



**XXIII SNPTEE
SEMÍNÁRIO NACIONAL
DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

FI/GTM/30
18 a 21 de Outubro de 2015
Foz do Iguaçu - PR

GRUPO - XIII

GRUPO DE ESTUDO DE TRANSFORMADORES, REATORES, MATERIAIS E TECNOLOGIAS EMERGENTES- GTM

COMPARAÇÃO ENTRE O CONSUMO DE DICIANODIAMIDA E GP DO PAPEL TERMOESTABILIZADO ENVELHECIDO EM ENI E OMI

**Joseane V. Gulmine(*) Larissa Mildemberger Guilherme C. Silva Heloisa N. Motta Marilda Munaro
INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO**

**Mario C. Andreoli
COMPANHIA DE TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA PAULISTA (CTEEP)**

RESUMO

A degradação do papel isolante nos transformadores determina a vida útil desse equipamento, e conseguir avaliar a taxa desse processo contribui com a redução de paradas corretivas e pode evitar falhas. Neste trabalho, amostras de papel termoestabilizado envelhecidas termicamente em óleo mineral isolante (OMI) e éster natural isolante (ENI) foram avaliadas por meio de ensaio de grau de polimerização (GP) e Espectroscopia Vibracional de Infravermelho por Refletância Atenuada (FTIR-ATR), sendo possível identificar bandas características da dicianodiamida, composto inibidor da degradação térmica do papel e estabelecer uma correlação entre a diminuição do GP e o consumo da dicianodiamida durante o envelhecimento.

PALAVRAS-CHAVE

Papel termoestabilizado, FTIR-ATR, Dicianodiamida, Grau de polimerização

1.0 - INTRODUÇÃO

Os transformadores são equipamentos essenciais na interligação de sistemas elétricos modernos, sendo responsáveis pelas variações de tensões necessárias para esta interligação. Uma parte importante do transformador é seu sistema de isolamento, que consiste, basicamente, de fluido isolante e de isolante sólido (1), função bem desempenhada pelo óleo mineral isolante (OMI) e pelo papel isolante há mais de um século (2).

O OMI é proveniente do petróleo, um produto não renovável, motivo pelo qual tem se buscado novas alternativas de líquidos isolantes para o setor elétrico. Os ésteres naturais isolantes (ENIs) apresentam biodegradabilidade mais rápida que o OMI além de serem obtidos de fontes renováveis, logo, são fortes candidatos a substitutos do OMI (3). A isolação sólida é feita pelo papel isolante à base de celulose (PC), que tem importância fundamental por não poder ser substituído com o transformador em serviço e assim a sua degradação determina o tempo de vida útil desse equipamento.

Uma forma de avaliar a degradação do papel é pelo grau de polimerização (GP), que indica o número médio de unidades de glicose em uma molécula de celulose. Papéis novos apresentam GP acima de 1000 e considera-se que o final de vida do transformador se dá quando o GP de seu papel isolante atinge cerca de 200, momento em que o papel já não oferece mais resistência mecânica e tem sua propriedade isolante comprometida (4).

Visando diminuir a velocidade da degradação térmica do papel, na década de 1950 teve início a produção do papel termicamente estabilizado ou apenas papel termoestabilizado (PT) (5). Foram propostas, basicamente, duas maneiras de estabilizar o papel, sendo (i) por meio da modificação química da celulose por cianetilação e acetilação ou (ii) pela adição de compostos nitrogenados para proteger a celulose da oxidação – compostos

(*)Centro Politécnico da UFPR, Caixa Postal 19067, CEP 81531-990 Curitiba/PR, – Brasil
Tel: (+55 41) 3361-6024 – Fax: (+55 41) 3361-6137 – Email: marilda@lactec.org.br

inibidores como ureia, melamina, dicianodiamida e poliacrilamida. Por questões ambientais, a modificação por cianoetilação e acetilação não é mais utilizada (6).

Por meio do envelhecimento térmico acelerado de PC e PT em OMI, Martins (5) verificou menor velocidade de degradação térmica do PT em relação ao PC, possivelmente, devido à neutralização dos ácidos formados no processo de degradação do sistema isolante pelas bases nitrogenadas e redução do efeito de hidrólise por meio de reações entre os compostos inibidores e a água.

Autores como McShane (7), Yang (8), Frimpong (9) e seus colaboradores, por meio da comparação da degradação do PT em OMI e ENI, observaram a preservação do papel quando envelhecido em ENI. Concluíram que essa proteção pode ser atribuída a três fatores principais: (i) o ENI pode apresentar hidrólise e consumir a água disponível no isolamento, reduzindo o potencial de hidrólise do papel; (ii) o ENI secaria o papel isolante pela afinidade que os ésteres têm pela água e pelo alto grau de solubilidade da água neste isolante quando comparado ao OMI e (iii) pelo chamado processo de transesterificação, onde a molécula de celulose seria modificada pela substituição de grupos OH^- da celulose por grupos ésteres, maiores e mais estáveis, aumentando o tempo de vida do papel.

Dentro deste contexto, no presente trabalho foi determinado o consumo do inibidor usado no papel termoestabilizado pela técnica de FTIR-ATR e feita uma relação com o grau de polimerização do papel envelhecido em ENI e OMI.

2.0 - EXPERIMENTAL

2.1 Envelhecimento térmico do papel

O papel isolante termoestabilizado da marca Isoletri foi cortado em pedaços com 4 m de comprimento e 15 mm de largura, que por sua vez foram enrolados e secos por 2 horas a 100°C em estufa sob vácuo. Foram preparadas lâminas de cobre eletrolítico de 2 cm de comprimento por 1 cm de largura da seguinte maneira: primeiro, as lâminas foram lixadas com uma lixa grossa e em seguida com uma lixa mais fina que a primeira. A limpeza das lâminas foi feita com algodão embebido em acetona e carbureto de silício.

Em frascos de DBO, foram adicionados 250 mL de óleo mineral isolante AV-60IN marca Petrobras ou éster natural isolante Envirotemp FR3 marca Cargill, sendo borbulhado N_2 por 10 minutos em cada frasco para eliminação de O_2 ; em seguida foram adicionadas as tiras de papel secas e a lâmina de cobre. Os frascos foram deixados em estufa a 100°C por um período máximo de 45 dias, com retiradas em 15, 30, 33, 36, 39, 42 e 45 dias de envelhecimento. Depois de retiradas da estufa, as amostras foram deixadas por 24 horas em ambiente escuro para atingir a temperatura ambiente.

Após as retiradas e resfriamento, as tiras de papel passaram pela extração do óleo impregnado com o auxílio do equipamento ASE200 – Accelerated Solvent Extractor marca Dionex, utilizando hexano como solvente, à temperatura de 50°C e pressão de 500 psi. Após a extração, os papéis foram secos em estufa a 75°C por 1 hora e deixados em dessecador até a realização das análises.

2.2 Análise por FTIR-ATR

A análise do conteúdo de dicianodiamida dos papéis por FTIR foi realizada por meio da técnica de refletância, em acessório de ATR horizontal marca Graseby Specac, em cristal de ZnSe retangular, 10x50 mm. As amostras de papel foram dispostas diretamente no acessório, sendo aplicada pressão para melhor contato entre a superfície do cristal e o papel. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro de Infravermelho marca Bruker, modelo Vertex 70, com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras na região entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} .

2.3 Ensaio de grau de polimerização

A determinação do Grau de Polimerização (GP) do papel foi realizada pelo método viscosimétrico conforme a norma brasileira ABNT NBR IEC 60450:2009 (10), utilizando viscosímetro capilar imerso em banho de água a 20°C±0,1°C e solução aquosa de hidróxido de bis(etilenodiamina) de cobre (II) 1 mol.L^{-1} , marca Aldrich.

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise por FTIR-ATR

O espectro de FTIR do PT novo é mostrado na Figura 1, onde é possível notar as bandas referentes à celulose nas regiões acima de 2500 cm^{-1} e abaixo de 2000 cm^{-1} . Observa-se ainda um duplete na região de 2150 cm^{-1} , atribuído à vibração do grupo nitrila que apresenta ressonância entre $\text{C}\equiv\text{N}$ e $\text{C}=\text{NH}$, absorção característica do

composto dicianodiamida.

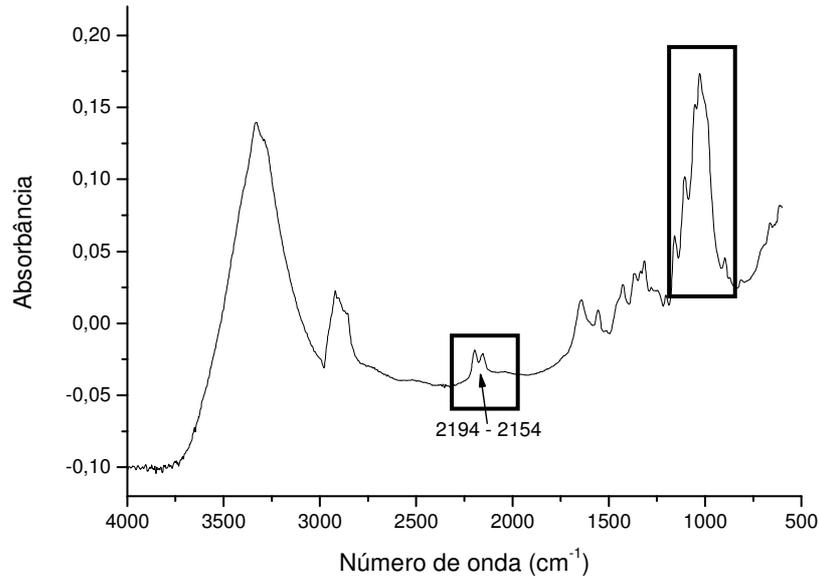


FIGURA 1 - Espectro FTIR-ATR do papel termoestabilizado novo.

A Figura 2 mostra uma ampliação do espectro na região do duplete de dicianodiamida dos papéis novo e envelhecido a 45 dias em OMI. Observa-se que é possível notar mudanças na intensidade das bandas com a progressão do envelhecimento, mas como a técnica de ATR é bastante influenciada pelo contato da amostra com o cristal, não se pode quantificar diretamente o inibidor apenas pela integração das áreas das bandas dessa região. Sendo assim, o consumo da dicianodiamida foi analisado através da técnica de razão de bandas, que resulta em uma análise semiquantitativa.

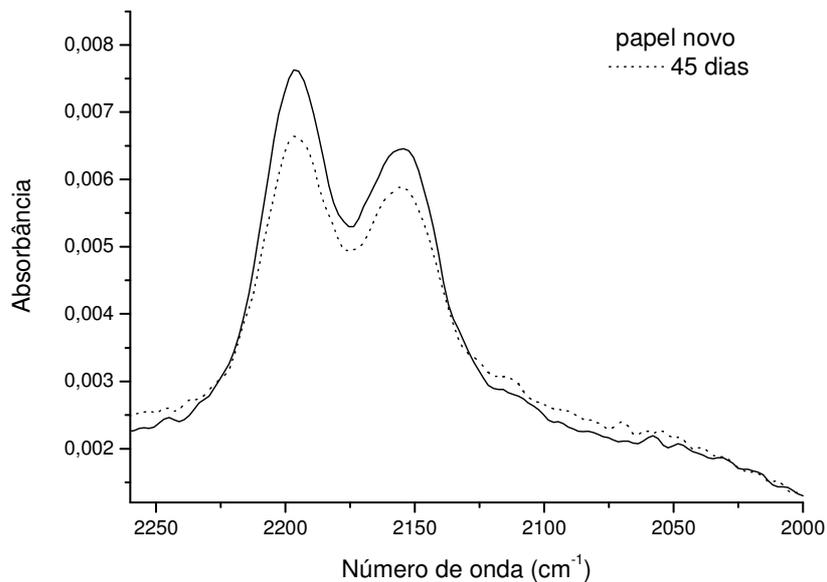


FIGURA 2 - Bandas referentes à dicianodiamida das amostras de PT novo envelhecido em óleo mineral.

A partir dos espectros de FTIR das amostras novas e envelhecidas, foi possível determinar as áreas das bandas referentes à dicianodiamida e de uma banda que se manteve preservada durante o envelhecimento das amostras de PT em OMI e em ENI (destacadas com retângulos na Figura 1). A avaliação do índice de dicianodiamida foi

então feita a partir da razão das áreas dessas bandas:

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

O resultado da semiquantificação da dicianodiamida esta apresentado na Tabela 1.

TABELA 1 – Índice de dicianodiamida das amostras de papel envelhecidas termicamente.

Tempo de envelhecimento (dias)	Índice em OMI	Índice em ENI
0	0,1111	0,111
15	0,1062	0,111
30	0,1053	0,095
33	0,0949	0,074
36	0,0876	0,093
39	0,0774	0,075
45	0,0709	0,080

Observa-se que o índice do inibidor no papel envelhecido, tanto em OMI como em ENI, diminui à medida que o envelhecimento progride, indicando que a dicianodiamida está sendo consumida ao longo do tempo. O comportamento observado para as amostras em ENI apresentou certa variação, possivelmente devido à polaridade deste fluido e afinidade do grupo nitrila da dicianodiamida com os isolantes sólido e líquido, podendo ocorrer a partição desse agente estabilizante entre o papel e o ENI. Novamente, não foi observada grande variação entre as amostras envelhecidas no OMI e no ENI para os mesmos tempos de exposição, confirmando que não ocorreu redução na velocidade do consumo do aditivo do papel envelhecido no ENI, podendo indicar que o ENI não está protegendo o papel da degradação durante a ação da dicianodiamida como estabilizante térmico deste último.

3.2 Grau de polimerização

Observa-se na Tabela 2 que o GP do papel diminui com o tempo de envelhecimento, não sendo observadas diferenças significativas entre o papel envelhecido em OMI e ENI, indicando que não ocorreu redução da velocidade de degradação do papel no ENI nas condições do presente trabalho, como sugerido por alguns autores (7-9). Após 15 dias de envelhecimento o GP do papel diminui, mas se mantém próximo a 1000, valor considerado ainda adequado para utilização. À medida que o envelhecimento progride o GP continua decaindo e em 45 dias de envelhecimento os valores atingem um percentual abaixo 50% do GP inicial, tanto para OMI como para ENI, indicando que as propriedades mecânicas e isolantes do material podem ter sido comprometidas comprometidas (11).

TABELA 2 – Grau de polimerização das amostras de papel envelhecidas termicamente.

Tempo de envelhecimento (dias)	GP em OMI	GP em ENI
0	1157	1157
15	994,7	987,2
30	826,9	877
33	705,7	661,3
36	691,8	682,7
39	653,4	660,4
45	637,4	669,2

3.3 Relação entre GP e índice de inibidor

Na Figura 3 é mostrado o comportamento obtido para o grau de polimerização em função do consumo de dicianodiamida. Assim como no trabalho de Moraes e colaboradores (12), são observadas três etapas de atuação do inibidor: primeiro, em situações em que o GP do papel está acima de 900, onde podem estar ocorrendo as quebras das ligações não protegidas pelo inibidor, processo que geralmente começa a ocorrer já durante a secagem do papel. Num segundo momento, o inibidor começa a ser consumido, mas sem variações significativas de GP, o que é evidenciado pela formação de um platô no período entre 33 e 42 dias de envelhecimento. Num terceiro momento é atingido um estágio em que aproximadamente metade do estabilizante já foi consumido e o

grau de polimerização alcançou um terço de seu valor inicial, em 45 dias de envelhecimento acelerado.

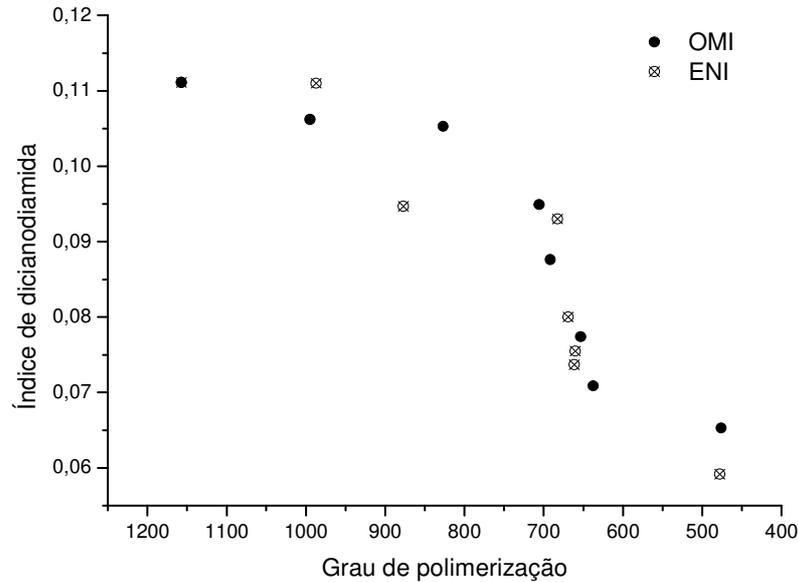


FIGURA 3 – Comportamento do grau de polimerização em função do consumo de dicianodiamida

4.0 - CONCLUSÃO

Foi possível observar três regiões distintas na correlação entre GP e consumo de inibidor com o decorrer do tempo, indicando mudanças no mecanismo da degradação com o consumo da dicianodiamida. Observou-se também uma pequena dispersão dos dados para o éster natural isolante, muito provavelmente pela sua natureza polar, provocando a partição da dicianodiamida entre o papel e o éster. Além disso, a relação entre o consumo da dicianodiamida durante o envelhecimento do papel em ambos os óleos foi muito semelhante.

5.0 - AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo benefício da Lei 8010/90, à UFPR-PIPE, à CTEEP (Companhia de Transmissão de Energia Elétrica Paulista) e ao LACTEC pelo suporte financeiro.

6.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) FOFANA, I., BOUSLIMI, H., HEMMATJOU, C., VOLAT, K. (2014). Relationship Between Static Electrification of Transformer Oils with Turbidity and Spectrophotometry Measurements. *Electrical Power and Energy Systems*, 54, 38-44.
- (2) PREVOST, T. A. (2009). Dielectric Properties of Natural Esters and their Influence on Transformer Insulation System Design and Performance – An Update. *Power & Energy Society General Meeting*, 26-30 July 2009, 1-7.
- (3) CIURIUC, A., VIHACENCU, M. S., DUMITRAN, L. M., NOTINGHER, P. V. (2012). Comparative Study on Power Transformers Vegetable Oil and Mineral Oil Ageing. *International Conference on Applied and Theoretical Electricity*, 25-27 Oct. 2012, 1-6.
- (4) LILAND, K. B., ESE, M. G., SELSBÄK, C. M., LUNDGAARD, L. (2011). Ageing of Oil Impregnated Thermally Upgraded Papers – Oxidation and Hydrolysis. *IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 26-30 June 2011, 1-5.
- (5) MARTINS, M. A. (2007). Monitorização da Degradação Térmica do Papel Isolante Usado em Transformadores. Papel “Thermally Upgraded” versus Papel Kraft. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 19 (1-2).

- (6) PREVOST, T. A. (2005) Thermally Upgraded Insulation in Transformers. Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo, 26 Oct 2005, 120-125.
- (7) MCSHANE, C. P., RAPP, K. J., CORKRAN, J. L., GAUGER, G. A., LUKSICH, J. (2001). Aging of Paper Insulation in Natural Ester Dielectric Fluids. Transmission and Distribution Conference and Exposition, 28 Oct 2001-02 Nov 2001, 2, 675-679.
- (8) YANG, L., LIAO, R., CAIXIN, S., ZHU, M. (2011). Influence of Vegetable Oil in the Thermal Aging of Transformer Paper and its Mechanism. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 18 (3), 692-700.
- (9) FRIMPONG, G. K., OOMMEN, T. V., ASANO, R. (2011). A Survey of Aging Characteristics of Cellulose Insulation in Natural Ester and Mineral Oil. IEEE Electrical Insulation Magazine, 27 (5), 36-48.
- (10) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS ABNT NBR IEC 60450:2009 – Medição do Grau de Polimerização Viscosimétrico Médio de Materiais Celulósicos Novos e Envelhecidos para Isolação Elétrica.
- (11) SHROFF, D. H., STANNETT, A. W. (1985). A Review of Paper Aging in Power Transformers. IEEE Proceedings, 132 (6), 312-319.
- (12) MORAIS, R. M., MANNHEIMER, W. A. CARBALLEIRA, M. NOUALHAGUET, J. C.(1999). Furfural Analysis for Assessing Degradation of Thermally Upgraded Papers in Transformer Insulation. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 6 (2), 159-163.

7.0 - DADOS BIOGRÁFICOS



Joseane Valente Gulmine nasceu em Curitiba/PR, Brasil, em 09 de novembro de 1971. Graduada em Química (1996), fez o mestrado (1999) e o doutorado (2004) em Engenharia com ênfase em Engenharia e Ciências dos Materiais pela Universidade Federal do Paraná. Atualmente é pesquisadora sênior no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. Suas áreas de atuação são envelhecimento e diagnóstico de materiais, química analítica e espectroscopia vibracional.