

MONITORIZAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PAPEL ISOLANTE USADO EM TRANSFORMADORES. PAPEL “THERMALLY UPGRADED” VERSUS PAPEL KRAFT

MARIA AUGUSTA G. MARTINS

Labelec – Grupo EDP
Rua Cidade de Goa, nº4, 2685-039 Sacavém, Portugal
maria.augusta@edp.pt

ABSTRACT: Furfuraldehyde (2FAL) concentration in oil, analysed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), has been successfully used, even with some limitations, as a diagnostic tool for the insulating Kraft paper thermal degradation monitoring, in transformers. This is not only because 2FAL is the furanic compound produced in major quantity, by Kraft paper degradation, but also because 2FAL has a good solubility and thermal stability in oil.

However, 2FAL is not a so good indicator of Thermally upgraded insulating paper degradation, as it is, for Kraft paper degradation.

This information is quite important, as the use of this type of paper in transformers is lately spreading out, more and more, mainly in the field of ultra high voltage transformers.

The degradation phenomena of Thermally upgraded paper “Insuldur” are presented here, in order to explain, why 2FAL concentration in oil acts as a lower sensitivity indicator, of Thermally upgraded paper degradation, than of Kraft paper degradation. The results of an experimental comparative study of thermal degradation, of these two types of paper, are also discussed here.

It is quite probable that another furanic compound, like the furfuralic alcohol (2FOL) can be used as a better indicator for the Thermally upgraded paper degradation. However, more research must be done, in order to confirm this hypothesis.

KEYWORDS: Furfuraldehyde. 2FAL. Thermally upgraded paper. Degradation. Insuldur. Transformer. Furfuralic alcohol. 2FOL. Furanic compounds. Kraft paper.

RESUMO: A concentração de furfuraldeído (2FAL) dissolvido no óleo, analisada por Cromatografia Líquida de Alta Pressão e Alta Resolução (HPLC), embora com algumas limitações, tem sido usada com sucesso, no diagnóstico do estado de degradação do papel isolante Kraft, dos transformadores e sua monitorização, ao longo do tempo. No entanto, o 2FAL dissolvido no óleo apresenta uma menor sensibilidade para a detecção da degradação do papel “Thermally upgraded,” em relação à do papel Kraft.

O conhecimento deste facto reveste-se de grande importância, uma vez que a utilização de papel “Thermally upgraded”, começa actualmente a crescer, sobretudo em transformadores de muito alta tensão, que funcionam normalmente a temperaturas mais elevadas.

São aqui apresentados os fenómenos de degradação do papel “Thermally upgraded”, os quais permitem compreender as razões, pelas quais a concentração de 2FAL dissolvido no óleo, não parece ser um indicador tão adequado para a determinação do estado de envelhecimento deste tipo de papel, como o é para o papel Kraft, principalmente no que concerne à detecção dos estádios iniciais de degradação do papel, apresentando-se simultaneamente os resultados de um estudo experimental comparativo do envelhecimento térmico destes dois tipos de papel.

É muito provável que, em vez do 2FAL, outro dos produtos produzidos por degradação do papel, por exemplo o álcool furfuralico, (2FOL), possa ser utilizado como indicador alternativo do nível de degradação do papel “Thermally upgraded”. Contudo, mais estudos são necessários, para confirmar esta hipótese.

Palavras-chave

Papel “Thermally upgraded”. “Insuldur”. Transformador. Degradação térmica. 2FAL. Furfuraldeído. Produtos furânicos. 2FOL. Álcool furfuralico.

1. Introdução

Uma vez que a vida útil do transformador é determinada pela vida útil do respectivo isolamento sólido, o aumento da vida útil dos transformadores passa pelo prolongamento da vida, do referido isolamento sólido.

Foi esta a principal razão pela qual, nos finais dos anos 50, vários fabricantes de transformadores introduziram, em substituição do papel Kraft, um outro tipo de papel, denominado papel térmicamente estabilizado (mais geralmente designado pelo termo inglês “Thermally upgraded”), que apresenta uma velocidade de degradação térmica, inferior à do papel Kraft.

Vários métodos de fabrico de papel “Thermally upgraded” foram patenteados por diferentes empresas [1], designadamente, entre outras:

- ❖ A Westinghouse/ABB desenvolveu o Insuldur.
- ❖ A McGraw Edison desenvolveu o Thermecel
- ❖ A General Electric desenvolveu o Permalex.

Destes três tipos, é o Insuldur o mais utilizado na prática.

O papel “Thermally upgraded”, que só muito recentemente, (há cerca de 2 anos), começou a ser utilizado em Portugal, na construção de transformadores de muito alta tensão, que normalmente funcionam a temperaturas mais elevadas, tem sido também usado noutros países, essencialmente em transformadores de muito alta tensão e potência.

A National Electrical Manufacturers Association (NEMA) reconheceu oficialmente o papel “Thermally upgraded”, como possível substituto do papel Kraft, para o isolamento do

cobre dos enrolamentos de transformadores eléctricos, estabelecendo o valor de 65 °C, como um novo limite de subida de temperatura do enrolamento, para transformadores com este tipo de papel (em vez dos 55 °C, usados no caso do papel Kraft).

Estes 10 °C adicionais permitem ao fabricante aumentar a carga do transformador, em cerca de 12%.

Finalmente, é de salientar que, a recente utilização deste tipo de papel em Portugal, levou-nos a considerar fundamental, que o fabricante passe a incluir, na placa sinalética do transformador, informação precisa sobre o tipo de papel utilizado na construção deste, tendo em conta a relevância deste parâmetro, para a elaboração dum diagnóstico correcto do estado de degradação do papel isolante e sua monitorização ao longo do tempo.

2. Papel “Thermally upgraded”

Denomina-se papel “Thermally upgraded”, o papel à base de celulose, que foi propositadamente modificado quimicamente, para reduzir a respectiva velocidade de degradação, por acção da temperatura.

O papel “Thermally upgraded” é produzido a partir do papel Kraft, o qual é sujeito a um tratamento químico especial, para melhoria do seu comportamento térmico, (“up-grade” térmico).

Foram desenvolvidos essencialmente 2 tipos de “upgrade” térmico:

1º - Modificação da celulose, por substituição por grupos volumosos, tais como grupos cianoetil-éter, de grande parte dos grupos OH da celulose e da hemi-celulose, (principais constituintes do papel Kraft), provocando este processo uma parcial eliminação dos grupos

hidroxilo, responsáveis pela produção de água. A substituição de alguns dos grupos hidroxilo também reduz o nº de pontes de hidrogénio entre as moléculas de celulose, o que poderá provocar uma eventual redução da resistência mecânica, do papel.

2º - Adição de produtos químicos, que funcionam como agentes estabilizantes para proteger a celulose, da oxidação.

Isto é conseguido por adição de certas bases orgânicas fracas, tais como a poliacrilamida, a dicianodiamida, a ureia, ou a melamina (um trímico cíclico da ureia), que produzem a neutralização dos ácidos formados por oxidação do óleo e do papel.

De referir que, estas bases são elas próprias sujeitas a hidrólise ácida, sendo os produtos finais o dióxido de carbono e a amónia, ao mesmo tempo que é consumida água [1].

A adição de estabilizantes suprime o carácter auto-catalítico do processo de degradação térmica, através duma reacção química com os produtos de degradação, (incluindo a água) durante a qual os aditivos são igualmente consumidos. Esse consumo de água explica os valores encontrados na prática e apresentados no quadro 5, em que é visível que o papel “Thermally upgraded”, com um teor de água inicial igual ao do papel Kraft (<0,5%) e sujeito a idêntico processo de degradação térmica, na gama 90°C-240°C, apresenta valores de teor de água muito inferiores aos apresentados pelo papel Kraft, para a mesma temperatura, aumentando esta diferença à medida que a temperatura sobe.

3. Papel “Insuldur”

O processo “Insuldur” é o mais comum método de fabrico de papel “Thermally upgraded”, e utiliza como agentes estabilizantes, uma

combinação de dicianodiamida, melamina e poliacrilamida [2].

As bases orgânicas neutralizam parcialmente os ácidos, os quais são dos mais perniciosos produtos das reacções de degradação da celulose, por funcionarem como catalisadores destas reacções, provocando portanto a sua presença uma significativa aceleração de tais reacções.

Para além disto, as alterações negativas provocadas por estes agentes, nas propriedades mecânicas da celulose não são, neste caso, muito significativas [2].

4. Envelhecimento do papel “Thermally upgraded Insuldur”®

Os aditivos usados no fabrico do papel “Insuldur”® contêm grupos amina primários, que reagem rapidamente com o 2FAL e aldeídos relacionados, tais como o 5HMF (5-hidroxi-metil-2-furfuraldeído).

Esta reacção tem sido bastante investigada, porque é idêntica à que ocorre durante a preservação da carne e do peixe, por exposição ao fumo da madeira.

Tal reacção pertence a uma classe de reacções, conhecidas como “reacção de Maillard”, [1]. Este tipo de reacções ocorrem entre açucares redutores (e certos aldeídos, incluindo especialmente o 2FAL e os seus derivados) e as aminas primárias de todas as espécies, incluindo a amónia.

Tais reacções são fortemente promovidas por condições levemente ácidas, altas temperaturas e baixas concentrações de água.

O produto final de qualquer reacção de Maillard é um polímero hidrofílico, castanho escuro, chamado “melanoidina”.

As “melanoidinas” têm propriedades anti-oxidantes e também sequestram cations de

metais multivalentes, incluindo especialmente os do ferro e de cobre.

Superficialmente, as “melanoidinas” assemelham-se ao caramelo, que é produzido por desidratação das hexoses, (catalisada por ácido, na ausência de aminas, ou amónia), mas contem azoto e são portanto polianfolitos, em vez de ácidos poliméricos [1].

Uma importante característica de todas as “reações de Maillard”, é conduzirem a um aumento da acidez do meio em que ocorrem.

Primeiro, isto é devido simplesmente ao facto da amónia e das aminas primárias perderem a maior parte da sua basicidade, quando se condensam com aldeídos.

Seguidamente, contudo, há uma produção final “líquida” de ácidos carboxílicos solúveis em água.

Enquanto que o envelhecimento normal do papel Kraft produz água, o do papel “Insuldur” consome-a.

Por outro lado, o papel “Insuldur” produz mais ácidos que o papel Kraft, para o mesmo número de cisões na cadeia.

As observações efectuadas sugerem que, o consumo de água e a produção de ácido adicional pelo papel “Insuldur”, estão directamente ligados entre si, por uma relação causa/efeito.

É improvável que este ácido adicional provenha somente de uma desidratação das cadeias de celulose do papel “Insuldur”, catalisada por ácido, que seria semelhante à ocorrida no papel Kraft, com o mesmo número de cisões da cadeia.

Foi portanto sugerido [1], que estes ácidos adicionais são produzidos, mais por alguns dos aditivos, do que pelo papel propriamente dito (ou seja pela celulose).

Por esta razão, o comportamento do papel “Insuldur” em serviço, pode ainda ser melhorado, por alteração de alguns dos aditivos, actualmente usados, de forma a torná-los menos reactivos com os aldeídos e outros compostos carbonílicos, reduzindo assim a produção de ácidos. Um dos aditivos usados no fabrico do papel “Insuldur” é a poli-acrilamida, cuja hidrólise ácida consome água, com a libertação, de ácido poli-acrílico e amónia.

Além disso, as cadeias de carboidrato transportam grupos ciano-etil-éter, a hidrólise dos quais consome água, com a produção de grupos carboxi-etil-éter, ácidos e amónia.

A amónia seria consumida pelas “reações de Maillard” (não sómente com 2FAL, mas também com os grupos finais redutores das cadeias celulósicas e hemicelulósicas) o que produziria um aumento de acidez.

Deve no entanto ser sublinhado, que a reacção de Maillard ocorre sómente com aminas primárias e amónia.

Aminas secundárias, como a dimetilamina, formam derivados simples, tais como os N-glicosidos e as amidas, enquanto as aminas terciárias, tais como a trietilamina, ou o TRIS (tris-hidroxi-metilaminometano), não são reactivas com açúcares redutores e aldeídos, tais como o 2FAL.

Os iões de amónio quaternários, como o cetiltrimetil-amónio e o cetilpiridínio são igualmente não reactivos.

Em resumo, o papel “Insuldur” contém aditivos que, durante a degradação térmica consomem a água produzida nesta, reagindo quimicamente com ela, e ainda bases orgânicas, que neutralizam parcialmente os ácidos produzidos no processo de degradação.

Isto faz com que **o tempo de vida útil do papel “Thermally upgraded”**, seja **cerca do triplo do tempo de vida útil do papel Kraft**.

5. Comparação da degradação térmica do papel “Thermally upgraded”, com a do papel Kraft

Os resultados obtidos no laboratório, num estudo comparativo do envelhecimento térmico do papel Kraft e do papel “Thermally upgraded”, imersos no mesmo tipo de óleo (Nynas Nytro 11 EN) e submetidos ao mesmo programa de temperatura descrito em [3], são os apresentados nas tabelas seguintes:

Tabela 1 – Valores de DP_v, [2FAL] e [2FOL], para as temperaturas indicadas, no caso do papel Kraft, com uma humidade inicial deste, de 6,5%, [3].

Humidade inicial do papel Kraft= 6,5%			
Temp (°C)	DP _v	[2FAL] mg/kg óleo	[2FOL] mg/kg óleo
90	1116	< 0,05	< 0,05
140	551	2,5	1,6
190	123	96,5	3,8
240	—	139	6,0

Tabela 2 – Valores de DP_v, [2FAL] e [2FOL], para as temperaturas indicadas, no caso do papel “Thermally upgraded”, com uma humidade inicial deste de 6,5%, [3].

Humidade inicial do papel “Thermally upgraded” = 6,5%			
Temp (°C)	DP _v	[2FAL] mg/kg óleo	[2FOL] mg/kg óleo
90	1119	< 0,05	< 0,05
140	1064	0,1	1,4
190	435	0,6	4,4
240	102	22,1	73,2

Tabela 3 – Valores de DP_v, [2FAL] e [2FOL], para as temperaturas indicadas, no caso do papel Kraft, com uma humidade inicial deste, inferior a 0,5%, [3].

Humidade inicial do papel Kraft < 0,5%			
Temp (°C)	DP _v	[2FAL] mg/kg óleo	[2FOL] mg/kg óleo
90	1139	< 0,05	< 0,05
140	887	0,2	< 0,05

190	269	25,6	< 0,05
240	—	166,3	< 0,05

Tabela 4 – Valores de DP_v, [2FAL] e [2FOL] para as temperaturas indicadas, no caso do papel “Thermally upgraded”, com uma humidade inicial deste, inferior a 0,5%, [3].

Humidade inicial do papel “Thermally upgraded” < 0,5%			
Temp (°C)	DP _v	[2FAL] mg/kg óleo	[2FOL] mg/kg óleo
90	1150	< 0,05	< 0,05
140	997	< 0,05	< 0,05
190	603	0,2	1,1
240	—	40,0	86,3

Tabela 5 – Teor de água do papel Kraft e “Thermally upgraded” após envelhecimento térmico (imerso em óleo), por aquecimento numa estufa durante 24 h a cada uma das temperaturas, com excepção da temperatura de 240° C, em que a duração do aquecimento foi 10 h, [3].

Teor de água no papel após aquecimento (%)		
Temp. (°C)	Papel Thermally upgraded (Teor de água inicial <0,5%)	Papel Kraft (Teor de água inicial <0,5%)
90	0,3	0,3
140	0,3	0,8
190	1,2	1,4
240	14,7	21,7

De referir que, os produtos furânicos dissolvidos no óleo foram determinados por Cromatografia Líquida de Alta Pressão e Alta Resolução (HPLC), usando a Norma CEI 61198 [4], o grau de polimerização viscosimétrico médio do papel foi determinado pela Norma CEI 60450, [5] e o

teor de água no papel pela Norma CEI 60814 [6].

O óleo utilizado em toda a experiência, tanto com o papel Kraft, como com o papel “Thermally upgraded”, tinha um teor de água inicial de $2 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{óleo}}$.

Da comparação entre as tabelas 1 e 2 e entre as tabelas 3 e 4 é possível concluir que, tanto para uma elevada concentração inicial de água no papel, como para uma baixa concentração desta, verifica-se sempre uma menor velocidade de envelhecimento, no caso do papel “Thermally upgraded”, em relação ao papel Kraft, para cada temperatura.

Isto é visível nos referidos dois grupos de tabelas, através dos valores de DP_v que, para cada uma das temperaturas ensaiadas, no caso do papel Kraft, é sempre inferior ao DP_v do papel “Thermally upgraded”, aumentando tal diferença com a subida de temperatura.

Para além disso, é também evidente que a concentração de 2FAL determinada no óleo, que tinha imersa a amostra de papel “Thermally upgraded”, é muito menor que a concentração de 2FAL no óleo, que tinha imersa a amostra de papel Kraft, para uma mesma temperatura.

Por esta razão, o 2FAL não é um indicador tão sensível para a detecção da degradação do papel “Thermally upgraded”, como para a detecção da degradação do papel Kraft, ao contrário do que se passa, por exemplo, com o álcool furfúrico (2FOL), o qual, para a mesma temperatura, é produzido pelo papel “Thermally upgraded”, em quantidade muito superior à produzida pelo papel Kraft.

De facto, ao contrário do que ocorre com o papel Kraft, onde o 2FAL analisado no óleo permite a detecção da degradação deste papel, desde estádios muito incipientes desta, no papel

“Thermally upgraded” o 2FAL só aparece no óleo, para estádios de degradação mais avançada deste papel.

Tal situação ocorre, tanto para baixas concentrações (Tabelas 3 e 4), como para elevadas concentrações iniciais de água (Tabelas 1 e 2), na amostra de papel original sujeita a ensaio.

Finalmente, pode dizer-se que a água, que é um produto da degradação térmica da celulose, se acumula no papel (preferencialmente à sua passagem para o óleo). De facto, o coeficiente de partição da água entre o papel e o óleo é da ordem de cerca de 1000:1, [7], embora diminua um pouco com a subida da temperatura.

Por exemplo, no caso do papel “Thermally upgraded” a 190°C , o teor de água no óleo em contacto com este era de 24 mg/kg (24 ppm), [3], enquanto o teor de água presente nesse papel era de 1,2%, ou seja 12000 mg/kg (Vide tabela 5) e uma situação semelhante ocorre com o papel Kraft em que, para a mesma temperatura de 190°C , o teor de água no óleo é 19 ppm , [3], para um teor de água no papel de 1,4% (Vide Tabela 5).

6. Conclusão

Existem vários métodos de fabrico de papéis térmicamente estabilizados (“Thermally upgraded”), embora o mais comum seja o método “Insuldur”.

É importante conhecer o tipo de papel utilizado no fabrico do transformador, pelo que esta informação deverá obrigatoriamente fazer parte da respectiva placa sinalética, a qual normalmente já contém a marca e tipo de óleo de origem, mas é usualmente omissa, no que se refere ao tipo de papel usado no fabrico.

Isto porque, enquanto o furfuraldeído (2FAL) dissolvido no óleo é reconhecidamente o composto furânico mais adequado para efectuar, numa forma simples, a monitorização do estado de degradação do papel Kraft normal, este composto parece não ser o melhor indicador do estado de degradação do papel “Thermally upgraded”, devido à muito baixa concentração de 2FAL encontrada no óleo, nos estádios iniciais da degradação deste papel, pelas razões anteriormente expostas.

Ensaio de degradação térmica de papel Kraft e de papel “Thermally upgraded”, efectuados no Laboratório de Materiais Isolantes, confirmaram esta conclusão [3] e revelaram que, o composto formado em maior quantidade, por degradação térmica do papel “Thermally upgraded”, é o álcool furfúrico (2FOL).

Contudo, para confirmar se este composto é realmente mais adequado que o 2FAL, para ser usado como indicador do estado de envelhecimento do papel “Thermally-upgraded”, será necessário efectuar um estudo experimental da estabilidade térmica do 2FOL no óleo, incluindo a determinação da sua velocidade de degradação, e dos respectivos coeficientes de partição entre o papel e o óleo, na gama de temperaturas de funcionamento do transformador.

Para além disto, o conhecimento da influência, nos coeficientes de partição óleo/papel e na velocidade de degradação do 2FOL, de outros factores, como os teores de água e de oxigénio dissolvidos no óleo, é imprescindível, para a determinação da viabilidade de utilização deste composto, como indicador da degradação deste novo tipo de papel.

7. Referências

- [1] Lundgaard, L. E.; Hansen, W.; Linhjell, D.; Painter, T. J;- “Ageing of oil impregnated paper in power transformers” - IEEE Transactions on power delivery, **19**, nº 1, Jan. 2004.
- [2] Prevost, T. A;- “Correlation of nitrogen content with aging rate in thermally upgraded conductor insulation”. Doble Engineering Company, 2004.
- [3] Martins, M. A; Peixoto, A. M.- “Estudo experimental da degradação térmica de papel Thermally up-graded imerso em óleo mineral, em comparação com o papel Kraft, nas mesmas condições”. Labelec, Departamento de Materiais Isolantes, Documento interno, 2005.
- [4] Norma CEI 61198- “Mineral insulating oils – Methods for the determination of 2-furfural and related compounds” – 1st edition 1993-09.
- [5] Norma CEI 60450- “Measurement of the average viscosimetric degree of polymerization of new and aged cellulosic insulating materials” – 2nd edition, 2004-04.
- [6] Norma CEI 60814- “Insulating liquids – Oil-impregnated paper and pressboard – Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration” – 2nd edition, 1997-08.
- [7] Emsley, A. M.- “The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers” – Polymer degradation and stability, **44**, 1994, pg 343-349.