



CURSO TUTORIAL SOBRE PAPÉIS ISOLANTES ELÉTRICOS DE TRANSFORMADORES

Armando Bassetto Filho
William McNutt
Paul Griffin

Outubro, 1993

INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta detalhadamente os conceitos básicos sobre o envelhecimento de papéis isolantes usados em transformadores.

1. PRÁTICAS E SOLICITAÇÕES PARA APLICAÇÃO DE PAPEL

O óleo mineral oferece uma função muito útil como meio de transferência de calor e o consideramos como um bom fluido dielétrico, o que na realidade é, mas não consegue cumprir todos os requisitos dielétricos do isolamento de transformador. O óleo consegue apenas aceitar um nível moderado de solitação dielétrica antes que ocorra corona (descargas parciais) e estas se propagam rapidamente entre as partes metálicas descobertas. Portanto, o papel e seus correspondentes produtos de celulose precisam fornecer uma maior parte da função do isolamento em termos de separação das partes elétricas ativas, aceitação dos maiores níveis de solitação dielétrica e a resistência à propagação de descargas parciais que podem ser iniciadas no óleo.

A função de separação é normalmente fornecida pelos calços de pressboard prensado, montados em incrementos de 1,9 a 3,1 mm entre espiras. As maiores solitações ocorrem na superfície de condutores onde o isolamento de papel, isolamento de condutor ou o isolamento da proteção eletrostática fornece a resistência necessária. Isto vem na forma de folhas de papel cortadas em larguras estreitas para conveniência de embrulhar e os papéis normalmente vêm com uma dilatabilidade extra pela formação de crepes ou processos semelhantes. A resistência à propagação de descargas é fornecida pelas barreiras de cartão prensado, normalmente de 3,2 mm de espessura, distribuído através do maior isolamento entre enrolamentos, fases e aterramento.

O isolamento de rotação, separadores de dutos e isolamento da ponta de enrolamento também estão sujeitos à solitação mecânica (principalmente de compressão) de forças de curto passante. As solitações mecânicas podem ser da ordem de 1.000 – 10.000 psi, com os níveis maiores de solitação aplicados aos transformadores maiores. No estado virgem, os papéis e cartões são capazes de suportar milhares ou até milhões destes impactos, mas a sua durabilidade sofre em resultado da degradação térmica ao longo do tempo. Portanto, é necessário que se tome certo cuidado com o envelhecimento do isolamento.

Material que serve como um bom isolamento dielétrico também servirá como um bom isolamento térmico, portanto, este é um mal necessário associado com o isolamento de condutor de papel. A queda de temperatura através do papel é de aproximadamente 250°C por polegada de espessura por watt/polegada quadrada da dissipação de calor de superfície, portanto, massas espessas de isolamento podem ser motivo de atenção com a formação de pontos quentes. O ambiente térmico pode ser dividido em dois níveis. O isolamento em contato com condutores carregadores de corrente opera na variação de temperatura de 80°C – 110°C sob condições de carga nominal e pode subir até 180°C com sobrecargas. Por outro lado, o isolamento que não está em contato com condutores carregadores de corrente opera a temperaturas de óleo numa variação de 60°C – 95°C na carga nominal e nunca acima de 110°C. Como foi demonstrado que a taxa de envelhecimento do papel dobra a cada 6° a 8°C

de aumento de temperatura, os cuidados com o envelhecimento se limitam ao isolamento de condutores.

O cuidado final é que o isolamento de condutores se degradará no ponto onde perde todas as propriedades mecânicas úteis e se romperá sob solicitação mecânica devido ao curto passante. É claro que isto reduziria a rigidez dielétrica de maneira drástica [1].

2. COMPOSIÇÃO E FONTES DO PAPEL

A celulose, o componente básico do kraft de isolamento é um polímero natural encontrado nas plantas. Um polímero é um composto químico feito de um grande número de unidades moleculares unidas umas às outras. A unidade molecular que forma um polímero é chamado de monômero. Os polímeros são produzidos pela natureza ou pelo homem. As proteínas e a celulose são exemplos de polímeros naturais. O teflon, o poliéster e o polietileno são alguns exemplos de polímeros feitos pelo homem.

O monômero, ou unidade molecular, que compõe a celulose, é a glicose, um açúcar produzido por plantas verdes no processo da fotossíntese. Todo este processo é muito complexo, mas suas etapas principais são muito fáceis de entender. As plantas possuem um pigmento verde chamado de clorofila. Devido à sua estrutura química, a clorofila absorve a luz solar e a usa para converter a água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂) em glicose. Além da glicose, as plantas produzem outros açúcares. Os polímeros complexos de açúcares são chamados de carboidratos. A maioria destes açúcares é composta de cinco ou seis átomos de carbono em combinação com outros componentes. A molécula de glicose é composta de seis carbonos (Figura 1), enquanto que os outros componentes da molécula são grupos hidroxilas (-OH), átomos de hidrogênio e oxigênio [1].

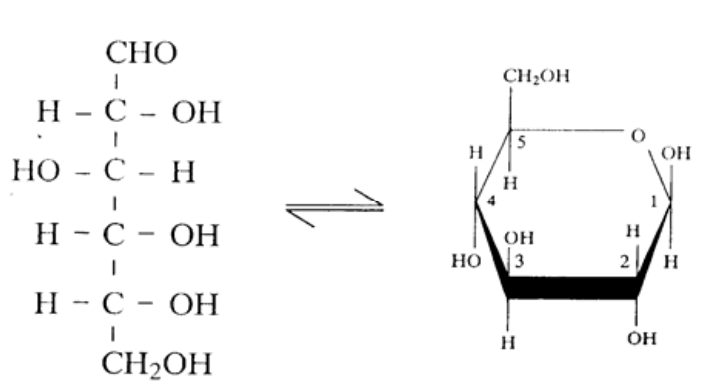


Figura 1: Molécula de D-glicose.

Como mostra a Figura 1, a glicose existe em duas maneiras diferentes, ou seja, a forma de cadeia e a estrutura de anel. Quando a molécula se encontra na forma de cadeia, tenderá a ficar mais estável assumindo a estrutura de anel. Pelo fato da estrutura de anel da glicose ser semelhante a um composto químico chamado pirano, é também chamado de glicopiranosose.

As posições relativas dos grupos hidroxilas em moléculas de açúcar são muito importantes. A diferença entre os diferentes tipos de açúcar se deve principalmente a mudanças em tais posições relativas. Entretanto, se todos os grupos hidroxilas e os hidrogênios ligados aos carbonos trocarem de lado na cadeia de glicose, resultaria na formação de uma molécula que é chamada de estereoisômero do anterior. A diferença entre as duas moléculas formadas pode ser comparada àquela entre nossa mão direita e esquerda, ou seja, uma é o espelho da outra. Os estereoisômeros de glicose são chamados de L-glicose e D-glicose (Figura 2), e são determinados pela posição do grupo hidroxila ligado ao carbono #5. O "L" significa que a hidroxila do carbono #5 fica à esquerda da molécula. O "D" significa que fica do lado direito. O estereoisômero que forma a celulose é a D-glicopiranoose.

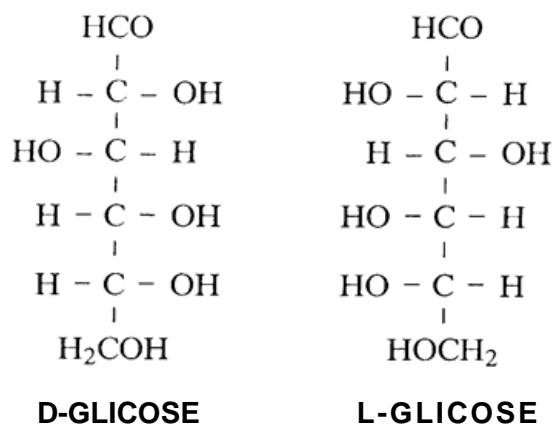


Figura 2: Representação de moléculas de D-glicose e L-glicose.

Existem dois tipos de D-glicopiranoose, ou seja, a D-glicopiranoose alfa e beta (Figura 3). A diferença entre eles é a posição do grupo hidroxila e o hidrogênio ligado ao carbono #1. Na alfa glicose, a hidroxila fica na parte inferior do carbono #1 e o hidrogênio na parte superior. No caso da beta glicose, é exatamente o oposto, ou seja, a hidroxila fica na parte superior e o hidrogênio fica na parte inferior do carbono #1. Por causa disto, as moléculas formadas pelos resíduos da alfa glicose possuem diferentes propriedades físicas daquelas compostas pelos resíduos de beta glicose. Por exemplo, o amido é feito exclusivamente de alfa-D-glicopiranoose, sendo que, a beta-D-glicopiranoose é a unidade básica da celulose [1].

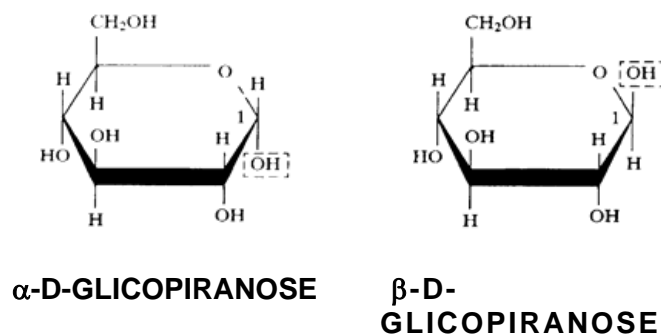


Figura 3: Representação de moléculas de D-glicopirranose.

A celulose forma a estrutura das paredes da célula das plantas. Milhares de unidades de glicose são juntadas para compor a celulose (Figura 4). Durante a formação da celulose, cada unidade de glicose perde um hidrogênio e uma hidroxila, também criando uma molécula de água. É por este motivo que os resíduos de glicose que compõem a molécula de celulose são também chamados de anidroglicose. A ligação entre os resíduos de glicose é feita por um átomo de oxigênio. No caso da celulose, a ligação é sempre entre o carbono #1 do primeiro resíduo de glicose e o carbono #4 do segundo. Esta união é chamada de ligação glicosídica beta 1 --> 4, devido ao tipo de glicose envolvido.

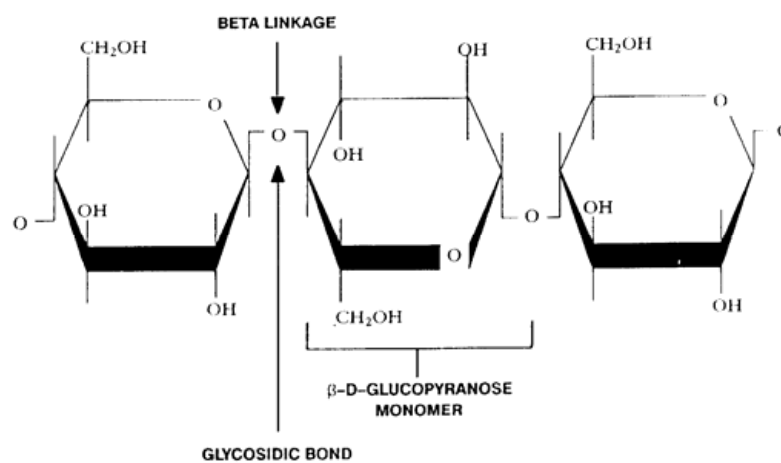


Figura 4: Molécula de celulose.

Existe um segundo tipo de ligação na cadeia linear comprida formada pela molécula de celulose. Trata-se da ligação de hidrogênio entre um átomo de oxigênio e o hidrogênio de um grupo hidroxila adjacente. Sendo que oxigênio segura os elétrons externos mais de perto do que o hidrogênio no grupo hidroxila, existe uma pequena polaridade e a resultante atração eletrostática entre eles [2]. A ligação de hidrogênio entre átomos da mesma molécula é chamada de intramolecular e aquela entre moléculas adjacentes é chamada de intermolecular (Figura 5) [3]. Devido às ligações intramoleculares, a cadeia de celulose adquire uma certa força. As ligações intermoleculares oferecem a coesão que é responsável pela formação da fibra da planta (Figura 6) [4].

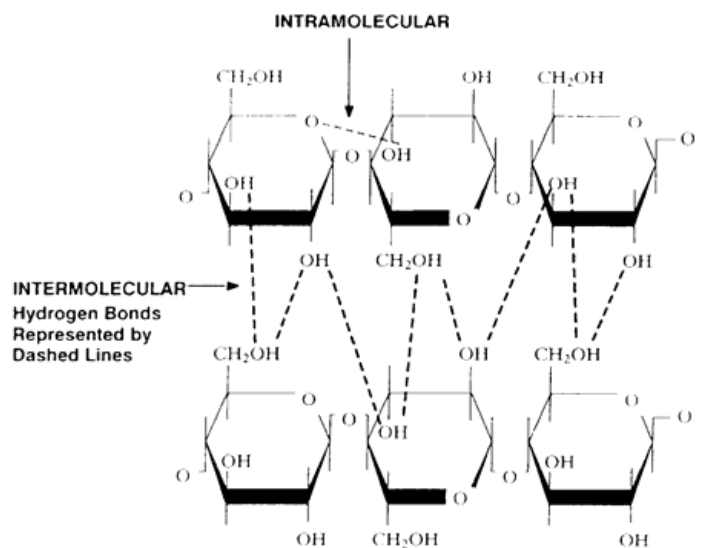


Figura 5: Tipos de ligações de hidrogênio.

No início, a ligação intermolecular forma as microfibrilas que são compostas de feixes de aproximadamente 2000 moléculas de celulose (Figura 6) [4,5]. As microfibrilas estão arrumadas em feixes maiores de aproximadamente 400 para formar as macrofibrilas, que constituem as sucessivas paredes de células da fibra [5]. As fibras de celulose correspondem a 40-60% da composição da madeira [6]. As microfibrilas têm regiões cristalinas (micelas) e áreas amorfas. Nas regiões cristalinas, as moléculas celulares constituem formações cristalinas. Embora não exista uma separação definitiva entre as duas regiões, a evidência tem mostrado que as microfibrilas têm um núcleo cristalino rodeado e interrompido por células amorfas. Considera-se que as regiões amorfas sejam formadas devido à presença de água que evita a cristalização da celulose. Na região cristalina, a fibra apresenta uma força de tração maior, um alongamento maior e uma maior resistência à absorção de solventes. A força de tração na região cristalina é 15 vezes tão alta quanto a da região amorfa, onde a fibra tem maior flexibilidade. A polpa de madeira tem um grau de cristalinidade que varia entre 60-70% [4].

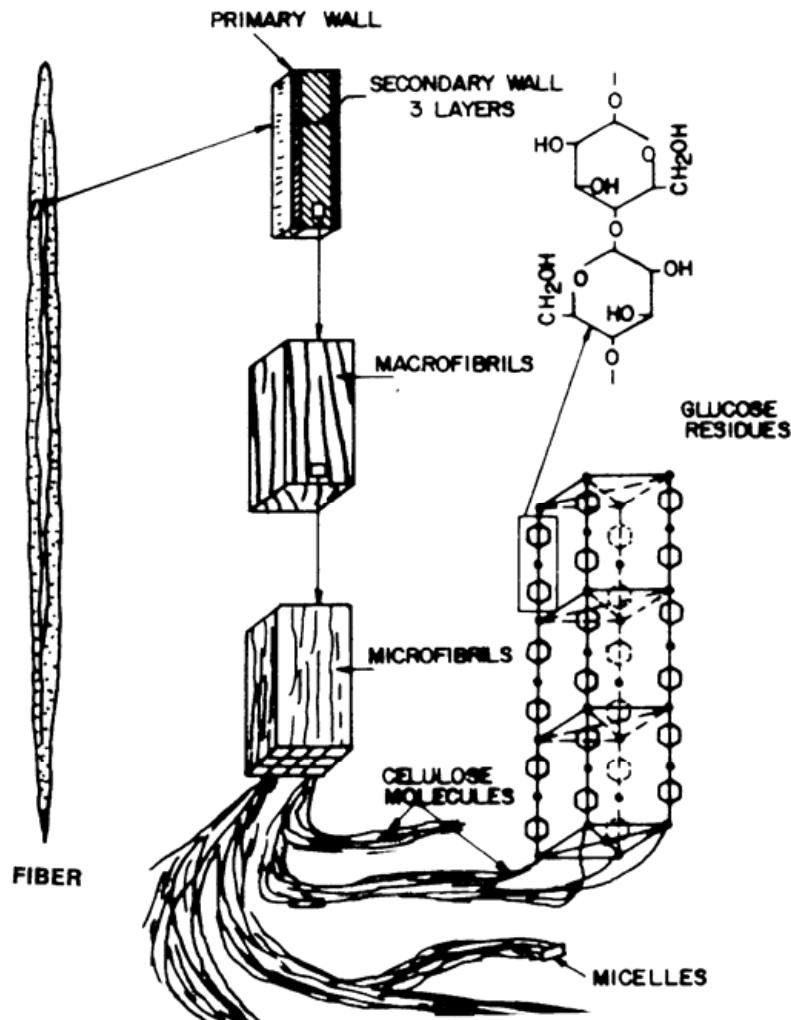


Figura 6: Formação da fibra de celulose.

O número de anéis de glicose na molécula de celulose varia de uma espécie de planta à outra. O linho tem um número médio de 8800 unidades por molécula, e o algodão tem de 8100-15300 unidades. O número de anéis de glicose na molécula de celulose pode ser expresso pelo seu grau médio de polimerização (GP). Considerando que a fibra de celulose é composta de uma mistura de moléculas de celulose com diferentes tamanhos, o valor de GP ao qual nos referimos é sempre uma estimativa do número médio de anéis nas moléculas [4].

O papel isolante elétrico kraft não é exclusivamente composto de celulose, também contém 5-6% de hemicelulose, 1% de lignina [6], assim como componentes menores tais como a pectina, extensina e outros componentes não determinados [3]. As hemiceluloses são misturas complexas de açúcares: manose, glicose, arabinose, xilose, galactose, etc.. Existem pelo menos dois tipos diferentes de açúcares em qualquer composição de hemicelulose. Acredita-se que as hemiceluloses estejam envolvidas na ligação de fibras de celulose responsáveis pelo aumento da força mecânica do papel [7]. Entretanto, esta força mecânica é reduzida se a quantidade de hemiceluloses excede 10%. As hemiceluloses não formam fibras e o seu GP é menor do que 200. Sendo amorfos por natureza, as hemiceluloses são mais facilmente

atacadas por compostos químicos do que a celulose com suas regiões cristalinas. Conseqüentemente, as hemiceluloses envelhecem com maior rapidez do que a celulose. A lignina é um polímero de álcool aromático que fornece ligação de fibra rígida e integridade estrutural para a vida da planta [2,4,6].

Embora o papel possa ser fabricado de várias fontes vegetais, a madeira mole é a principal fonte para a fabricação do papel isolante elétrico. A madeira mole é obtida de coníferas e tem fibras mais longas comparadas com a madeira dura, que vem de árvores decíduas. As fibras mais longas da madeira mole produzem um papel com uma força maior. Fabre [8] declara que os papéis kraft, cuja fonte de madeira mole vem dos países nórdicos, têm fibras mais longas e mais finas do que aqueles das regiões de clima temperado. As fibras de Manila são também usadas na fabricação de papel isolante elétrico. Estas são extraídas de talos de folhas tipo palmeira da planta de cânhamo de Manila, que cresce nas Filipinas [9]. As fibras de algodão podem ser usadas na fabricação de algumas placas de transformadores também [6].

Em razão das fibras longas, o GP dos papéis isolantes elétricos kraft variam de 1000-1500. O comprimento de uma molécula típica de celulose no kraft é de aproximadamente 0,5 micron, correspondendo a um GP de 1000 [10]. O comprimento de uma fibra de kraft feita de pinho silvestre é de 1 mm de comprimento e tem um diâmetro que varia de 40-50 micrômetros [8].

3. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PAPÉIS ISOLANTES ELÉTRICOS

O processo usado na fabricação de papéis isolante elétricos é o processo kraft. Foi desenvolvido pelo químico alemão Carl F. Dahl em 1884. Como a polpa obtida era mais forte do que a produzida pelo sistema de polpa com soda cáustica, o novo processo foi chamado “kraft”, palavra que em alemão e sueco significa “forte” [11]. O processo kraft, também chamado de processo sulfato, é responsável pela maior parte da polpa para uso geral que é fabricado na atualidade. Embora possa ser usada tanto a madeira dura quanto a madeira mole, as madeiras moles dos coníferos são empregadas quase com exclusividade.

O processo tem a intenção de eliminar a lignina que fornece fibras rígidas. As toras de madeira são descascadas e cortadas em lascas (4-6mm de espessura). As lascas e um licor de cozimento contendo principalmente hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). São alimentados nos digestores para cozimento sob pressão [11,12]. A polpa é separada do licor de cozimento e lavada. Então é batida com água para separar e desgastar as fibrilas. As fibras são depois escovadas e cortadas em refinadores para obter uma maior capacidade de formar ligações de hidrogênio entre as fibras. O ato de bater produzirá um papel denso, de alta força de tração, baixa porosidade e rigidez [11]. A força do papel é determinada pelas forças entre as fibras enquanto que as próprias fibras são solicitadas bem abaixo do ponto de quebra [6].

A folha de papel é formada numa máquina chamada Fourdrinier. Antes de entrar na máquina, a polpa é misturada com água, de 0,3 a 1,5% por volume. Então, esta suspensão flui em uma tela móvel e contínua que retém as fibras e drena a maior parte da água. À medida que a tela avança, esta tem um movimento vibratório para os lados que orienta algumas das fibras e dá mais força à folha. A folha formada na tela é pressionada entre rolos de lã cobertos de feltro e através de uma série de rolos aquecidos por vapor para eliminar o restante da água. Finalmente, a folhas entram em uma série de calandras para que sejam comprimidas e alisadas [4,11,12].

As substâncias químicas usadas no processo kraft não são severas em sua ação, portanto o papel obtido é muito forte e durável. A força do papel depende da força e o comprimento médio das fibras, na capacidade de ligação interfibras das fibras, que é aumentado pela ação de bater e refinar, assim como na estrutura e formação da folha [11].

Polpa de madeira mole exclusivamente não branqueada é usada na fabricação de papel isolante elétrico. Tal matéria-prima é definida dentro de especificações de qualidade precisas [6]. Cuidado especial deve ser tomado para eliminar os íons da polpa para obter um produto com um grau de pureza muito alto.

No final dos anos 50, papel termicamente incrementado foi introduzido no mercado dos Estados Unidos. O uso deste papel permitiu um aumento na temperatura média de aumento de enrolamento de transformadores de 55°C para 65°C. Dois métodos básicos foram desenvolvidos para incrementar o papel. O primeiro (cianoetilação), que não é mais usado, consistia em substituir os grupos hidroxilas menos estáveis formadores de água ligados aos anéis de glicose na molécula de celulose (Figura 7). Isto reduzia a quantidade de água formada durante o envelhecimento, portanto, aumentando a vida do papel. Neste método, a celulose reagia com a nitrila acrílica, e era obtida uma celulose cianoetilada parcial contendo 2,6% de nitrogênio [13].

O segundo método, que é relativamente mais simples que o anterior, e que ainda está em uso, consiste em adicionar estabilizadores à polpa da madeira no processo de fabricação. Neste caso, a composição de celulose não muda. Os compostos usados são dicianodiamida, uréia, melamina, poliacrilamida e produtos de substituição relacionados. A adição de estabilizadores tem o objetivo de evitar a reação do papel com os produtos de envelhecimento [6].

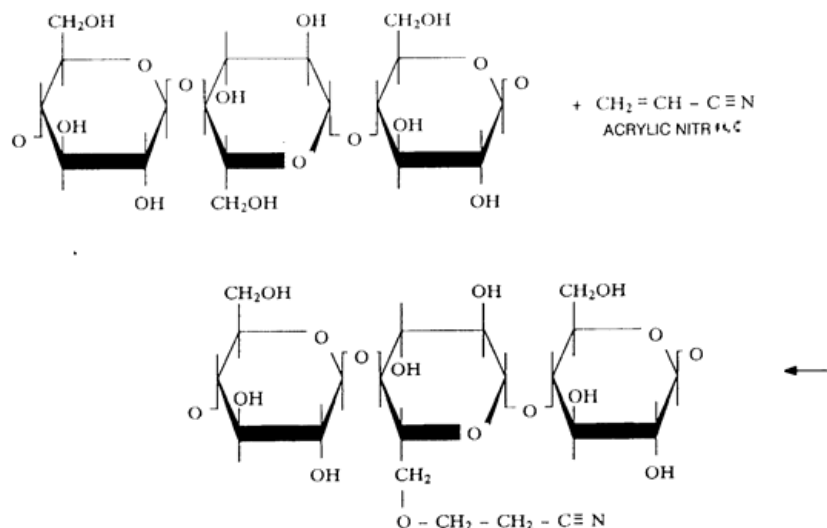


Figura 7: Celulose cianoetilada.

4. MECANISMOS DA DEGRADAÇÃO DO PAPEL

O calor, a umidade e o oxigênio são os três fatores mais importantes de degradação do papel kraft. A ação de cada um destes fatores será discutida em detalhe.

4.1. Degradação térmica

A degradação térmica (ou pirólise) da molécula de celulose se inicia devido à concentração de energia vibracional que é termicamente suprida por seus átomos em ligações individuais de C-H, C-O e C-C. À medida que isto cliva as ligações, compostos como a água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácidos orgânicos e glicose são formados. Estas reações ocorrem até uma temperatura de 200°C. Acima desta temperatura, outras reações podem acontecer. Nas pontas da molécula de celulose, um tipo específico de degradação térmica ocorre desacoplando o último monômero cuja estrutura é reorganizada para criar outra substância, principalmente levoglicosano [14-16].

Moser e outros [6] afirmam que a pirólise pura ocorre a temperaturas que excedem 180°C. Entretanto, a celulose tem que estar seca e o ambiente deve estar livre de oxigênio para que a pirólise pura possa acontecer. Caso contrário, os outros dois tipos de degradação podem ocorrer ao mesmo tempo. Lampe e Spicar [16] conduziram experimentos de laboratório nos quais amostras secas de papel kraft foram envelhecidas em ampolas de vidro selado e enchidas com nitrogênio seco, com um teor residual de oxigênio de menos que 100 ppm. Como mostra a Figura 8, uma degradação mínima pode ser vista para o papel envelhecido a 150°C, provavelmente devido ao oxigênio residual. Entretanto, a 180°C, ocorre um aumento agudo na degradação. Este tipo de pirólise na variação de temperatura entre 100-200°C é simplesmente uma oxidação moderada [16].

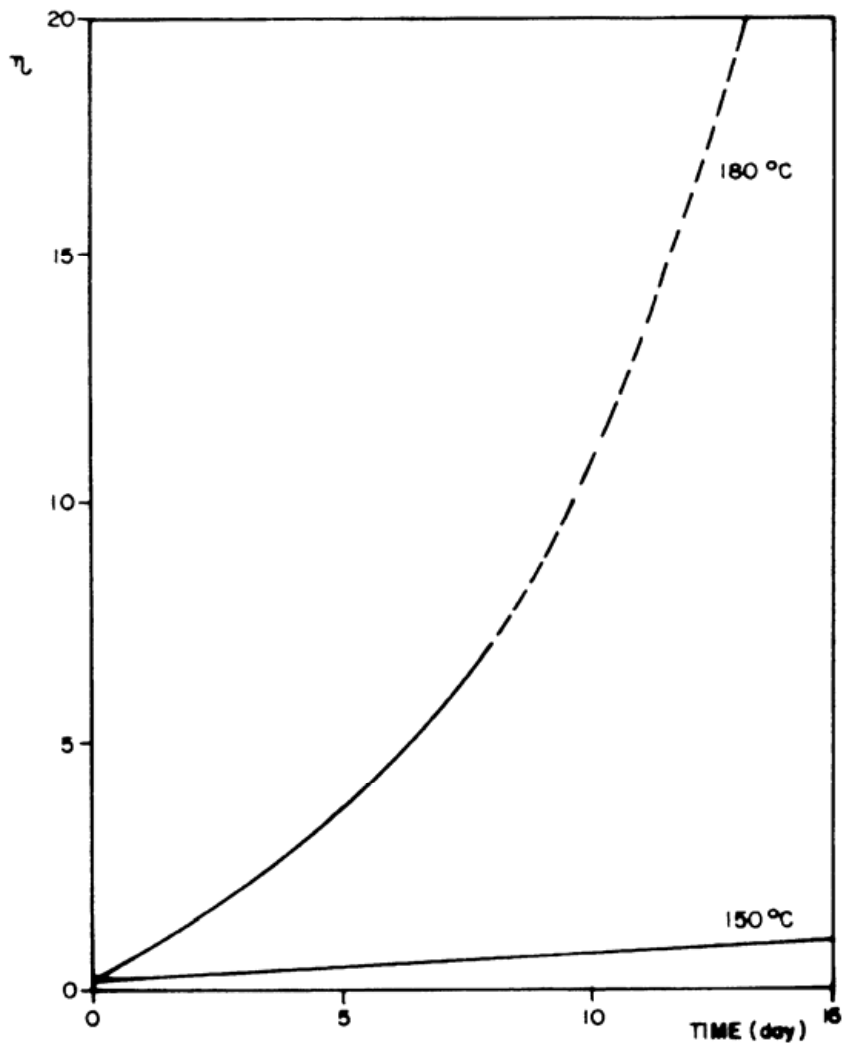


Figura 8: Pirólise do papel Kraft em sistema fechado e livre de oxigênio. Número de quebras (η) por cadeia a 150 e 180°C.

4.2. Degradação hidrolítica

A degradação de celulose causada pela água é chamada de hidrólise. É catalisada por um ácido que quebra a ligação glicosídica entre os dois resíduos de glicose. Embora alguma reação intermediária ocorra, o resultado final é a divisão de uma molécula de água para estabilizar o resíduo de glicose e a recuperação do catalisador ácido que iniciou a reação. A figura 9 mostra a reação química em mais detalhes [1].

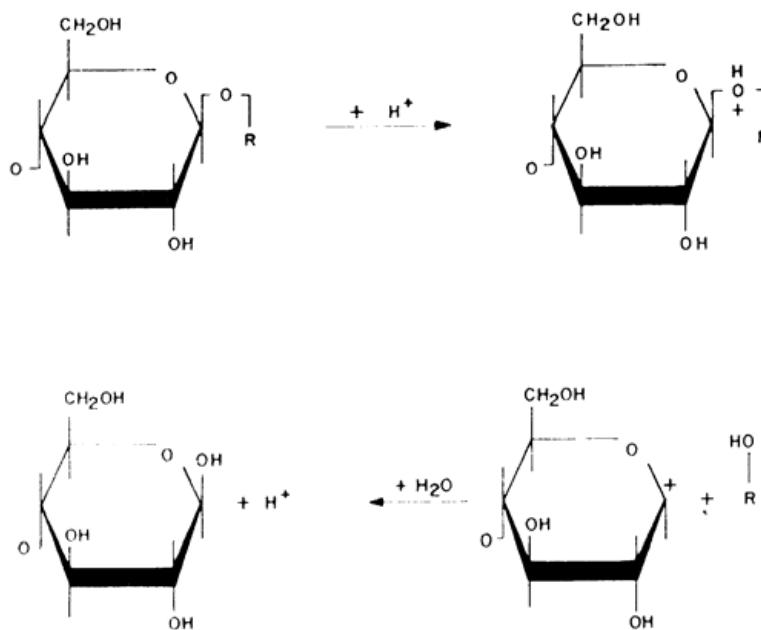


Figura 9: Hidrólise ácida da celulose.

Um conjunto de experimentos laboratoriais feitos por Clark [17] demonstra o efeito da água no envelhecimento de celulose (Figura 10). Baseado nos resultados dos ensaios de tensão de tração obtidos nesses experimentos, Clark afirma que a vida mecânica do papel ficou reduzida pela metade quando o teor de água foi aumentado em 100%. Conclusão semelhante foi feita por Fabre e Pichon [18] com base em resultados do ensaio de GP obtidos dos seus ensaios laboratoriais. Eles afirmaram que a vida do papel fica reduzida pela metade do seu valor original quando o teor da água dobra.

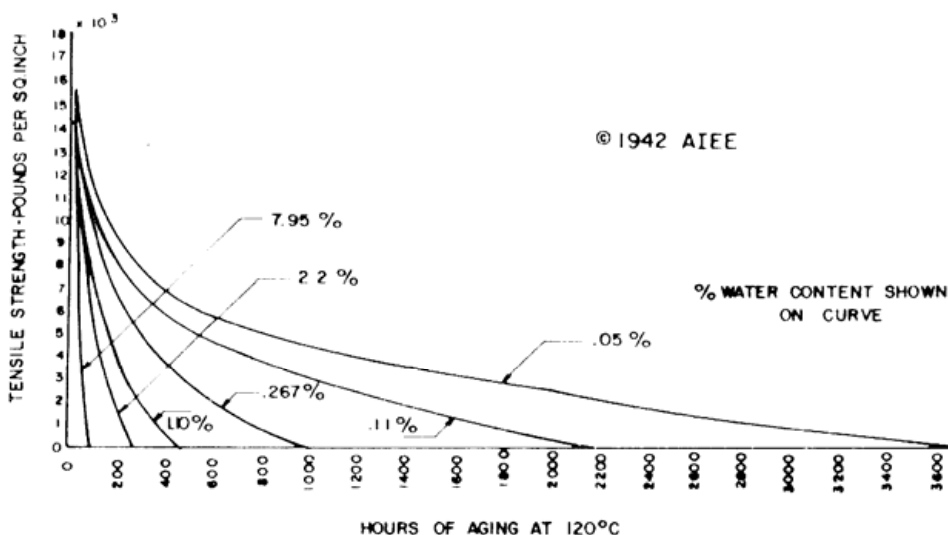


Figura 10:: Efeito da umidade na vida do papel isolante imerso em óleo.

De acordo com Griffin e Christie [3], a água encontrada no papel kraft em um transformador está encontrada principalmente na forma de vapor ou água livre em capilares. Na forma de vapor, a água é ligada ao hidrogênio dos grupos hidroxilas das moléculas de celulose que de outra maneira geralmente estão envolvidas nas ligações

de hidrogênio entre os resíduos de glicose em uma molécula de celulose ou entre moléculas adjacentes de celulose. Devido às ligações de hidrogênio entre as moléculas de água, estas formam múltiplas camadas e se acumulam em pequenos poros na estrutura de celulose. As hemiceluloses absorvem a maior parte da água enquanto o papel se hidrata, porque estas têm mais grupos hidroxilas livres.

Lampe e Spicar [16] afirmam que a água ataca apenas 30% das moléculas de celulose que estão na forma amorfa. O restante dos 70% do seu comprimento é firmemente comprimido em arranjos cristalinos. Eles também afirmam que a água produzida pela pirólise e a oxidação é em parte consumida pela hidrólise, que não gera qualquer gás.

Mesmo quando a água está em baixa concentração, participará na degradação do papel quando ácidos da oxidação de óleo estão presentes. Num experimento de laboratório feito por Siqueira e outros [19], amostras de papel kraft foram secadas em um forno a 80°C durante 16 horas e sob vácuo a 105°C durante 24 horas. Então foram impregnadas sob vácuo com óleo isolante e foram envelhecidas a 155°C durante 600 horas em tubos de vidro selados e enchidos com atmosfera de nitrogênio seco. Um dos conjuntos de amostras foi envelhecido em contato com um novo óleo não inibido e o outro foi envelhecido em um óleo não inibido ácido. Os números de neutralização destes óleos eram 0,03 mg KOH/g e 0,35 mg KOH/g, respectivamente. Ambos óleos foram previamente desgasificados e secos. O teor de água era de 17 ppm para o óleo novo e 13 ppm para o óleo ácido. Levou seis vezes mais tempo para o papel envelhecido no óleo novo a atingir um GP de 200 do que o papel envelhecido em óleo ácido (Figura 11).

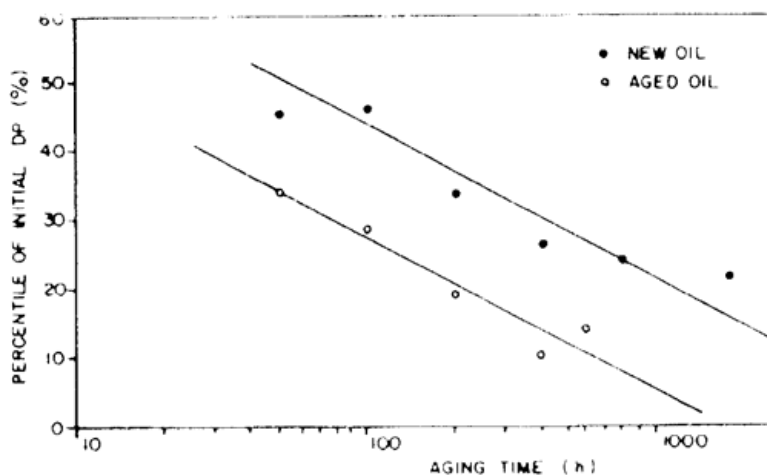


Figura 11: Grau de polimerização versus tempo.

O envelhecimento de papel kraft é também acelerado quando polares não ácidos estão presentes em óleos recuperados não inibidos. Bassetto e outros [20] conduziram estudos de envelhecimento em laboratório nos quais óleos envelhecidos de serviço foram recuperados sob condições de laboratório e foram envelhecidos em tubos de ensaio abertos a 100°C durante 384 horas. Os compostos polares não ácidos residuais foram medidos nos óleos recuperados por espectroscopia infravermelha. Os óleos recuperados foram divididos em dois grupos, isto é, aqueles que tinham uma quantidade detectável de polares não ácidos e aqueles com uma quantidade não detectável de polares não ácidos. As amostras de papel kraft forma envelhecidas em óleos de

cada grupo. Uma queda acentuada no GP foi observada em papeis envelhecidos em óleos recuperados contendo uma quantidade inicial mensurável de polares não ácidos. A redução de GP foi atribuída aos ácidos formados de compostos não ácidos que são precursores de ácidos (Figura 12). Quando o DBPC, um inibidor de oxidação, foi adicionado aos óleos, o papel envelhecido em óleos contendo uma quantidade detectável de polares não ácidos não se deteriorou tão rapidamente (Figura 13). O DBPC adiou a conversão de polares não ácidos em compostos ácidos e retardou o conseqüente envelhecimento do papel [21].

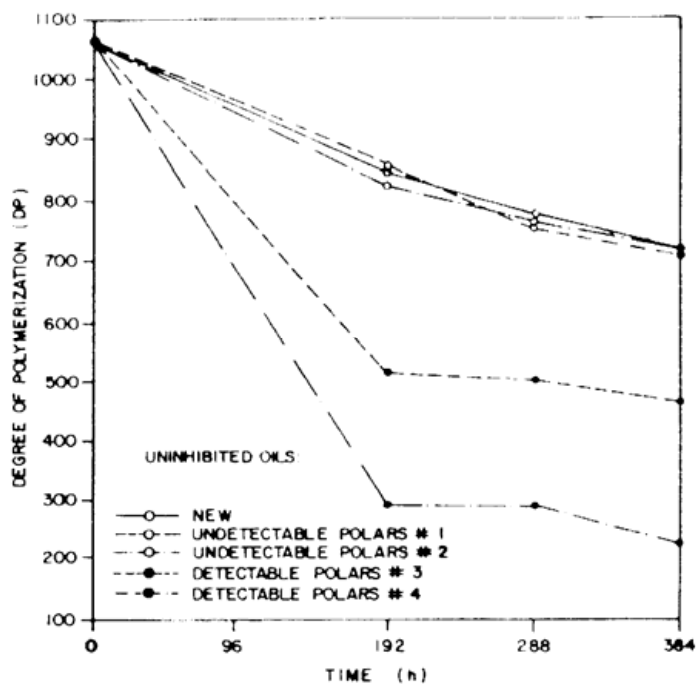


Figura 12: Grau de polimerização versus tempo.

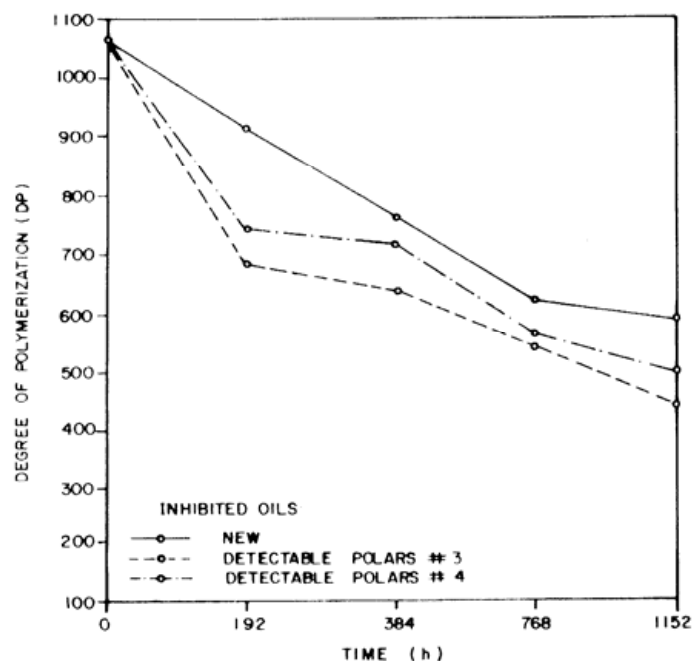


Figura 13: Grau de polimerização versus tempo.

4.3. Degradação oxidante

A molécula de celulose é também degradada pelo oxigênio. Pode ser oxidada por grupos hidroxilas do carbono #2 e/ou 3 para formar dois grupos aldeídicos ou ácidos, ou atacar o carbono #6 também para formar um grupo aldeídico ou ácido. Quando os carbonos #2 e/ou 3 são atacados, o anel de glicose é aberto e pode conseqüentemente formar CO, CO₂, H₂ [22]. Como foi dito anteriormente, a água é também produzida pela decomposição de anéis de glicose. Portanto, a hidrólise e as reações de oxidação não são independentes umas das outras. A mudança em estrutura de celulose enfraquece as ligações glicosídicas e contribuem para a cisão em cadeia. Por motivos práticos, a celulose se oxida a temperaturas acima de 100°C. A água obtida neste processo causa a degradação hidrolítica adicional e reduz as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas. Isto influencia diretamente a força mecânica entre as moléculas, fibrilas e fibras [6].

Fabre e Pichon [18] afirmam que o papel envelhecido em células de ensaio aberto em contato com o ar degrada 2,5 vezes mais rapidamente do que aquele envelhecido em células de nitrogênio ou seladas a vácuo. Entretanto, Lampe [22,23] apresentou diferentes resultados de ensaios. Em comparação a um transformador livre de oxigênio (<300 ppm de oxigênio), a taxa de envelhecimento do papel é cinco vezes mais rápida em uma unidade selada e de 40 a 50 vezes maior do que em um transformador aberto [22]. Teoricamente falando, isto significa que o papel em um transformador aberto envelhecerá 10 vezes mais rápido do que em uma unidade selada operando à mesma temperatura (Figura 14) [23]. Griffin [24] afirma que a temperaturas maiores que 110°C, o oxigênio é rapidamente consumido por camadas externas de papel em volta do condutor. A distribuição do oxigênio em camadas de papel depende da espessura do papel, do número de camadas e da firmeza das camadas.

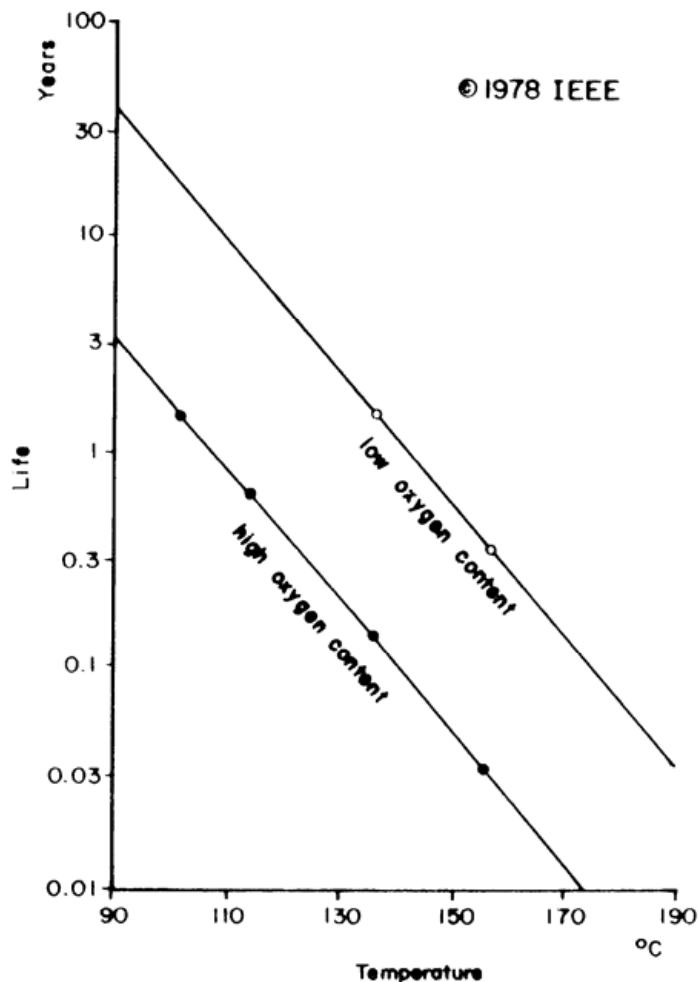


Figura 16: Vida do isolamento de celulose versus a temperatura. Fim de vida definido como GP = 200.

4.4. Influência da degradação hidrolítica e oxidante no envelhecimento do papel kraft e do papel termoestabilizado

Água e oxigênio aceleram o envelhecimento do papel kraft, mas os estabilizadores adicionados à polpa do papel termoestabilizado parece reduzir tal influência significativamente segundo os resultados de ensaio em laboratório feitos por Shroff e Stannett [9].

Griffin [24] colheu dados sobre os dois tipos de papel obtidos de transformadores envelhecidos de serviço. Embora estes dados reforcem os resultados de laboratório mostrando o efeito nocivo da água e do oxigênio no envelhecimento do papel kraft, eles indicam que tais contaminadores podem também influenciar o envelhecimento do papel termoestabilizado.

A Tabela 1 apresenta os dados obtidos de quatro transformadores envelhecidos de serviço isolados com papel termoestabilizado [24]. No caso 1, um envelhecimento moderado foi observado não obstante a baixa carga estimada. Entretanto, o teor de oxigênio estimado foi alto. O fato mais intrigante pode ser visto ao analisar os casos 2, 3 e 4. Todos estes três casos foram de uma vida útil aproximada, variando de 19 a 33

anos. Embora a unidade do caso 2 foi operada a uma carga baixa, aquelas dos casos 3 e 4 foram operadas com cargas altas. Não obstante a diferença na carga, os casos 2 e 4 envelheceram na mesma extensão. As três unidades também tinham um teor de oxigênio e contaminação de óleo estimado baixo. Uma diferença importante entre eles foi que o teor de água do óleo do caso 3 foi moderado, enquanto que os outros dois tinham um teor de água baixo. O envelhecimento registrado para o caso 3 foi muito significativo. Provavelmente a carga alta e a contaminação de água moderada agiram em conjunto para acelerar o envelhecimento de papel. Com base nos dados de serviços apresentados, seria interessante analisar vários outros casos semelhantes para avaliar com maior precisão a influência da água e do oxigênio no envelhecimento do papel estabilizado sob condições de serviço.

A influência marcante da água e do oxigênio no papel kraft envelhecido por serviço é mostrado na Tabela 2. Ao analisar os casos 5 e 6, não é difícil concluir que o oxigênio pode ter acelerado o envelhecimento do papel do caso 5 em comparação com o caso 6. A análise dos três seguintes casos é até mais conclusiva. Embora a unidade do caso 7 tinha um óleo em boas condições e seus teores de oxigênio e água eram baixos, foi carregado conforme a chapa indicadora. Mesmo assim, seu papel foi muito menos envelhecido do que aqueles dos casos 8 e 9, que foram moderadamente carregados, mas continham altos teores de oxigênio e água, assim como óleo contaminado.

Tabela 2: Comparação de dados obtidos de transformadores isolados com papel kraft termoestabilizado.

IDADE (ANOS)	CASO	GP MÉDIO NOS ENROL.	TEOR DE ÁGUA ESTIMADO	TEOR DE OXIGÊNIO ESTIMADO	CONDIÇÃO DO ÓLEO ESTIMADA	CONDIÇÃO DE CARGA ESTIMADA
13	1	672	B	A	B	B
19	2	815	B	B	B	B
20	3	474	M	B	B	A
23	4	849	B	B	B	A

B = BAIXO M = MÉDIO A = ALTO

Tabela 3: Comparação de dados obtidos de transformadores isolados com papel kraft comum.

IDADE (ANOS)	CASO	GP MÉDIO NOS ENROL.	TEOR DE ÁGUA ESTIMADO	TEOR DE OXIGÊNIO ESTIMADO	CONDIÇÃO DO ÓLEO ESTIMADA	CONDIÇÃO DE CARGA ESTIMADA
31	5	469	B	A	B	B
32	6	627	B	B	M	M

36	7	512	B	B	B	A
37	8	212	A	A	A	M
40	9	252	M-A	A	M	M

B = BAIXO M = MÉDIO A = ALTO

5. ENSAIOS CONVENCIONAIS PARA MEDIR EFEITOS DE ENVELHECIMENTO

5.1. Ensaio mecânicos

A medição da força mecânica do papel é muito importante para garantir seu uso confiável em transformadores. Os ensaios de força mecânica mais comuns são os de tensão de tração, resistência à dupla dobra, extensão na ruptura, resistência ao rasgo, e a resistência ao estouro. Estes ensaios medem uma combinação de vários fatores como a flexibilidade, a força de ligação entre fibras e a força das fibras. Tais fatores dependem do tipo de fibras o seu comprimento e largura, a flexibilidade das fibras individuais, o número de ligações entre fibras, a força das ligações individuais, a umidade do papel, etc. Barroti e Bergman [25] dão uma descrição detalhada dos ensaios de força mecânica mais comumente usados. As características destes ensaios estão resumidas como segue:

- **Ensaio da tensão de tração**

A força de tensão do papel depende de três fatores básicos. A força das suas fibras individuais, o comprimento médio das suas fibras e a formação e estrutura da folha. Folhas mal formadas terão uma tensão de tração baixa porque a ruptura ocorre nas áreas mais fracas.

Para medir a tensão de tração do papel, uma amostra com comprimento e largura especificados é submetida a uma solicitação de tração que aumenta até a ruptura do papel. As amostras são cortadas em direções longitudinais e transversais por causa das diferenças nas características que tem que ser analisadas. Um dinamômetro é usado para realizar este ensaio.

Considerando que a força dielétrica do papel não altera significativamente durante o seu envelhecimento, o ensaio da tensão de tração foi escolhido no passado para medir a força mecânica do papel. O fim da vida do papel foi definido como 50% de retenção do seu valor de tensão de tração inicial. Tal definição tem uma deficiência inerente porque 50% da tensão de tração de um papel forte será muito maior do que de um papel muito fraco [26].

Provavelmente uma das limitações mais importantes deste ensaio seja o tamanho das amostras de papel requeridas. Embora tais amostras possam ser facilmente obtidas durante a fabricação dos transformadores ou após a falha, é muito improvável obtê-las de transformadores em operação. Também, o valor inicial da tensão de tração do papel não está sempre disponível. Isto obviamente evita a determinação do valor de 50% de retenção. Em vista destes aspectos, o ensaio físico-químico para medição do grau viscosimétrico de polimerização (GP) da celulose está ganhando um uso mais amplo. Para realizar o ensaio GP, não é necessário ter amostras com dimensões

específicas e os resultados do ensaio são fornecidos em valores absolutos ao invés de valores relativos.

- **Ensaio de extensão na ruptura**

A extensão na ruptura é o alongamento máximo que uma amostra de papel (com dimensões de comprimento e largura especificados) tem no momento da sua ruptura. O resultado deste ensaio é obtido em conjunto com o valor de tensão de tração simultaneamente fazendo uso do acessório do dinamômetro.

- **Ensaio da resistência ao estouro**

Este é um dos ensaios mais antigos ainda usados nas fábricas de papel como ensaio de rotina. A resistência ao estouro de um papel é definida como a força requerida para estourar uma amostra de papel em ensaio quando uma pressão constantemente aumentada é transmitida por um diafragma elástico. A amostra de papel é firmemente segurada entre dois anéis concêntricos. A pressão atingida no momento da ruptura é chamada de resistência ao estouro. É determinada no conjunto de ensaio Mullen. Embora o aumento do refinamento das fibras aumente a resistência ao estouro até certo ponto, um excesso de refinamento pode diminuir este fator. Uma resistência ao estouro baixa pode se dever em parte ao corte das fibras.

- **Ensaio da resistência ao rasgo**

Este ensaio mede o trabalho necessário para rasgar uma amostra de papel a uma distância fixada após uma faca, que foi adaptada ao conjunto de ensaio, tenha começado a rasgar a amostra. A resistência ao rasgo é medida por um conjunto de ensaio chamado pêndulo de Elmendorf, no qual as amostras são seguradas. O pêndulo é liberado para concluir o rasgo iniciado pela faca. O trabalho gasto nesta operação é registrado numa escala de 0 a 100.

As amostras de papel são cortadas em todas as direções do papel em ensaio. Para obter uma leitura no meio da escala, o número de folhas necessárias é determinado num ensaio preliminar. A força média requerida para rasgar uma única folha a uma distância fixa é expressa em milinewtons (mN). O comprimento das fibras e a ligação entre elas são alguns dos fatores que podem afetar a resistência ao rasgo do papel.

- **Ensaio de resistência à dupla dobra**

Este ensaio é usado para determinar o número de dobras sucessivas que um papel pode suportar antes da sua ruptura. Valores baixos da resistência à dupla dobra mostram que o papel tem uma força baixa. Embora uma grande dispersão é observada nos resultados destes ensaios, estes têm por objetivo prever o comportamento do papel durante a manipulação, especialmente quando é dobrado. O instrumento mais comumente usado para realizar este ensaio é o Kohler-Molin.

5.2. Ensaio químicos

O ensaio químico comumente usado para avaliar o envelhecimento do papel é a medição do grau viscométrico médio da polimerização (GP) que fornece informação a respeito da integridade das cadeias de celulose. Como existem variações naturais nos comprimentos moleculares, apenas o valor médio é obtido. Portanto, o GP é uma

estimativa do número médio de unidades de glicose nas moléculas de celulose de uma amostra de papel.

Para determinar o GP de uma amostra de papel, esta é cortada em pedacinhos com uma área de 1 mm². Se a amostra está impregnada com óleo, é desengordurada em um extrator Soxhlet com hexano, clorofórmio ou benzeno. O sistema é aquecido e o solvente extrai o óleo do papel. Os pedaços de papel são colocados em solução de etilenodiamina cúprica, que é agitada durante um período de tempo que varia entre 2 a 18 horas até que a amostra fique completamente dissolvida. Durante a mistura, o solvente separa as fibras para que possa ser feita a medição do GP das moléculas singulares. Após a dissolução da amostra, o papel, e a solução de solvente é colocado num viscosímetro capilar. O nível da solução é elevado acima da marca superior do viscosímetro e o tempo levado para que a solução flua da marca superior para a inferior do viscosímetro é medido [27]. Quando o GP é alto, a solução é mais viscosa e leva mais tempo em fluir. O procedimento é repetido para medir o tempo de fluxo do próprio solvente, que é sempre menor do que a medição anterior. A diferença dos dois tempos de efluxo é usada para calcular o GP. O ensaio é fácil de realizar, tem uma alta reprodutibilidade (2,5% máximo) e não requer equipamento caro.

Não existe nenhum requerimento que se refira ao tamanho e as dimensões da amostra para o ensaio GP. Portanto, pequenas amostras de papel podem ser obtidas de várias partes dos enrolamentos e dos rabichos das buchas. É necessário aproximadamente 4g de papel impregnado de óleo para realizar o ensaio GP em reprodução. Não obstante as vantagens práticas do ensaio GP, existem alguns contratempos associados com o mesmo. Provavelmente o mais importante é a necessidade de retirar a unidade de operação para obter amostras. Caso seja considerado necessário avaliar o envelhecimento de papel dos enrolamentos, a unidade talvez tenha que ser transportada a um local de reparo para ser retirada do tanque e fazer a retirada das amostras. Infelizmente, isto limita o número de transformadores que podem ser usados para retirar amostras.

O ensaio GP tem uma boa correlação com as propriedades da força mecânica do papel como medidas pelos ensaios adequados. Lawson e outros [28] conduziram um estudo muito informativo sobre esta questão. Eles fizeram comparações relativas entre os parâmetros mecânicos e o GP. O ensaio da resistência à dupla dobra apresentou a sensibilidade maior para o envelhecimento moderado quando o GP era maior do que 50% do valor inicial. Entretanto, para um envelhecimento severo (GP menor do que 50% do valor inicial), o ensaio da tensão de tração mostrou-se mais sensível. Oomen e outros [10] fizeram a correlação entre o GP, a tensão de tração e a resistência ao estouro de papéis severamente envelhecidos e confirmaram os resultados do estudo anterior.

Os resultados do ensaio GP podem variar bastante se as amostras de papel são coletadas de diferentes partes do transformador. Isto ocorre devido à influência de agentes de degradação do papel que não são os mesmos para todo o isolamento sólido. Bozzini [29] relatou que o papel da parte de cima da bobina dos transformadores tipo núcleo envolvido é mais degradado do que da parte de baixo. Quando a unidade está severamente contaminada com a água, ela enfatiza que o papel da parte do fundo fica mais envelhecido. Nestes dois casos, entretanto, o papel mais envelhecido fica no giro central. Bassetto e Mak [30] confirmaram que a maior parte do papel envelhecido era do giro médio da parte de baixo da bobina do transformador contaminado com água que tinha sido levemente carregado durante sua vida útil. Também foi encontrado que as camadas externas de papel, que estão em

contato mais direto com o óleo, eram mais degradadas do que as internas, mesmo no caso de papel termoestabilizado [24, 30,31]. O efeito de escudo foi observado em unidades tanto com teor alto quanto baixo de água. De acordo com Griffin [24], tal efeito é causado pelo oxigênio.

Amostras de papel coletados dos rabichos das buchas foram menos envelhecidas do que aquelas de qualquer parte dos enrolamentos de transformadores que não tinham sido altamente carregados durante sua vida útil, mas foram contaminados com muita água [32]. Allan e outros [31] mostraram que o papel dos rabichos das buchas de unidades que tiveram uma manutenção melhor foi mais degradado do que amostras dos enrolamentos. O GP aumentou da parte de cima até a parte de baixo dos enrolamentos. Griffin [24] relatou que nenhum padrão consistente foi observado entre o envelhecimento do papel dos rabichos das buchas.

Considerando que as dimensões das amostras de papel do ensaio GP não são importantes, algumas técnicas práticas têm sido desenvolvidas para obter amostras de papel de transformadores em operação. A maneira mais simples de coletar papel de transformadores que não falharam é retirar amostras dos rabichos das buchas. Em tais casos, é importante saber com antecedência a condição do papel dos enrolamentos de uma outra unidade do mesmo tipo e idade para uma avaliação melhor da unidade de onde estamos retirando as amostras. O local de retirada das amostras deve ser reparado e deve ser devidamente identificado para evitar futuras retiradas de amostras do mesmo local sem aviso prévio. Caso, no futuro, uma amostra for retirada do mesmo local, esta poderia ser de um papel mais novo e isto poderia gerar uma avaliação errada a respeito do envelhecimento.

Os métodos para ensaio GP [27, 33] estabelecem que amostras de papel devem pesar de 0,05 a 2,25 g. Caso o papel estiver impregnado de óleo, estes valores se elevam de 0,08 a 3,6 g devido à absorção de óleo. Entretanto, caso seja considerado necessário avaliar o envelhecimento do papel dos enrolamentos de unidades em operação, é possível retirar uma amostra de uma quantidade de papel que possa pesar menos do que o mínimo determinado nos padrões. Esta quantidade mínima de papel pode ser obtida coletando pequenas amostras de papel dos enrolamentos.

Bassetto e Mak [32] desenvolveram uma técnica de retirada de papel adequada para obter pequenas amostras (chamadas de microamostras) de transformadores em operação. As microamostras podem ser coletadas das camadas externas de papel dos enrolamentos de AT de transformadores tipo núcleo envolvido. Na média, para uma espessura de 0,055 mm de folha de papel, uma microamostra tem uma área que varia de 30-60 mm². Devido às diferenças no tamanho das amostras, de 15 a 30 microamostras são necessárias para compor uma amostra regular com uma área de aproximadamente 1200 mm². Caso a área da amostra seja menor do que este valor, não será possível realizar o ensaio GP em reprodução.

Muito cuidado deve ser tomado ao coletar microamostras. Uma navalha de 0,05 mm de espessura, de bordas arredondadas e de aço e inox é cuidadosamente inserida embaixo da camada de papel externa e a microamostra é cortada com um bisturi (Figura 15). Para evitar que a camada de papel seja completamente rasgada no futuro por causa da solicitação de curto-circuito, pode-se pintar o local de amostra com verniz isolante. Isto permite que a camada externa possa aderir ao interno.

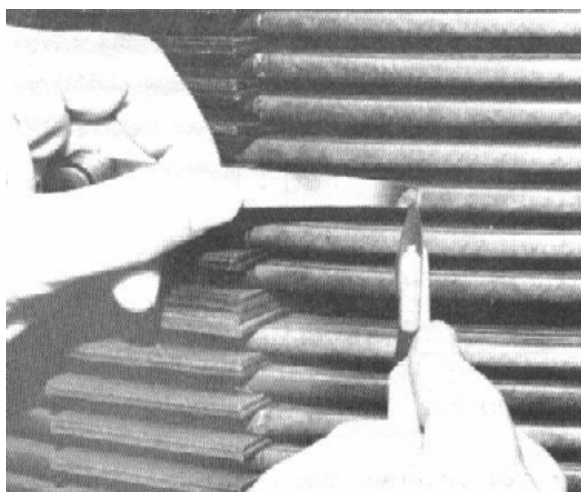


Figura 15: Obtenção de microamostra de papel.

Como vários pedaços de papel são necessários para compor uma única amostra, é recomendado pular um ou dois discos da bobina para coletar a próxima microamostra. Caso as microamostras sejam retiradas do mesmo disco, deve haver pelo menos um conjunto de espaçadores separando-as para evitar uma redução significativa na força mecânica da camada de papel. Os pontos brancos na bobina mostrados na Figura 16 ilustram vários locais de onde algumas microamostras foram retiradas. Por motivo de segurança, as microamostras não devem ser coletadas muito perto umas das outras. Entretanto, todos estes parâmetros se referem a transformadores de potência classificados até 138 kV. Como as características de transformadores de onde se retiraram amostras podem variar bastante, os locais mais apropriados devem ser avaliados na hora de retirar a amostra.

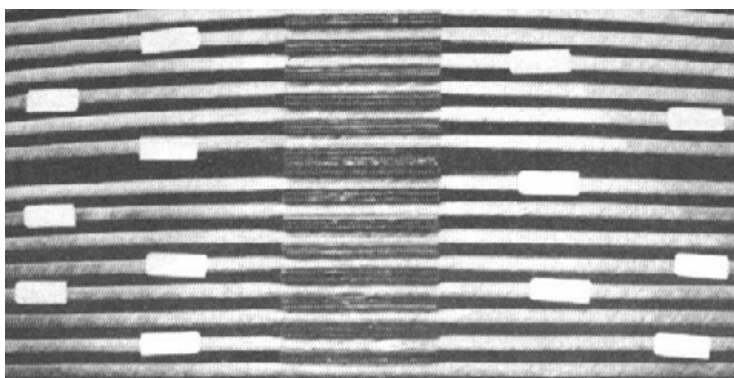


Figura 16: Ilustração de pontos de retirada de microamostra de papel (pontos brancos).

Fabre e Pichon [18] conduziram pesquisa extensiva sobre o envelhecimento do papel. Após terem correlacionado o GP com o ensaio de extensão na ruptura em laboratórios de experimento, estes determinaram que o papel não mantém a força mecânica para os valores GP menores que 150. Esta informação foi confirmada por Bozzini [29] que

declarou que o GP na vizinhança de 100-150 possui um significado físico importante porque é o limiar abaixo do quais propriedades mecânicas úteis desaparecem. Fabre e Pichon [18] também pesquisaram transformadores envelhecidos em serviço. Eles observaram que o GP de amostras de papel de unidades mais envelhecidas era tão baixo quanto 150, então estabeleceram este valor como o fim da vida do papel. Fallou [34], de acordo com os estudos de Fabre, manteve este limite. McNutt [35], e Lampe e Spicar [16] consideraram o GP de 200 como o fim da vida do papel. Baseados na literatura e nos dados obtidos de unidades de campo, Bassetto e Mak [30] estabeleceram que um transformador ou um regulador de voltagem chega ao fim da sua vida útil confiável quando seu papel isolante tem um GP por volta de 150. De acordo com eles, caso não haja outra unidade disponível para substituição, a velha pode ser mantida em operação. Entretanto, esta unidade deve ser substituída tão logo quanto possível caso o GP do seu papel de isolante for menor do que 100.

A inspeção visual de várias unidades envelhecidas em serviço demonstrara que as camadas externas de papel retêm suficiente força mecânica quando o seu GP está numa variação de 200 – 250. Como o papel que apresenta valores de GP nesta variação parece estar em boas condições, não há dúvida de que, com base apenas na inspeção visual das bobinas, muitos transformadores a ponto de falhar nestas circunstâncias têm sido devolvidos para manutenção após pequenos reparos. Provavelmente, muitos deles foram mantidos assim por anos antes de falhar.

Shroff e Stanett [9] correlacionaram o GP com o ensaio de tensão de tração. Eles observaram que o GP ficava em volta de 250 quando a tensão de tração atingia 50% do seu valor inicial. Então eles adotaram tal valor de GP como o fim da vida do papel. A maioria dos pesquisadores considerara que o fim da vida do papel em valores menores que 50% da redução da sua tensão de tração inicial. Uma correlação entre o GP e a tensão de tração obtida em recente estudo de laboratório [36] mostra que 50% da tensão de tração corresponde a um GP por volta de 380 (Figura 17). Como mostra a prática, isto é um valor muito alto. Um papel que tenha um GP neste nível tem muita vida útil remanescente de forma inerente. Quando o GP fica por volta de 200, a tensão de tração corresponde a 20% do seu valor inicial (Figura 17). Caso o GP for 150, a tensão de tração fica por volta de 15% do seu valor inicial. Eventualmente para um GP de 100, a tensão de tração fica por volta de 5%. Estes números mostram que um GP de 200 é econômica e tecnicamente prudente como critério de fim de vida. Portanto, como mencionado anteriormente, um papel que tenha tal nível de GP ainda parece ter alguma integridade mecânica. Portanto, seria interessante observar as unidades envelhecidas em serviço em detalhe ao coletar amostras de papel. Embora haja vários valores limites sugeridos para o fim da vida do papel, seria possível estabelecer o valor consensual à medida que mais dados forem obtidos. Alguns pontos chave devem ser estabelecidos para ensaios de GP em unidades de desenho e fabricação semelhante.

Finalmente, valeria a pena comentar que os resultados de ensaio de GP associados com a história de solicitações de curto-circuito e sobretensões transitórias às quais um transformador foi sujeito, são decisivos na determinação da sua vida útil. Portanto, transformadores menos solicitados menos mecânica e eletricamente podem atingir valores baixos de GP até que falhem devido ao envelhecimento. Nesta questão, deve ser observado que alguns anos atrás, Bassetto e Mak [30] coletaram uma amostra de papel de um transformador não falhado que apresentou um valor de GP tão baixo quanto 53.

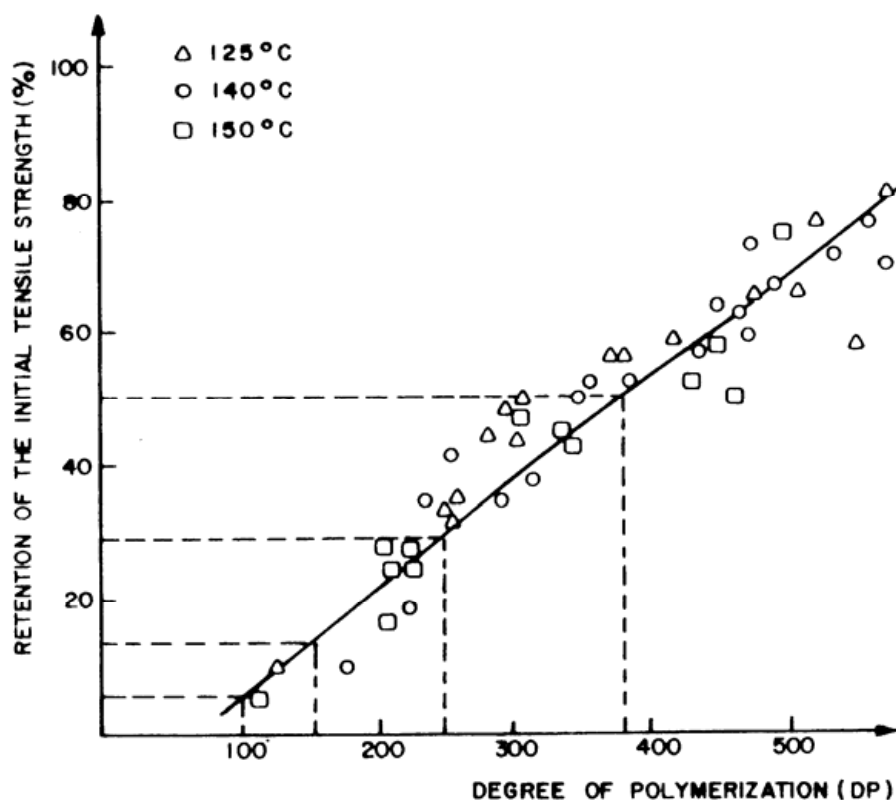


Figura 17: Tensão de tração versus grau de polimerização.

6. MÉTODOS ANALÍTICOS MODERNOS PARA AVALIAR O ENVELHECIMENTO DO PAPEL

A degradação térmica do papel gera a formação de vários subprodutos. Considerando que alguns destes são relativamente solúveis no óleo, a análise de uma amostra de óleo permitirá a identificação e a determinação da concentração de tais compostos. Os mais importantes são os compostos derivados de furano e os gases de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Os gases de óxido de carbono são também produzidos por óleos envelhecidos, tinta e vernizes, sendo que os compostos de derivados de furano são exclusivamente gerados pelo processo da degradação do papel.

O estudo dos compostos de derivados de furano como indicador do envelhecimento do isolamento de celulose foi introduzido na indústria do fornecimento de energia pela Agência de Geração de Eletricidade Central (CEGB), do Reino Unido. Os compostos monitorados pela CEGB foram 2-furfuraldeído (furfural), 2-álcool furfurílico, 2-ácido furóico, 5-hidroximetil-2-furfuraldeído, acetilfuranol e 5-metil-2-furfural (Figura 18). Entre estes compostos, o furfural é considerado como o mais abundantemente detectado [37].

Embora o furfural seja gerado exclusivamente da degradação do papel, houve uma certa controvérsia recentemente a respeito de quais componentes de papel geram este elemento. Como foi mencionado anteriormente, o papel é composto

principalmente de celulose e hemiceluloses. A celulose é composta exclusivamente de glicose, mas as hemiceluloses têm diferentes tipos de açúcares em sua composição. Embora a glicose tenha seis carbonos, os açúcares nas moléculas de hemicelulose podem conter cinco ou seis carbonos. Os compostos de derivados de furano como 2-furfuraldeído (furfural), 2-álcool furfurílico e 2-ácido furóico têm cinco carbonos em sua composição. Os outros compostos (5-hidrometil-2-furfuraldeído, furano acetil e 5-metil-2-furfuraldeído) têm seis carbonos. Considerando que os açúcares se desidratam para formar compostos de derivados de furano, alguns autores [38] consideram que o número de carbonos deve permanecer o mesmo nestas moléculas. Então o furfural seria do envelhecimento de hemiceluloses e não da degradação de glicose [38,39]. Outros, entretanto, afirmam que a degradação de glicose produz o furfural [40,41].

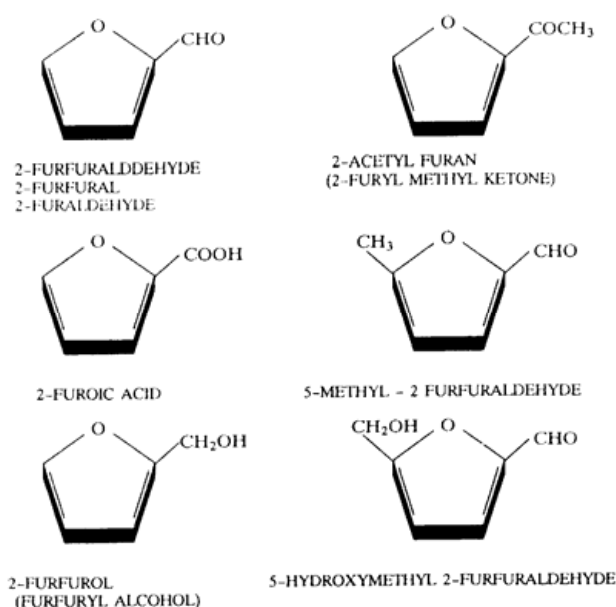


Figura 20: Compostos derivados de furano.

A técnica comumente usada para medir a concentração de compostos de derivados de furano em amostras de óleo é a cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) pelo qual os compostos de derivados de furano podem ser extraídos do óleo para a melhor detecção. Tal extração é realizada adicionando metanol ou acetonitrila ao óleo. Outro método foi desenvolvido por De Pablo [40]. Consiste em dissolver a amostra de óleo com um solvente não polar como o n-pentano e filtrá-la através de um cartucho contendo sílica gel ligada a carbono. Os compostos de derivados de furano são retidos no cartucho e então são extraídos com uma mistura de metanol-água. Esta amostra de extrato é injetada na instrumentação do HPLC e bombeada através da coluna cromatográfica junto com um fluxo de solventes. Os componentes da amostra são separados na coluna. Assim que cada componente sai através da coluna, um detector ultravioleta (UV) faz o sensoriamento. A resposta do detector é registrada no cromatograma. Cada pico corresponde a um componente diferente e sua concentração é proporcional à área sob o pico [15].

Não obstante as boas características do método usual de HPLC existem alguns contratempos. O detector UV comumente usado carece de precisão e, portanto, outros componentes podem ser absorvidos no mesmo comprimento de ondas que os compostos de derivados de furano, portanto, foram desenvolvidos métodos mais sensíveis e confiáveis usando cromatografia-espectrometria de massa de gás (GC/MS)

[42,43]. Estes métodos oferecem confirmação dos compostos de derivados de furano e uma tentativa de identificação de compostos desconhecidos em casos onde uma análise mais detalhada se faz necessária. A técnica GC/MS é mais adequada do que a HPLC para a detecção de quantidades mínimas de compostos.

Ortel [44] introduziu o método colorimétrico alternativo para a medição do teor de furfural de óleos isolantes. Ao invés de uma cromatografia líquida, ele usa um colorímetro (UV/ espectrofotômetro visível), um instrumento de laboratório mais comum. O método colorimétrico desenvolvido é muito simples e sensível. Seu limite de detecção de 10-20 ppb é muito baixo. O teor de furfural pode ser medido diretamente na amostra de óleo caso seu teor for maior do que 1 ppm. Para concentrações menores do que 1 ppm, o furfural é extraído da amostra de óleo agitando com acetonitrila. A concentração de furfural é obtida pela medição colorimétrica de cor-de-rosa que resulta da reação do furfural com o acetato anilina. O valor medido é comparado com aqueles registrados para soluções padrões contendo concentrações conhecidas de furfural.

Vários valores limites de furfural foram estabelecidos como níveis normais de operação. Griffin e outros [45] e Dominelli e outros [43] relataram recentemente que a grande maioria das amostras de óleo de transformadores em operação continha menos do que 100 ppb de furfural. Griffin e outros [45] também escreveram que maiores níveis foram relatados por outros pesquisadores fora dos Estados Unidos e o Canadá. De acordo com Griffin e outros [45], tal diferença poderia se dever em parte ao uso de papel termoestabilizado.

Estudos de laboratório [42,45] mostram que a quantidade de furfural produzida pelo envelhecimento de papel termoestabilizado é menor do que aquele gerado pelo papel kraft comum para uma mudança comparável no GP. Outros pesquisadores que estudaram exclusivamente o envelhecimento de papel kraft comum relataram números diferentes. Burton e outros [46] afirmam que de 1 a 10 mg/L de furfural no óleo tem sido medido em transformadores velhos e inadequadamente refrigerados. De Pablo [40] comenta que por volta de 95% dos 880 transformadores que ele testou continham menos que 1 mg/Kg de furfural no óleo. Considerando que existe uma grande discrepância entre eles, é recomendado pesquisar todos os transformadores de qualquer sistema de força dada e estabelecer níveis operacionais normais. Então a idade, carregamento, água e teores de oxigênio do óleo, concentrações de CO e CO₂, condição de envelhecimento do óleo e as características de placa de diferentes famílias podem ser comparadas para determinar tendências normais de operação e problemas em potencial.

Todos os métodos usados para avaliar o envelhecimento do papel têm seus contratempos e suas vantagens, então todos eles devem ser usados em conjunto para obter uma análise mais geral.

A respeito do ensaio de GP, na maioria dos casos é muito difícil retirar um transformador de operação apenas para extrair uma amostra de papel. Em vista de tal limitação, um critério prático deve ser adotado para ajudar na decisão de realizar um ensaio de GP em amostras de papel de unidades em operação. Por exemplo, uma amostra de papel poderia ser coletada dos rabichos das buchas de todos os transformadores que tenham estado em operação durante 20-25 anos. A amostra poderia ser retirada na primeira oportunidade quando, devido à manutenção, seja necessário retirar a unidade de operação. Dependendo do valor de GP medido e da informação básica fornecida pelos resultados de ensaio de óleo e pelo carregamento

da unidade, outra amostra de papel poderia ser programada para uma data aproximada na qual o GP estimado chegasse a 200-250. Como o valor de GP da amostra para os rabichos é quase sempre diferente daqueles das amostras dos enrolamentos, seria apropriado estudar com antecedência como tal variação ocorre em diferentes famílias de transformadores instaladas em um sistema de força. Unidades que falharam poderiam ser usadas para iniciar o estudo [1].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] McNutt, W.; Bassetto F., A.; Griffin, P.J. "Tutorial on Electrical-Grade Insulating Papers in Power Transformers". *1993 Doble Client Committees Fall Meeting*, Charleston, Out. 1993.
- [2] Griffin, P.J. "Monitoring the Integrity of Cellulose Insulation in Order to Determine Power Transformer Life". *Minutes of the Fifty-Seventh Annual International Conference of Doble Clients*, 1991, sec. 6-16.1.
- [3] Griffin, P.J. & Christie J. "Effects of Water and Benzotriazole on Electrostatic Charge Generation in Mineral Oil/Cellulose Systems". *Third EPRI Workshop on Static Electrification in Power Transformers*, San Diego, Jan. 1992.
- [4] D'Almeida, M.L.O. et al. "Composição Química de Materiais Lignocelulósicos," *Celulose e Papel*, 2 ed., São Paulo. SENAI/IPT, 1988. v. I. cap. III. pp. 45-106.
- [5] Davies, D.D. et al. *Plant Biochemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1964, p. 454.
- [6] Moser, H.P. *Transformerboard*. EHV-Weidmann Lim., St. Johnsbury, 1979. p. 122.
- [7] Darveniza, M. et al. "Studies of the Condition of Insulation in Aged Power Transformers Part 2 - Fundamental Electrical and Chemical Considerations," *Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM-91)*, Tokyo, Jul. 1991, pp. 1120-1123.
- [8] Fabre, M.J. "Les Criteres Chimiques de Degradadon du Papier Impregne d'Huile dans les Appareils Eletriques," *Revue Generale de l'Electricité*, v. 66, n. 1, Jan. 1957, pp. 17-26.
- [9] Shroff, D.H. & Stannett, A. W., "A Review of Paper Aging in Power Transformers", *IEE Proceedings*, 132, Nov. 1985, pp. 312- 319.
- [10] Oommen, T. V. & Arnold. L.N. "Cellulose Insulation Materials Evaluated by Degree of Polymerization Measurements," *Proceedings of the 15th Electrical Electronics Conference*, Chicago, Oct. 1981, pp. 257-261.
- [11] *The New Encyclopaedia Britannica*. "Paper and Paper Production," 15 ed., Chicago, Encyclopaedia Britannica. Inc.. v. 13. 1984, pp. 966-977.
- [12] Shreve, R.N. and Brink, Jr., J.A. "Chemical Process Industries", 4 ed., Tokyo. McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1977, p. 814.
- [13] Heavers, M.F. et al. "Permalex, a New Insulation System," *IEEE Transactions on PAS*, Abr. 1960, pp. 64-73.
- [14] Moser, H.P. and Dahinden, V. *Transformerboard II*, Rapperswil, H. Weidmann AG, 1987. p. 222.
- [15] Unsworth, J. and Mitchell, F. "Degradation of Electrical Insulating Paper Monitored with High Performance Liquid Chromatography," *IEEE transactions on Electrical Insulation*, v. 25, n.4, Ago. 1990, pp 737-746.

- [16] Lampe, W. and Spicar, E. "The Oxygen-Free Transformer, Reduced Ageing by Continuous Degassing." CIGRE Paper 12-05, 1976.
- [17] Clark, F.M., "Factors Affecting the Mechanical Deterioration of Cellulose Insulation," AIEE Transactions, vol. 61, Oct. 1942, pp. 742-749.
- [18] Fabre, J. and Pichon, A., "Deterioration Processes and Products of Paper in Oil," CIGRE Paper 137, 1960.
- [19] Siqueira, M.C. et al. "Avaliação dos Ensaio Efetuados em Laboratório para Verificação do Desempenho do Óleo Mineral Isolante Regenerado e sua Influência no Envelhecimento do Papel Isolante," *8^o Encontro Técnico da CFQ*, Porto Alegre, Grupo Coordenador para Operação Interligada (GCOI), Set. 1991.
- [20] Bassetto F., A. et al. "Assessment of the Optimum Reclamation Time for Uninhibited Insulating Oils by Infrared Spectroscopy," *Minutes of the Fifty-Eighth Annual International Conference of Doble Clients*, 1991, Sec. 10-4.1.
- [21] Bassetto F., A. et al. "How the Products from Insulating Oil Degradation Can Affect the Life of Transformers," CIGRE Paper 12- 104, 1992.
- [22] Lampe, W. and Spicar, E. "Influence of Different Stress Factors on the Dielectric and Mechanical Strength of Oil-Cellulose Insulation," *CIGRE Session*, Paper 15-05, 1978.
- [23] Lampe, W. et al. "Continuous Purification and Supervision of Transformer Insulation Systems in Service," *IEEE PES Winter Meeting*, New York, A 78 111-7, 1978.
- [24] Griffin, P.I., "Measurement of Cellulose Insulation Degradation: A Study of Service-Aged Transformers," *Minutes of the Fifty-Ninth Annual International Conference of Doble Clients*, 1992, Sec. 10-4.1.
- [25] Barrotti, S.L.H. and Bergman, S. "Tipos de Papel." *Celulose e Papel*, 2 ed., Sao Paulo, SENAI/IPT, 1988, v. II, cap. VII, pp. B19-842.
- [26] McNutt, W.J. "Insulation Thermal Life Considerations for Transformer Loading Guides," *Transactions on Power Delivery*, v. 7, n. 1, Jan. 1992, pp. 392-398.
- [27] ASTM D 4243-R3, "Standard Method for Measurement of Average Viscometric Degree of Polymerization of New and Aged Electrical Papers and Boards", ASTM, Philadelphia, 1983.
- [28] Lawson, W.G. et al. "Thermal Aging of Cellulose Paper Insulation," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, v. EI- 12, n. 1, 1977, pp. 61-66.
- [29] Bozzini, C.A., "Transformer Ageing Diagnosis by Means of Measurements of the Degree of Polymerisation. Results of New Experiments," *CIGRE Session*, Paper 12-08, 1968.

- [30] Bassetto F., A. and Mak, J., "Analysis of the Degree of Polymerization of Paper Samples from Service-Aged Transformers," *Minutes of the Fifty-Seventh Annual International Conference of Doble Clients*, 1990, Sec. 10-5.1.
- [31] Allan, D. et al. "Studies of the Condition of Insulation in Aged Power Transformers Part 1 - Insulation Condition and Remnant Life Assessments for In-Service Units," *Proceedings of the 3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM-91)*, Tóquio, Jul. 1991, pp. 1116-1119.
- [32] Bassetto F., A. and Mak, J. "Determination of the Degree of Polymerization of Paper Microsamples from Power Transformers," *Minutes of the Fifty-Eighth Annual International Conference of Doble Clients*, 1991, Sec. 6-17.1.
- [33] IEC Publication 450. "Measurement of the Average Viscometric Degree of Polymerization of New and Aged Electrical Paper," 1974.
- [34] Fallou, B., "Synthese des Travaux Effectues au LCIE sur le Complexe Papier-Huile," *Revue Générale de l'Electricité*, 79, Set. 1970, pp. 645-661.
- [35] McNutt, W.J. *International Seminar on Transformer Loading*, Rio de Janeiro, Eletrobrás, Set. 1990.
- [36] Silva, V.L.A. & Vieira. C.L.S. "Correlação dos Critérios para Avaliação do Envelhecimento Térmico de Equipamentos Elétricos," *XI Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica*, Rio de Janeiro, RJ/GEM/16, 1991.
- [37] Burton, P.J. et al., "Recent Developments by CEGB to Improve the Prediction and Monitoring of Transformer Performance," *CIGRE Session*, Paper 12-09, 1984.
- [38] Vergne, J. et al. "Vieillessement du Complexe Papier-Huile dans les Transformateurs." *Journées d'Etudes de la Société de Electriciens et de Electroniciens*, Gif-Sur-Yvonne, Nov. 1989, pp. 69-72.
- [39] Guinic. P. et al. "Transformer Aging and Replacement Policy (an Overview)." *Minutes of the Fifty Eighth Annual International Conference of Doble Clients*, 1991, Sec. 6-20.1.
- [40] De Pablo. A. "Nuevo Método Analítico para Controlar el Estado del Aislamiento Sólido de Transformadores en Servicio," *CIGRE SC15/WG1 Meeting*, Trondheim, Jun. 1991.
- [41] Grant, D. "General Discussion of the Symposium on Monitoring Transformer Aging," *Minutes of the Fifty-Eighth Annual International Conference of Doble Clients*, 1991, Sec. 6-24.1.
- [42] Oommen, T. V. et al. "Furanic Compounds Analysis by GC-MS, and Its Diagnostic Value for Transformer Insulation Aging." *Minutes of the Sixtieth Annual International Conference of Doble Clients*, 1993, Sec. 10-5.1.
- [43] Dominelli, N. et al. "Recent Developments in Paper Degradation Products Analysis," *Minutes of the Sixtieth Annual International Conference of Doble Clients*, 1993, Sec. 10-4.1.

[44] Ortel, S.M. "The Colorimetric Analysis of 2-Furfuraldehyde in Transformer Oil," *Minutes of the Fifty-Ninth Annual International Conference of Doble Clients*, 1992, Sec. 10-3.1.

[45] Griffin, P.I. et al., "Measurement of Cellulose Insulation Degradation," *Minutes of the Sixtieth Annual International Conference of Doble Clients*, 1993, Sec. 10-3.1.

[46] Burton, P.J. et al., "Applications of Liquid Chromatography to the Analysis of Electrical Insulating Materials." *CIGRE Session*, Paper 15-08, 1988.