants," *IEEE Industry Applications Magazine*, vol. 8, nº 3, pp. 34-41, 2002.
- [28] ABNT NBR 15422 - Óleo Vegetal Isolante para Equipamentos Elétricos, 2008.
- [29] IEEE Power & Energy Society, "IEEE STD C57.147: Guide for Acceptance and Maintenance of Natural Ester Fluids in Transformers", 2008.
- [30] G. K. Frimpong, T. V. Oommen e R. Asano, "A Survey of Aging Characteristics of Cellulose Insulation in Natural Ester and Mineral Oil," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, pp. 36-48, 2011.
- [31] S. Y. Reda e P. I. B. Carneiro, "Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações," *Analytica*, vol. 27, pp. 60-67, 2007.
- [32] M. Lazzari e O. Chiantore, "Drying and Oxidative Degradation of Linseed Oil," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 65, pp. 303-313, 1999.

- [33] <http://www.eletrica.ufpr.br/piazza/ensaios/sistist1.pdf> [Online]. [Acesso em 13 Janeiro 2014].
- [34] V. L. D'Almeida e Silva e R. M. Morais, "Evolução de Produtos da Degradação do Papel em Óleo Mineral Isolante Durante o Envelhecimento Térmico," em *IV Seminário de Materiais no Setor Elétrico*, Curitiba - PR, 1994.
- [35] M. A. G. Martins, "Furfuraldeído - Um Indicador Prático da Degradação Térmica do Papel Kraft de Transformadores," *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, vol. 19, nº 1-2, 2007.
- [36] http://www.fcfar.unesp.br/alimentos/bioquimica/introducao_carboidratos/polissacarideos.htm [Online]. [Acesso em 04 Novembro 2013].
- [37] A. L. C. R. d. Sá e P. R. Nepomuceno, "Avaliação do Grau de Polimerização Antes e Após Secagem de Transformadores em Fábrica," em *XIV SNPTEE*, Belém - PA, 1997.
- [38] L. McCULLOC, "Heat Stabilizing of Cellulosic Insulation in Electrical Apparatus". EUA Patente 2,722,561, 1 November 1955.
- [39] L. Cheim, D. Platts, T. Prevost e S. Xu, "Furan Analysis for Liquid Power Transformers," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 28, nº 2, pp. 8-21, 2012.
- [40] N. Lelekakis, W. Guo, D. Martin, D. Wijaya e D. Susa, "A Field Study of Aging in Paper-Oil Insulation Systems," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 28, nº 1, pp. 12-19, 2012.
- [41] L. E. Lundgaard, W. Hansen, S. Ingebrigtsen, D. Linhjell e M. Dahlund, "Aging of Kraft Paper by Acid Catalyzes Hydrolysis," em *IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2005.
- [42] L. E. Lundgaard, W. Hansen e S. Ingebrigtsen, "Ageing of Mineral Oil Impregnated Cellulose by Acid Catalysis," *IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation*, vol. 15, nº 2, pp. 540-546, 2008.
- [43] A. M. Emsley, X. Xiao, R. J. Heywood e M. Ali, "Degradation of Cellulosic Insulation in Power Transformers. Part 3: Effects of Oxygen and Water on Ageing in Oil," *IEEE Proceedings-Science, Measurement and Technology*, vol. 147, nº 3, pp. 115-119, 2000.

- [44] K. B. Liland, M. H. Ese, L. Lundgaard e M. Kes, "Oxidation of Cellulose," em *Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, Vancouver - BC, 2008.
- [45] Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), 2008.
- [46] J. Scheirs, G. Camino, M. Avidano e W. Tumiatti, "Origin of Furanic Compounds in Thermal Degradation of Cellulosic Insulating Paper," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 69, nº 13, pp. 2541-2547, 1998.
- [47] M. G. Portella, V. Swinka Filho, G. C. da Silva, D. A. Batista, C. S. Ribeiro, D. C. Sabec, M. C. Andreoli e E. A. Campos, "Estudo Comparativo do Envelhecimento Químico Acelerado de Papel Kraft Termoestabilizado e Convencional," em *VI Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (CITENEL)*, Fortaleza - CE, 2011.
- [48] R. Liao, S. Liang, L. Yang, J. Hao e J. Li, "Comparasion of Ageing Results for Transformer Oil-Paper Insulation Subjected to Thermal Ageing in Mineral Oil and Ageing in Retardant Oil," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 19, nº 1, pp. 225-232, 2012.
- [49] J. Xiang, J. Li e Z. Zhang, "Influence of Water Content on the Aging Performance of Natural Ester - Paper Insulation," em *International Conference on High Engineering and Application*, Shanghai, 2012.
- [50] D. K. Shen e S. Gu, "The Mechanism for Thermal Decomposition of Cellulose and its Main Products," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 6496-6504, 2009.
- [51] A. Schaut, S. Astru e S. Eeckhoudt, "Applicability of Methanol as New Marker for Paper Degradation in Power Transformers," *IEEE Trans. Dielect. Elect In*, vol. 18, pp. 533-540, 2011.
- [52] A. Schaut e S. Eeckhoudt, "Identification of Early-Stage Paper Degradation by Methanol," em *Cigré*, Paris, 2012.
- [53] T. K. Saha, "Review of Modern Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 10, nº 5, pp. 903-917, 2003.

- [54] ABNT NBR 14248 - Produtos de Petróleo - Determinação do Número de Acidez e de Basicidade - Método do Indicador, 2004.
- [55] ABNT NBR 6234 - Método de Ensaio para a Determinação de tensão Interfacial Óleo-Água, 1965.
- [56] ABNT NBR 15349 - Óleo Mineral Isolante - Determinação de 2-Furfuraldeído e seus Derivados, 2006.
- [57] K. Akplinar, B. Karasas, H. Akça e M. Certel, "Determination of HMF in Roasted Fluor/Oil Mixtures and Effect of Solvent Used in the Extraction Procedure," *Food Chemistry*, vol. 128, nº 3, pp. 790-794, 2011.
- [58] G. Durmaz e V. Gökmen, "Determination of 5-hydroxymethyl-2-furfural and 2-furfural in Oil and Indicators of Heat Pre-treatment," *Food Chemistry*, vol. 123, pp. 912-916, 2010.
- [59] ABNT NBR 10441 - Produtos de Petróleo - Líquidos Transparentes e Opacos - Determinação da Viscosidade Cinemática e Cálculo da Viscosidade Dinâmica, 2007.
- [60] ABNT NBR IEC 60450 - Medição do Grau de Polimerização Viscosimétrico Médio de Materiais Celulósicos Novos e Envelhecidos para Isolação Elétrica, 2009.
- [61] D. H. Shroff e A. W. Stannett, "A Review of Paper Aging in Power Transformers," *IEEE Proceedings*, vol. 132, nº 6, pp. 312-319, 1985.
- [62] J. Viertel, K. Ohlsson e S. Singha, "Thermal Aging and Degradation of Thin Films of Natural Ester Dielectric Liquids," em *IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, Trondheim, 2011.
- [63] D. J. T. Hill, T. T. Le, M. Darveniza e T. Saha, "A Study of Degradation of Cellulosic Insulation Materials in a Power Transformer. Part 2: Tensile Strength of Cellulose Insulation Paper," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, pp. 429-435, 1995.
- [64] G. Wypych, "Data on Specific Polymers," em *Handbook of Material Weathering*, Toronto, ChemTec Publishing, 2008, pp. 347-349.

- [65] P. Thomas e A. K. Shukla & Raghuveer, "Ageing Studies on Paper-oil to Assess the Condition of Solid Insulation used in Power Transformers," em *IEEE 7th International Conference on Solid Dielectrics*, Eindhoven, 2011.
- [66] S. Levchik, J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti e M. Avidano, "Depolymerization Processes in the Thermal Degradation of Cellulosic Paper Insulation in Electrical Transformers," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 61, pp. 507-511, 1998.
- [67] L. Yang, R. Liao, C. Sun, J. Yin e M. Zhu, "Influence of Vegetable Oil in Thermal Aging Rate of Kraft Paper and its Mechanism," em *International Conference of High Voltage Engineering and Applications (ICHVE)*, New Orleans, 2010.
- [68] X. Yu, T. S. M. Ge, L. Wu, J. Zuo, C. Cao e W. Song, "Synthesis and Characterization of Amino-functionalized Cellulose for Arsenic Adsorption," *Carbohydrate Polymers*, vol. 92, pp. 380-387, 2013.
- [69] J. M. Urreaga e M. U. de la Orden, "Modification of Cellulose with Amino Compounds: A Fluorescence Study," *carbohydrate Polymers*, vol. 69, pp. 14-19, 2007.
- [70] R. M. Morais, W. A. Mannheimer, M. Carballeira e J. C. Noualhaguet, "Furfural Analysis for Assessing Degradation of Thermally Upgraded Papers in Transformer Insulation," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 6, nº 2, pp. 159-163, 1999.
- [71] J. Zhang, Z. Tan, S. Meng, S. Li e L. Zhang, "Heat capacity and thermal decomposition of dicyandiamide," *Thermochimica Acta*, vol. 307, pp. 11-15, 1997.
- [72] G. Solomons e C. Fryhle, "Química Orgânica," LTC - Livros Técnicos e científicos, 2000, p. 100.