

ENVELHECIMENTO TÉRMICO DO PAPEL ISOLANTE DE TRANSFORMADORES. INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL. MODELOS DE DEGRADAÇÃO.

MARIA AUGUSTA G. MARTINS

Labelec – Grupo EDP
Rua Cidade de Goa, n.º4, 2685-039 Sacavém, Portugal
maria.augusta@edp.pt

ABSTRACT: The processes involved in the thermal ageing of insulating paper used for electrical power transformers, are not very well known, due to the role played by a great number of parameters and their difficult control.

To get information for characterization of those processes, accelerated thermal ageing experiments of cellulosic insulating paper, (Kraft paper) immersed in insulating mineral oil inhibited (0,3% DBPC^(a)) and containing 25 mg of BTA^(b)/kg_{oil} were undertaken in sealed glass ampoules, heated in an oven, at temperatures in the range 70°C - 180°C.

The monitoring of paper degradation was done by the analysis of some gases dissolved in oil such as: hydrogen, hydrocarbons, oxygen, carbon monoxide and carbon dioxide and liquids like: water and furanic compounds and also by the determination of the degree of polymerization of the paper samples (DP), besides the analysis of furanic compounds absorbed in the paper.

New mathematical relationships of furfuraldehyde concentration in oil, versus the corresponding DP of paper, were established in the above mentioned experiments calculated for oil/paper ratios of core and shell transformers and afterwards compared to degradation models, developed by other researchers.

Finally, the importance and advantages of these degradation models used for assessment of the useful remaining life of insulating paper of transformers, and the limitations of its application to the assessment of the useful remaining life of transformers are also highlighted here.

Keywords: Thermal ageing. Kraft paper. Hydrolysis. Pyrolysis. Thermal oxidation. Cellulosic insulation. Furanic compounds. Degree of polymerization. DGA. Degradation models.

(a) Di-tert-butyl-para-cresol – DBPC - Oxidation inhibitor

(b) Benzotriazol – BTA – Copper passivator

RESUMO: Os processos envolvidos no envelhecimento térmico do papel isolante, usado em transformadores eléctricos, permanecem ainda mal conhecidos, devido ao grande número de variáveis envolvidas e ao difícil controlo dessas variáveis.

Com o fim de obter informação adicional, com vista à caracterização desses processos, foi realizada, em laboratório, uma experiência de envelhecimento térmico de papel Kraft, (idêntico ao usado nos transformadores) imerso em óleo mineral isolante originalmente não inibido, contido em ampolas de vidro fechadas mas ao qual foi adicionado, (no Laboratório) inibidor DBPC^(a) numa concentração de 0,3% e BTA^(b) numa concentração de 25 mg/kg_{óleo}.

O presente artigo reporta os principais resultados obtidos nesta experiência.

A gama de temperaturas estudada, foi de 70°C a 180°C, sendo a monitorização da degradação térmica do sistema isolante óleo/papel, realizada através da análise dos gases (hidrogénio, hidrocarbonetos, óxidos de carbono e oxigénio) dissolvidos no óleo, da análise do teor de água e dos compostos furânicos dissolvidos no óleo e absorvidos no papel, assim como da determinação do grau de polimerização deste.

Com base nos resultados obtidos nesta experiência, foram estabelecidas relações matemáticas, entre a concentração de furfuraldeído no óleo e o grau de polimerização do papel (para transformadores de tipo “shell” e de tipo “core”) e comparadas estas, com os vários modelos já desenvolvidos para esta finalidade, por outros investigadores.

Finalmente, refere-se a importância destes modelos, para a previsão da vida útil restante do papel isolante, sublinhando contudo as respectivas limitações, na sua aplicação à determinação da vida útil restante de transformadores em serviço.

Palavras chave: Envelhecimento térmico. Papel isolante Kraft. Hidrólise. Pirólise. Oxidação térmica. Isolamento celulósico. Compostos furânicos. Grau de polimerização. Gases dissolvidos. Modelos de degradação.

(a) DBPC – Di-ter-butyl-para-cresol – inibidor de oxidação

(b) BTA – Benzotriazole – passivador do cobre

1. INTRODUÇÃO

O adequado funcionamento dos sistemas de produção, transmissão e distribuição de energia eléctrica depende, em grande parte, da fiabilidade dos seus transformadores.

Actualmente, a desregulação do mercado de energia eléctrica, as maiores exigências ambientais, a nível de redução de resíduos, e o avançado estado de envelhecimento da maioria dos transformadores de potência existentes, torna a substituição destes, por novas unidades, cada vez mais impraticável, pelo que, a extensão do tempo de vida útil dos transformadores instalados, é bastante mais crucial que no passado.

A avaliação do estado dum transformador (se possível a estimativa do seu tempo de vida útil restante) é de grande importância para fabricantes e utilizadores, pelo que, a criação dum processo expedito e fiável para tal, tem sido um objectivo perseguido desde há bastante tempo.

Assim, para além do rápido e adequado diagnóstico de situações de defeito (ainda num estágio muito incipiente) no transformador, torna-se cada vez mais relevante, obter informação fiável sobre os fenómenos associados ao envelhecimento, dito “normal”, de transformadores em serviço.

Uma vez que o tempo de vida dum transformador é fortemente condicionado pelo estado de degradação do isolamento sólido, a determinação do nível de degradação deste, dá um contributo importante para a avaliação do estado de degradação do transformador. Daí, a importância de se conhecer os mecanismos associados ao envelhecimento dos isolantes sólidos do transformador, com especial destaque para o papel isolante e a relevância de tentar arranjar uma correlação entre a concentração, no óleo, de produtos de degradação do papel, nomeadamente o furfuraldeído, e o real estado de degradação do papel isolante.

A determinação do grau de polimerização do papel é o ensaio que dá uma medida directa do estado de degradação deste, apresentando, no entanto, o inconveniente de necessitar, para a sua execução, da extracção de amostras de papel do transformador, o que exige a abertura deste e a decuvagem dos respectivos enrolamentos.

O acesso directo ao isolante sólido, (nomeadamente ao papel dos enrolamentos) só é portanto possível no decurso de grandes reparações, ou em casos de abertura do transformador para uma análise post-mortem, antes do transformador ser enviado para a sucata.

Foi neste contexto que, a análise de compostos furânicos dissolvidos no óleo ganhou grande relevo, como uma potencial alternativa ao ensaio do grau de polimerização do papel, apesar das limitações que lhe estão associadas. Ambas as análises foram utilizadas neste estudo, associadas à análise dos gases dissolvidos no óleo e à análise do teor de água no óleo, para a caracterização do fenómeno de degradação térmica do sistema óleo/papel.

2. ENVELHECIMENTO TÉRMICO DO SISTEMA PAPEL – ÓLEO

O sistema isolante dum transformador, constituído essencialmente por óleo isolante/papel isolante, sofre degradação, em condições de serviço normais, sendo o tempo de vida útil do transformador, normalmente condicionado pelo tempo de vida útil do seu isolante sólido, uma vez que o óleo pode ser facilmente substituído, sempre que tal se justifique, no decurso da vida do transformador, o que não acontece com o isolamento sólido.

O isolamento sólido do transformador, testado no caso da presente experiência, foi o papel Kraft, que é um material celulósico constituído por cerca de 90% de α -celulose^(a) 6-7% de hemicelulose^(b) e 3-4% de tiolenhina [1], (álcool polimérico aromático) [2].

A celulose original é um polímero de longa cadeia, formada por cerca de 1200^(c) unidades monoméricas de anéis de glicose, (grau de polimerização igual a 1200). A degradação do papel é caracterizada pelo número de cisões por cadeia, definido pelo factor de Knosp ($\eta = DP_0/DP$) onde DP_0 é o grau de polimerização inicial e DP o grau de polimerização final do papel.

As cadeias celulósicas associam-se em regiões amorfas (cerca de 30%) e cristalinas (cerca de 70% [3]) para formar microfibrilhas, as quais se associam em fibrilhas e estas por sua vez em fibras. Pode dizer-se que a resistência mecânica do papel reside essencialmente nestas. A hemicelulose e lenhina residual são amorfas, funcionando como uma pasta que mantém as fibras juntas [2].

Na despolimerização, as regiões amorfas são mais rapidamente partidas que as cristalinas, enquanto a hemicelulose é especialmente susceptível ao ataque químico [2].

Os principais agentes da degradação do isolante sólido são:

- 1 A água (degradação por hidrólise).**
- 2 Os produtos de degradação do óleo, (por exemplo os ácidos que actuam em presença da água).**
- 3 O oxigénio (degradação por oxidação).**
- 4 O calor (degradação por pirólise); O aumento de temperatura potencia a acção dos outros agentes, uma vez que provoca uma aceleração exponencial da velocidade das reacções químicas, de acordo com a fórmula de Arrhenius.**

2.1. Degradação da celulose por hidrólise

A acção da água, na molécula de celulose do papel, é a seguinte:

^(a) A celulose é um polímero linear formado por unidades cíclicas de β -D-glucopiranosil

^(b) Carbohidrato formado por uma unidade de D-Xilose ligada por uma ligação β a algumas cadeias de arabinose

^(c) Após o processo de secagem em fábrica (para um teor de água de cerca de 0,5%), o papel do transformador apresenta um grau de polimerização (DP) de cerca de 1000.

A molécula de água reage directamente com o oxigénio da ponte formada entre dois monómeros de glucose da cadeia de celulose, para formar dois grupos hidroxilo (OH), cada um ligado ao seu monómero, ao mesmo tempo que se produz a abertura do anel de glucose, com cisão da cadeia de polímero de celulose, em dois segmentos mais curtos, (o que provoca a redução do grau de polimerização da celulose). Este processo é autocatalítico, sendo por cada cisão da cadeia de celulose, consumida e produzida água. A hidrólise não gera quaisquer gases nem resíduos [3].

Se o teor de humidade no papel, duplicar, a velocidade de envelhecimento do papel também duplica [4], enquanto uma redução de 1% do teor de humidade no papel, grosso modo duplica o tempo de vida útil do isolamento sólido.

Por outro lado, a rigidez dieléctrica do papel decresce, com o aumento do teor de humidade daquele.

A hidrólise é catalisada pelos iões hidrogénio, resultantes da dissociação de ácidos, pelo que, ácidos carbonílicos não dissociados não provocam despolimerização da celulose. A água aumenta a eficiência catalítica dos ácidos, promovendo a sua dissociação. Os ácidos de baixo peso molecular como o fórmico, o acético e o levulínico (formados por degradação da celulose) [5], são mais facilmente absorvidos pelo papel isolante, que os ácidos de mais elevado peso molecular, tais como o esteárico e o nafténico (formados preferencialmente por degradação do óleo [5]).

Assim, os ácidos de baixo peso molecular, em sinergia com a água, desempenham um papel relevante na degradação do papel isolante, enquanto os ácidos de elevado peso molecular parecem não a influenciar significativamente [5].

Os resultados experimentais obtidos por Lundgaard e colaboradores [5] suportam a teoria de que a hidrólise da celulose é governada por catálise ácida.

Para temperaturas superiores a 100°C, a hidrólise ácida das ligações internas ocorre muito rapidamente, através de uma série de reacções de desidratação, catalisadas por ácidos, que conduzem à libertação de 3 moléculas de H₂O por cada unidade de mono-sacárido [2].

O resultado final desta reacção de ataque da celulose por uma molécula de água é portanto a produção de 2 moléculas de H₂O por unidade (3-1).

O esqueleto de carbono da unidade de glicose é simultaneamente transformado num derivado furânico.

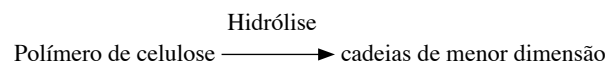
O xilano (a principal hemicelulose que constitui a polpa do papel) produz furfuraldeído (2FAL) que é relativamente estável em ambiente ácido.

A celulose propriamente dita produz 5-hidroximetil-2-furfuraldeído também designado por hidroxi-metil-furfural (5HMF), que se decompõe em ácido levulínico e ácido fórmico [2].

Estes ácidos são produzidos a partir dos açúcares neutros, de forma não oxidativa. Ambos aumentam a acidez do sistema e com ela a hidrólise, visto esta ser catalisada por ácidos.

A temperaturas mais elevadas, o ácido fórmico dissociar-se-á em monóxido de carbono e água.

O ácido levulínico, por seu turno, polimeriza para produzir um polímero ácido, que conjuntamente com os resíduos de tio-lenhina, faz parte das lamas que formam os depósitos presentes em óleos degradados.



2.2. Degradação da celulose por oxidação

Em teoria, o envelhecimento do papel por oxidação podia ser evitado, excluindo completamente o oxigénio do sistema. Contudo, tal só é relevante em transformadores novos, com baixas concentrações de ácidos e água.

O oxigénio actua atacando, ou o sexto átomo de carbono do anel de glucose [3], (para converter este em aldeído, ou em ácido), ou em alternativa o segundo e terceiro átomo de carbono, para formar dois grupos aldeído, ou dois grupos ácido [2].

Neste último caso, a cadeia abre-se com produção de gases (tais como o monóxido de carbono, o dióxido de carbono e o hidrogénio), para além da água.

Em consequência disto, há um enfraquecimento, ou mesmo quebra, das ligações glucosídicas entre monómeros, conduzindo à despolimerização da molécula de celulose, com produção de uma molécula de água, por cada cisão da cadeia, a qual por sua vez irá atacar novas ligações e provocar cisões adicionais da cadeia de celulose.

Na presença de oxigénio, a velocidade de envelhecimento normal do papel aumenta, por um factor de 2,5 a 10 vezes, [6].

Resultados experimentais reportados por Lampe e Spicar [3], permitem concluir que a “vida útil” do isolamento celulósico pode ser multiplicada por um factor de 5, para a mesma temperatura, por ausência de oxigénio, ou ainda nestas condições, a temperatura pode ser aumentada 25°C, sem diminuição da “vida útil” do isolamento sólido.

A despolimerização oxidativa é catalisada pelos radicais hidróxilo (HO*), que são produzidos pela decomposição do peróxido de hidrogénio (H₂O₂).

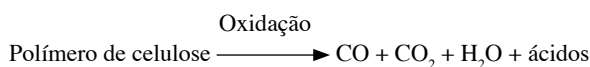
Este peróxido pode ser formado, por exemplo, por reacção do oxigénio com água, reacção esta catalisada por catiões de metais de transição, tais como o cobre (Cu²⁺/Cu⁺), ou o ferro (Fe²⁺/Fe³⁺).

Os radicais hidróxilo podem ser formados a partir da H₂O₂, numa reacção catalisada por traços de iões Fe³⁺, conjuntamente com pequenas quantidades de compostos auto-oxidáveis, tais como os fenóis, aminas aromáticas, ou tióis. Isto é especialmente significativo, uma vez que, por exemplo: durante o

processo de fabrico do papel Kraft, os grupos aromáticos tióis são introduzidos na lenhina [2].

Além disso, os grupos fenólicos podem também ser formados por oxidação de certos compostos aromáticos presentes no óleo, ou ainda por adição de antioxidantes (tais como o di-ter-butil-para-cresol, vulgarmente designado por DBPC).

O fenómeno de oxidação, tanto no caso do papel, como do óleo, aumenta a acidez deste, o que progressivamente suprime a oxidação posterior, ao mesmo tempo que favorece as reacções de hidrólise catalisadas por ácidos e as reacções de desidratação. Estas últimas reacções produzem ácidos e água, a qual, por sua vez, aumenta a eficiência catalítica dos ácidos, promovendo a sua dissociação. Por outras palavras, a oxidação é auto-inibitória e a degradação catalisada por ácidos é auto-aceleratória [2].



2.3. Degradação da celulose por pirólise

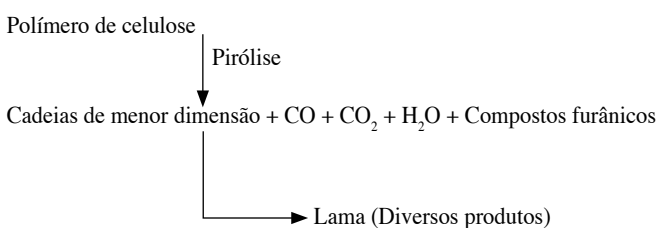
Por cada 6°C de subida de temperatura, duplica a velocidade de degradação dos isolantes sólidos [7].

A quebra das cadeias de celulose, por acção da temperatura (pirólise), provoca o decréscimo do grau de polimerização da celulose, com produção de gases, essencialmente: monóxido de carbono, hidrogénio e dióxido de carbono, e ainda de produtos líquidos como a água e os compostos furânicos, designadamente: o furfuraldeído (2FAL), o 5-hidroxi-metil-2-furfural (5HMF), o 5-metil-2-furfural (5MEF), o álcool furfúrico (2FOL) e o acetilfurano (2ACF). Para além destes, são ainda produzidas substâncias sólidas (moléculas de celulose mais curtas, com grau de polimerização menor do que o da celulose não degradada), que vão formar as lamas, que normalmente se depositam no interior dos transformadores.

Em termos de evolução da degradação, por pirólise, da celulose seca, a ordem pela qual as referidas substâncias são produzidas, é a seguinte:

- Compostos furânicos (começam a produzir-se, desde um estágio ainda muito incipiente da degradação térmica da celulose).
- CO, CO₂ e H₂
- Água.
- Lamas.

Num mecanismo alternativo de pirólise, a molécula de celulose pode ainda ser rearranjada em outras substâncias, a mais abundante das quais é o levoglucosano.



2.4. Produtos de degradação do óleo

Os produtos de degradação do óleo são muito diversos:

- Produtos gasosos (Monóxido e dióxido de carbono, para além de hidrogénio e hidrocarbonetos em C₂, C₃ e C₄), dependendo, os gases formados, das temperaturas atingidas.
- Produtos líquidos, de entre os quais podemos citar: aldeídos, ácidos, cetonas, lactonas, ésteres, peróxidos e água.
- Produtos sólidos, formados por exemplo por cadeias poliméricas de hidrocarbonetos (substâncias sólidas constituintes das lamas).

De todos estes produtos, os que mais influenciam a degradação dos isolantes sólidos, são os produtos sólidos e os líquidos e dentro destes, principalmente os ácidos e a água.

3. PARTE EXPERIMENTAL

O óleo usado na presente experiência foi o Nynas Nytro 11 EN (um óleo nafténico, não inibido) ao qual foi adicionado DBPC (di-ter-butil-para-cresol-um inibidor de oxidação do óleo) e BTA, (benzotriazole) que funciona como passivador do cobre metálico, de modo a obter uma solução de 0,3% de DBPC e 25 mg BTA/kg_{óleo}, em óleo.

Relativamente ao papel, foi usado papel Kraft, enrolado em condutor de cobre, idêntico ao usado nos enrolamentos de transformadores e amavelmente fornecido pela ABB Sécheron. S.A (Suíça).

Os contentores de amostras usados neste ensaio foram ampolas de forma cilíndrica, de 150 ml de capacidade, em vidro borosilicato, e com cerca de 3,8 cm de diâmetro e 20 cm de altura, munidas dum gargalo mais estreito, com cerca de 1 cm de diâmetro e 4 cm de altura.

Em cada ampola foram introduzidos 100 ml de óleo e 2 provetes de condutor de cobre (5x0,5x0,1) cm, enfiado com papel Kraft (3 camadas de papel por provete).

A relação óleo/papel (em peso) usada nesta experiência foi de 588.

Antes de serem usadas, todas as ampolas de vidro foram lavadas primeiro com água, depois com acetona e a seguir secas a 100°C, numa estufa.

3.1. Preparação prévia das amostras para ensaio

3.1.1. Preparação prévia do óleo

O óleo a utilizar foi previamente seco por aquecimento a 60°C, sob vácuo, de modo a obter um teor de água final, inferior a 5 ppm (mg H₂O/kg_{óleo}).

Em seguida, o óleo foi saturado com ar, por borbulhamento de ar seco, no óleo, durante 1 h.

3.1.2. Secagem prévia do papel

Em cada uma das ampolas de vidro onde se pretende efectuar o envelhecimento do papel, foram introduzidos dois provetes de cobre revestidos de papel. Para secar o papel, cada uma destas ampolas de vidro contendo unicamente 2 provetes de cobre revestido de papel, foram introduzidas numa estufa a 80°C, durante 24h, ao mesmo tempo que se lhe aplicava vácuo. Ao fim desse tempo, todas as ampolas, contendo cada uma os referidos 2 provetes de cobre revestidos de papel, foram retiradas da estufa, fechadas e deixadas arrefecer, até à temperatura ambiente, dentro de um exsiccador.

Após secagem, o teor de água no papel, era $\leq 0,5\%$.

3.1.3. Preparação das ampolas com a amostra

Foram preparados dois grupos de ampolas. Num primeiro grupo foi introduzido, em cada ampola, cerca de 100 ml do óleo previamente seco e saturado com ar, e cada ampola foi fechada de forma estanque, com auxílio de um maçarico oxidacético.

Num segundo grupo de ampolas, para além dos dois provetes de cobre revestidos de papel (com um teor de humidade no papel inferior a 0,5%), foram introduzidos também 100 ml de óleo. Estas ampolas foram finalmente fechadas de forma idêntica às do outro grupo.

3.2. Esquema do procedimento de envelhecimento térmico

Todas as ampolas contendo só óleo (1º grupo) ou óleo contendo os dois provetes de cobre enfiados de papel (2º grupo) após fecho, foram colocadas em simultâneo, num forno a 70°C, temperatura esta que se manteve durante 24 h, após o que foi retirado o 1º conjunto de ampolas para análise (2 ampolas com 100 ml óleo + papel e 2 ampolas só com 100 ml de óleo), isto porque todos os ensaios foram realizados em duplicado.

De 24 em 24 h, foi efectuado um acréscimo de 10°C na temperatura da estufa, sendo retirado desta, um novo conjunto de 4 ampolas, idêntico ao anterior.

O estudo foi realizado na gama de temperaturas 70°C - 180°C.

Após retirar da estufa, as ampolas fechadas foram colocadas, no escuro, a arrefecer até à temperatura ambiente (para evitar uma degradação adicional, devida à acção da luz).

Partiu-se então a parte mais estreita do gargalo de cada uma das ampolas, retirando rapidamente o óleo e o papel para a realização das seguintes análises:

- Gases dissolvidos no óleo (Norma CEI 60567), [8].
- Compostos furânicos dissolvidos no óleo (Norma CEI 61198), [9].
- Compostos furânicos absorvidos no papel (Norma CEI 61198) após extracção destes com metanol, de acordo com o método descrito em [10], [11].

- Teor de água no óleo (Norma CEI 60814), [12].
- Grau de polimerização do papel (Norma CEI 60450), [13].

3.3. Discussão dos resultados

Uma vez que os resultados dos duplicados se encontravam dentro da repetibilidade de cada um dos métodos de ensaio, os valores aqui apresentados são as médias de cada um dos ensaios para cada temperatura.

3.3.1. Água

De 80°C a 160°C, não se verificou uma significativa variação da concentração de água no óleo, pela presença do papel mergulhado neste. Só a partir de 160°C é que o papel começa a libertar água para o óleo.

No caso do papel Kraft, a água é normalmente produzida, ou por oxidação do sexto átomo de carbono da α -celulose, ou por reacções dentro da hemicelulose, ou ainda por um fenómeno de desidratação irreversível, da molécula de celulose [3].

No gráfico seguinte a designação “Água (papel + óleo)” corresponde ao teor de água no óleo, nas ampolas que contêm óleo e papel.

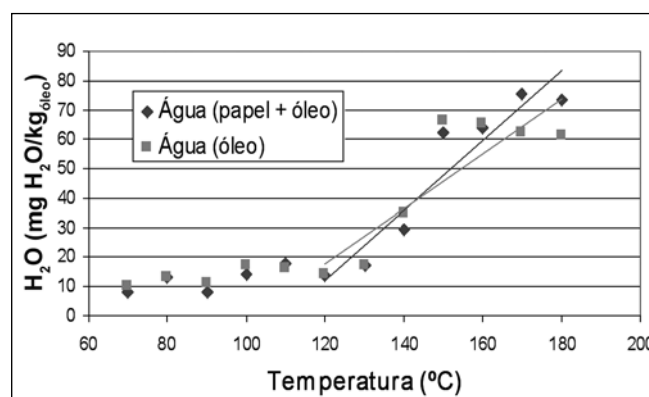


Gráfico 1. Variação da concentração de água no óleo, com a temperatura.

3.3.2. Hidrogénio e hidrocarbonetos

O hidrogénio é gerado por degradação do óleo a partir de 120°C e aumenta a sua velocidade de produção, com a subida de temperatura.

A temperaturas superiores a 140°C, o papel também contribui para a produção de hidrogénio.

Quanto aos hidrocarbonetos, o metano começa a ser gerado, em quantidades significativas, por volta de 150°C e aumenta a sua velocidade de produção à medida que a temperatura sobe.

Idêntico comportamento foi observado para o etano e o etileno.

Finalmente o acetileno não foi detectado em nenhuma das ampolas (só com óleo, ou com óleo e papel).

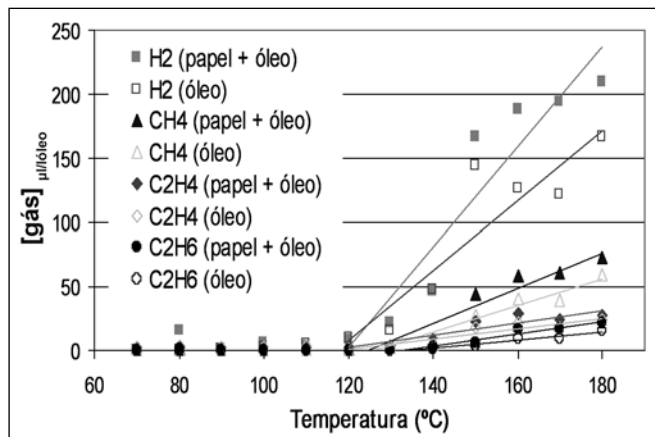


Gráfico 2. Variação de concentração de H₂ e hidrocarbonetos dissolvidos no óleo, com a temperatura.

3.3.3. Monóxido e dióxido de carbono

Ambos os óxidos de carbono são também produzidos de forma significativa a partir de 130°C, tanto nas ampolas só com óleo, como nas ampolas contendo óleo e os provetes de cobre revestidos de papel, o que aliás está de acordo com o relatório por outros investigadores [14].

No entanto, as concentrações no óleo, obtidas para as ampolas contendo óleo e papel, são muito superiores em relação às que possuem unicamente óleo (sem papel).

A quantidade de monóxido de carbono produzido por exemplo a 130°C, na amostra de (óleo+ papel) é cerca do triplo da quantidade do mesmo gás, formada na amostra de óleo sem papel.

Confirma-se portanto o referido anteriormente por outros autores [15], que a principal fonte de produção destes gases é a degradação térmica do papel, sobretudo para temperaturas acima de 130°C, apresentando o monóxido de carbono um aumento significativo da respectiva velocidade de produção a partir dos 150°C, tanto no caso de degradação térmica do óleo, como do papel.

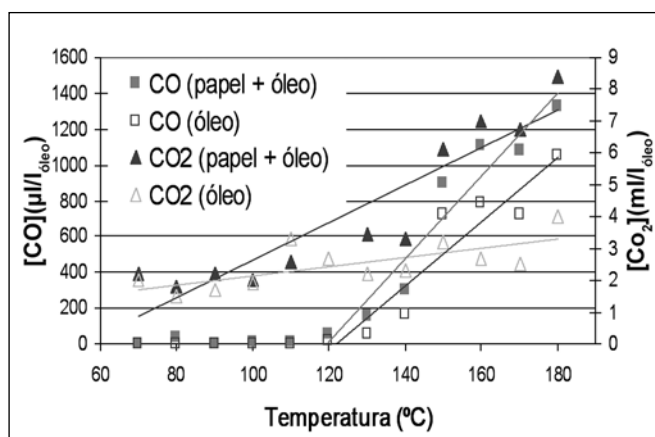


Gráfico 3. Variação da concentração de CO e CO₂ dissolvidos no óleo, com a temperatura.

3.3.4. Oxigénio

Verificou-se um consumo significativo de oxigénio dissolvido no óleo (essencialmente a partir de 130°C), quer para as amostras só de óleo, quer para as amostras de (óleo+papel), o que significa que, é a partir desta temperatura, que as reacções de oxidação se tornam mais importantes, tanto para o óleo como para o papel.

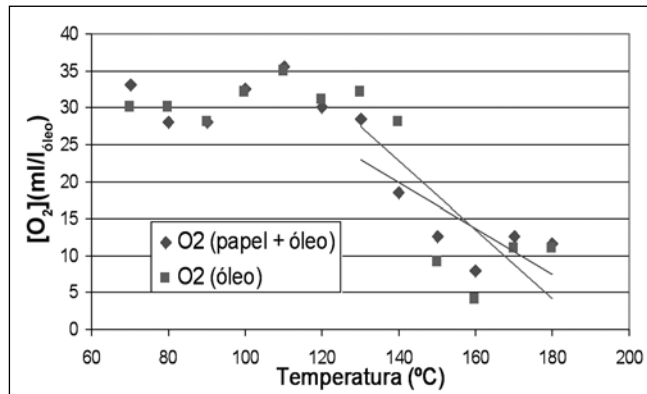


Gráfico 4. Variação da concentração de O₂ dissolvido no óleo, com a temperatura.

3.3.5. Compostos furânicos

Dos cinco compostos furânicos, designadamente, furfuraldeído (2FAL), álcool furfúrico (2FOL), 5-hidroxi-metil-2-furfural (5HMF); 2-acetil-furano (ACF) e 5-metil-2-furfural (5MEF), normalmente associados à degradação térmica do papel, só foram detectados, tanto no óleo como no papel, o furfuraldeído (2FAL) e o 5-hidroxi-metil-furfural (5HMF).

Em relação aos compostos furânicos absorvidos no papel, só a partir da temperatura de 120°C, é que é possível quantificar tanto o 2FAL como o 5HMF, absorvidos no papel isolante.

Ambos os compostos só foram detectados no óleo, respectivamente a temperaturas acima de 140°C, no caso do 2FAL e de 150°C, no caso do 5HMF, apresentando, tanto um composto, como o outro, valores de concentração crescentes com a temperatura.

A concentração de 2FAL, dissolvido no óleo, para todas as temperaturas, é cerca de duas vezes maior que a concentração de 5HMF no óleo. Por outro lado, a concentração de 5HMF absorvido no papel, é superior à concentração de 2FAL absorvida no papel, aumentando esta diferença à medida que a temperatura aumenta, ou seja, a solubilidade de 2FAL no óleo, é muito superior à solubilidade, no óleo, do 5HMF para a mesma temperatura e aumenta com a temperatura.

De facto, o 5HMF permanece preferencialmente absorvido no papel, razão pela qual, em transformadores em serviço, é muito menos comum encontrar este produto no óleo, do que o 2FAL.

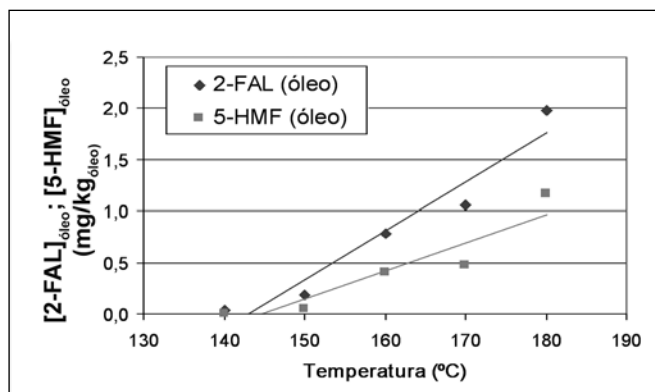


Gráfico 5. Variação com a temperatura da concentração de [2-FAL] e [5-HMF] no óleo.

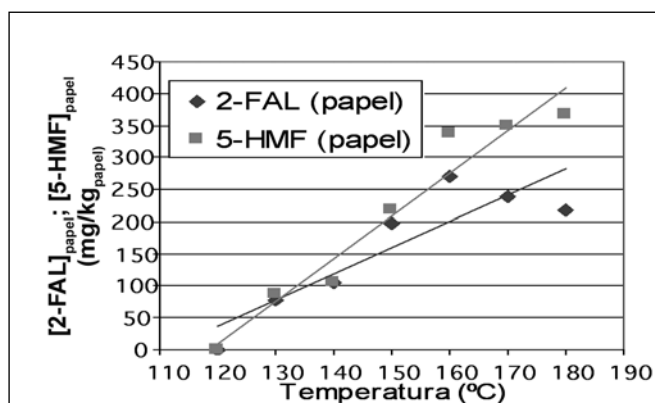


Gráfico 6. Variação com a temperatura da concentração de [2-FAL] e [5-HMF] no papel.

A partir de 160°C, nota-se um decréscimo da concentração de furfuraldeído absorvido no papel, ao mesmo tempo que se verifica um acréscimo da concentração de furfuraldeído no óleo, o que significa que, a partir desta temperatura, aumenta a velocidade de passagem de 2FAL para o óleo. Quanto ao 5HMF, a sua concentração no óleo aumenta continuamente ao longo de toda a gama de temperaturas. À medida que a temperatura sobe a partir de 160°C, nota-se uma certa estabilização da concentração de 5HMF no papel.

De notar que a produção de compostos furânicos é influenciada, entre outros, pelos seguintes factores: temperatura, teor de humidade, presença de oxigénio, tipo de papel (papel Kraft, papel “thermally upgraded” etc), tipo de óleo (inibido ou não inibido) e nível de degradação do óleo onde o papel se encontra mergulhado.

Por outro lado, há ainda a considerar que a partição de produtos furânicos, entre o óleo e o papel, é influenciada essencialmente pelos seguintes factores:

- Temperatura.
- Acidez do óleo/presença no óleo, de produtos polares.
- Tipo de óleo.
- Teor de água no óleo e no papel.

3.3.6. Grau de polimerização do papel isolante versus concentração de produtos furânicos

O grau de polimerização viscosimétrico médio do papel isolante (DP), decresce com a subida de temperatura, desde va-

lores de cerca de 1200 para o papel novo (valor determinado para o papel novo não degradado, no início da experiência após ter permanecido 24h à temperatura de 70°C), atingindo valores da ordem de 250, para a temperatura de 180°C, o que significa que, para esta temperatura, o papel já se encontra próximo do fim da sua vida útil.

No entanto, só a temperaturas da ordem dos 100°C-110°C se começa a notar um abrupto decréscimo do valor de DP, o que coincide aliás com observações efectuadas anteriormente por outros autores [15], em condições idênticas.

Normalmente, considera-se que o papel atinge o fim da sua vida útil, quando a respectiva resistência mecânica atinge um valor de cerca de 50% do valor inicial, o que corresponde a um DP de cerca de 150, [7], [16].

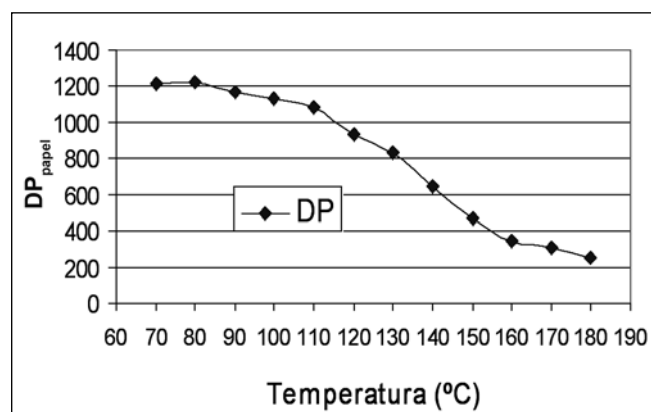


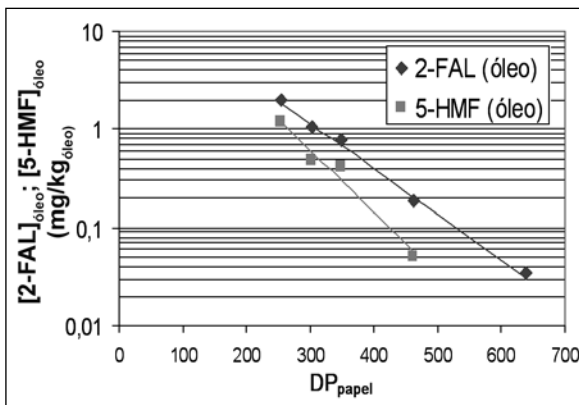
Gráfico 7. Variação do grau de polimerização do papel, com a temperatura.

Este decréscimo da resistência mecânica do papel, traduzido por um decréscimo da respectiva tensão de rotura, embora a sua resistência eléctrica permaneça praticamente inalterada, é o verdadeiro responsável pela perda da capacidade do papel aguentar, sem perda de integridade, as forças devidas, por exemplo, às diferenças de expansão térmica dos diferentes materiais do transformador, (forças de tracção, compressão, ou outras), os esforços electrodinâmicos, que podem surgir por diversas razões no interior do transformador, incluindo as vibrações da parte activa, surgidas em caso de defeito, ou simplesmente associadas ao transporte do transformador dum local para o outro.

Representando a concentração de 2FAL no óleo, em função do DP das amostras de papel, imersas no óleo (sujeitas ao ensaio de envelhecimento descrito anteriormente), obteve-se a recta, representada no gráfico 8, a qual apresenta um elevado coeficiente de correlação ($R=0,997$).

De referir que a equação desta recta traduz a correlação entre a concentração de 2FAL no óleo e o DP do papel, deduzida com base nos resultados obtidos na experiência realizada, onde foi utilizada uma razão peso de óleo/peso de papel de cerca de 588.

No gráfico 9 encontram-se representadas as rectas que exprimem a correlação entre as concentrações de 2FAL e 5HMF absorvidos no papel isolante e o DP do papel.



Gráficos 8. Variação da concentração dos compostos furânicos no óleo com o grau de polimerização do papel.

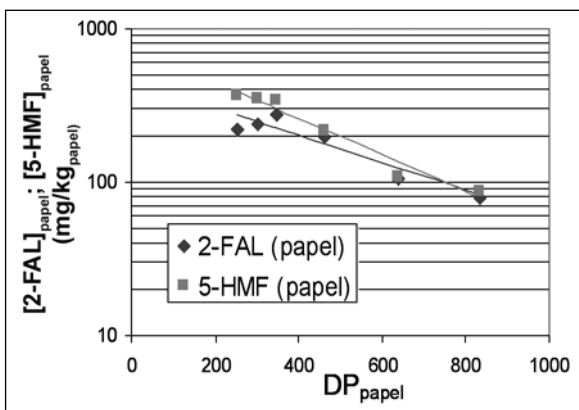


Gráfico 9. Variação da concentração dos compostos furânicos no papel, com o grau de polimerização do papel.

4. MODELOS DE DEGRADAÇÃO DO PAPEL

Tendo como base a recta [2FAL] versus DP, determinada experimentalmente e apresentada no Gráfico 8, e aplicando a esta, a correcção da concentração de 2FAL no óleo, para uma razão peso de óleo/peso de papel igual a 4 (caso dos transformadores de potência de tipo “shell”- tipo couraçado-imbricado) obteve-se a seguinte equação:

Equação de M. Martins (MMs) para transformadores tipo “shell”, isolados com papel Kraft:
 $\text{Log}_{10} [2\text{FAL}] = 2,25 - 0,0046 \text{ DP}$

Por seu turno, para transformadores do tipo “core”, em que a mais comum razão peso de óleo/peso de papel é cerca de 8, ter-se-à:

Equação de M. Martins (MMc) para transformadores tipo “core”, isolados com papel Kraft:
 $\text{Log}_{10} [2\text{FAL}] = 2,57 - 0,0046 \text{ DP}$

Ambas as equações aqui deduzidas, concordam bastante bem, por exemplo, com o modelo de Burton, traduzido na seguinte equação, [17]:

Modelo de Burton (B)
 $\text{Log}_{10} [2\text{FAL}] = 2,5 - 0,0046 \text{ DP}$

e também com o **Modelo de Vuarchex (V)**, dado pela seguinte equação, [13]:

$\text{Log}_{10} [2\text{FAL}] = 2,6 - 0,0049 \text{ DP}$

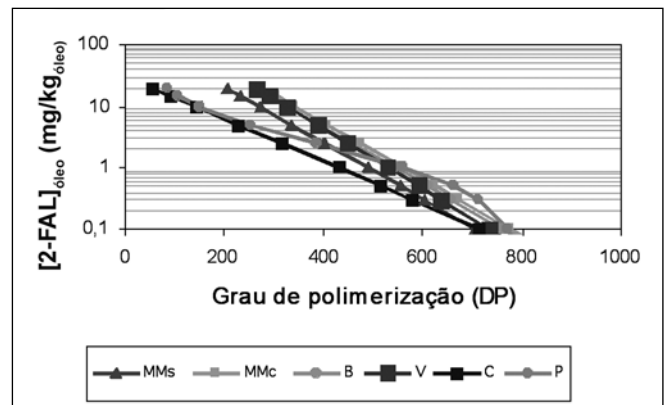


Gráfico 10. Representação de vários modelos de degradação do papel isolante

No gráfico 10 encontram-se representadas, para comparação, as rectas correspondentes aos anteriores modelos, assim como as correspondentes aos **modelos de Chendong (C) e de De Pablo (P)** [17].

Modelo de Chendong (C)

$\text{Log}_{10} [2\text{FAL}] = 1,5 - 0,0035 \text{ DP}$

Modelo de De Pablo (P) ^(d)

$\text{DP} ([2\text{FAL}] + 2,3) = 1850$

Para melhor visualizar as diferenças em termos práticos, entre os vários modelos referidos, apresenta-se, no quadro seguinte, a comparação dos valores de DP, calculados pelos diversos modelos, para o mesmo valor da concentração de furfuraldeído no óleo.

Tabela 1. Valores de DP calculados pelos diversos modelos, para cada valor da concentração de 2FAL no óleo

[2FAL] óleo (mg/kg óleo)	DP					
	MMs	MMc	B	V	C	P(*)
0,05	771	842	826	796	800	787
0,1	706	777	761	735	714	771
0,3	602	673	657	637	578	712
0,5	554	625	609	592	515	661
1	488	559	543	531	429	561
2,5	402	473	457	449	315	385
5	336	407	392	388	229	253
10	271	342	326	237	143	150
15	233	304	288	291	93	107
20	205	277	261	265	57	83
25	184	255	240	245	29	68
30	167	238	222	229	7	57
35	153	224	208	215	-13	50
50	119	190	174	184	-57	35

Legenda: MM_s - Equação de M. Martins (para transformadores de tipo “shell”); MM_c - Equação de M. Martins (para transformadores do tipo “core”); B - Modelo de Burton; V - Modelo de Vuarchex; C - Modelo de Chendong; P - Modelo de De Pablo

Da análise da **Tabela 1**, podemos concluir que existe uma boa concordância das correlações de [2 FAL] versus DP,

(d) Modelo de De Pablo válido para uma razão óleo/papel = 4 e uma percentagem de papel degradado de 5%

(Equações MM_s e MM_o) baseadas nos nossos resultados experimentais, com os modelos apresentados anteriormente, à excepção dos Modelos de Chendong e de De Pablo, que aliás discordam de dos restantes, para concentrações de 2 FAL superiores a 5 mg/kg_{óleo}.

5. CONCLUSÕES

Da investigação experimental realizada, podemos concluir que, os principais produtos resultantes do envelhecimento térmico do papel isolante Kraft, para além do hidrogénio, do monóxido e dióxido de carbono e da água, são os compostos furânicos, dentre os quais se destaca o furfuraldeído, o composto furânico cuja concentração no óleo, é a mais utilizada para efectuar a monitorização do estado de degradação do papel isolante do transformador, ao longo do tempo.

Com base neste estudo experimental, foi ainda desenvolvida uma fórmula matemática, que permite correlacionar o 2FAL dissolvido no óleo, com o grau de polimerização do papel isolante, com o qual o óleo se encontra em contacto.

A grande importância desta correlação, seria permitir o cálculo do grau de polimerização do papel, a partir da concentração de furfuraldeído no óleo, que é determinada por Cromatografia Líquida de Alta Pressão e Alta Resolução, numa amostra de óleo recolhida, de preferência, com o transformador em serviço, sendo portanto fácil determinar o valor de DP correspondente à concentração de 2FAL no óleo, se o DP do papel fosse uniforme, no interior dos transformadores.

É importante contudo referir que, existe uma variação de zona para zona do transformador (axial, radial e longitudinal) do estado de degradação dos isolantes sólidos, presentes no interior daquele (correspondendo cada nível de degradação a um valor diferente de DP).

Assim, para cada teor de furfuraldeído no óleo, haverá, não um único valor de DP, mas sim uma distribuição de valores de DP, numa gama tanto maior, quanto maior a heterogeneidade do grau de envelhecimento das diversas zonas dos isolantes sólidos do transformador.

Para além disso, salienta-se que, uma zona de menor dimensão que se encontre num estado de degradação mais avançado (elevada degradação localizada), é mais preocupante e gravosa para o transformador, do que uma degradação média do isolante sólido, mais uniformemente distribuída, ao longo de todo o transformador.

Por outro lado, os compostos furânicos também são destruídos por acção da temperatura [6].

Portanto, a concentração de 2FAL no óleo, é influenciada não só pela velocidade de produção deste composto, que é proporcional à velocidade de envelhecimento térmico do isolante sólido, mas também pela sua estabilidade térmica e solubilidade no óleo. Esta, por sua vez, depende, por exemplo, do tipo e qualidade do óleo e do respectivo estado de degradação deste.

A solubilidade do 2FAL no óleo aumenta com a polaridade do óleo, pelo que, nos óleos mais degradados, em que há uma maior concentração de produtos polares, incluindo a água, a solubilidade do 2FAL é mais elevada.

Por esta razão, é imprescindível conhecer não só a variação da estabilidade dos produtos furânicos com a temperatura, através da determinação da velocidade de degradação destes, para cada temperatura, mas também a variação, com a temperatura, de solubilidade dos produtos furânicos dissolvidos no óleo.

Assim e de acordo aliás com a opinião de outros autores [6], **consideramos que não é possível a determinação da vida útil restante do transformador (em termos globais) exclusivamente baseada no valor de DP, calculado de forma indirecta, com base na concentração de furfuraldeído, determinada no óleo.**

Portanto, embora o estabelecimento da correlação da concentração de 2FAL no óleo versus DP seja importante para a obtenção, de forma expedita, duma primeira informação, aproximada, sobre o estado de degradação médio do papel isolante, sem ter de abrir o transformador, (baseada na concentração de 2FAL no óleo), bastante mais informação será necessária, para uma estimativa credível do tempo de vida útil restante do transformador.

Entre outra informação, salienta-se pela sua importância, a obtida através da análise de gases dissolvidos no óleo e da análise do teor de água do óleo e do papel, do perfil de temperaturas no interior do transformador, da frequência e importância das sobretensões a que o transformador é sujeito, do respectivo regime de carga ao longo do tempo e finalmente dos materiais usados no fabrico do transformador e do histórico deste (incluindo eventuais defeitos, reparações e beneficiações).

6. REFERÊNCIAS

- [1] R. Heywood; A. J. McGrail; B. Pahlavanpour – “Furan analysis of transformer as a diagnostic tool” – Proceedings of the 66th Annual International Conference of Doble Clients, 1999, Sec. 5-9.
- [2] L. E. Lundgaard; W. Hansen; D. Linhjell; T. J. Painter – “Aging of oil impregnated paper in power transformers”.
- [3] W. Lampe; E. Spicar – “The oxygen-free transformer reduced aging by continuous degassing” – Paper 12-05, CIGRÉ, 1976.
- [4] L. R. Lewand; P.J. Griffin – “How to reduce the rate of aging of transformer insulation” – NETA World spring, 1995, pg 6-11.
- [5] L. E. Lundgaard; W. Hansen; S. Ingebrigtsen; D. Linhjell; M. Dahlund – “Aging of Kraft paper by acid catalyzed hydrolysis” – IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005.

- [6] R. K. Tyagi; N. S. Sodha; R. D. Kakkar – “Powergrid experience on life assessment of EHV current transformers” Paper 23-304, CIGRÉ 2002.
- [7] J. Aubin et al. – “Lifetime evaluation of transformers” – SC 12 – WG 09 – Electra n° 150, October, 1993.
- [8] Norma CEI 60567 – “Oil-filled electrical equipment – Sampling of gases and of oil for analysis of free and dissolved gases – Guidance”. Third edition, 2005-06.
- [9] Norma CEI 61198 – “Mineral insulating oils – Methods for the determination of 2-furfural and related compounds”. First edition, 1993-09.
- [10] A. De Pablo; B. Pahlavanpour – “Furanic compounds analysis: a tool for predictive maintenance of oil-filled electrical equipment” – Electra 8-32, 1997, pg 175.
- [11] B. Pahlavanpour; M. Augusta G. Martins; A. De Pablo – “Thermal degradation of insulating oil and paper under experimental conditions” – ISEI 2002 (IEEE International Symposium on Electrical Insulation) Boston, USA, Abril 2002.
- [12] Norma CEI 60814 – “Insulating liquids – Oil impregnated paper and pressboard – Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration”. Second edition, 1997-08.
- [13] Norma CEI 60450 – “Measurements of average viscometric degree of polymerization of new and aged cellulosic electrically insulating materials”. Second edition, 2004-04 – Amendment 1, 2007-05.
- [14] T. V. Oommen; T. A. Prevost – “Cellulose insulation in oil-filled power transformer. Part II – Maintaining insulation and life” – DEIS, Vol 22, n°2, Março/Abril 2006.
- [15] J. Scheirs; G. Camino; W. Tumiatti; M. Avidano – “Study of the mechanism of thermal degradation of cellulosic paper insulation in electrical transformer oil” – Die Angewandte Makromolekulare Chemie **259**, 1998, pg. 19-24.
- [16] “Guidelines for life management techniques for power transformers” – CIGRÉ Working Group 12.18, 2005.
- [17] H. Lütke; I. Höhle; A. J. Kacheler – “Transformer ageing research on furanic compounds dissolved in insulating oil” – Paper 15-302, CIGRÉ 2002.