

FURFURALDEÍDO - UM INDICADOR PRÁTICO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PAPEL KRAFT DE TRANSFORMADORES

MARIA AUGUSTA G. MARTINS

LABELEC – Grupo EDP, Departamento de Materiais Isolantes
Rua Cidade de Goa n°4, 2685-039 Sacavém, Portugal
maria.augusta@edp.pt

ABSTRACT: The transformer life expectancy, in terms of aging, is related to the condition of the solid insulation, as this is the major component of a transformer, that once degraded cannot be replaced without dismantling the entire transformer.

This is the reason why it is very important to know the degradation of insulating paper, which can be measured by its average viscosimetric degree of polymerization (DP). To analyse paper, we need to take paper samples, from the transformer, but this is not possible without dismantling it.

As thermal degradation of paper do generate furanic compounds and the concentration of these products, namely the furfuraldehyde (2FAL) in oil, can be easily measured by HPLC (High Performance Liquid Chromatography), this is the best alternative method, used nowadays to determine the aging of Kraft paper.

The mechanisms of cellulose degradation to produce 2FAL, the kinetics of this degradation and also the phenomena which affect the quantity of 2FAL dissolved in oil, and the factors that influence these phenomena, are the main issues addressed here.

Keywords: Furfuraldehyde. 2FAL. DP. Viscosimetric polymerization degree. Degradation. Pyrolysis. Hydrolysis. Cellulosic paper. Transformer.

RESUMO: A vida expectável de um transformador, em termos de envelhecimento, depende do nível de degradação do isolamento sólido, que é o principal componente do transformador que, sendo sujeito a degradação, não pode ser substituído, sem desmantelar por completo o equipamento. Por esta razão, considera-se que a vida útil do transformador é a vida do respectivo isolamento sólido.

A degradação do papel (principal componente do isolamento sólido) pode ser medida, de forma directa, pelo grau de polimerização viscosimétrico médio do papel (DP).

Uma vez que, para recolher amostras de papel é necessário decubar e desmontar o transformador e visto que os compostos furânicos são produzidos por degradação do papel e a sua análise no óleo pode ser facilmente efectuada, sem perturbar o funcionamento do transformador, a determinação, por Cromatografia Líquida de Alta Pressão e Alta Resolução (HPLC), da concentração de produtos furânicos no óleo, designadamente de furfuraldeído (2FAL), é actualmente o melhor método indirecto existente, para determinar o grau de envelhecimento do papel.

Os mecanismos de produção de furfuraldeído, por degradação da celulose, e a cinética desta degradação, assim como os fenómenos de que depende a quantidade de 2FAL que permanece no óleo e ainda os factores que influenciam tais fenómenos, são os principais assuntos aqui abordados.

Palavras-chave: Furfuraldeído. 2FAL. DP. Grau de polimerização viscosimétrico médio. Degradação. Pirólise. Hidrólise. Papel celulósico. Transformador.

1- INTRODUÇÃO

A causa mais comum, subjacente aos defeitos graves, surgidos nos transformadores com origem no respectivo papel isolante, é a degradação química deste, sempre associada à redução do grau de

polimerização (DP) da celulose (principal constituinte do papel) e à destruição das ligações inter-fibras [1].

Ambos os fenómenos provocam uma redução da resistência mecânica do papel, sem contudo alterar significativamente a sua rigidez dieléctrica.

O processo envolve cisões da cadeia de polímero, (despolimerização), da celulose, com produção de

diversas substâncias, das quais podemos destacar gases (tais como o hidrogénio, o metano, o etileno e principalmente o monóxido e o dióxido de carbono) e produtos líquidos como a água e os compostos furânicos, dos quais o 2-furfuraldeído (2FAL), é o composto mais usado como indicador da degradação do papel. No estágio mais avançado da degradação, há mesmo a produção de produtos sólidos, que irão constituir as lamas.

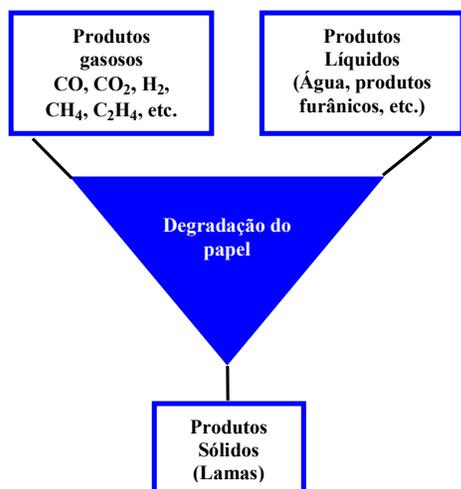


Fig. 1 – Degradação do papel (celulose).

O papel, usado como isolante nos transformadores, é proveniente da madeira e produzido usualmente pelo processo Kraft.

O principal constituinte deste papel é a celulose (cerca de 90%), à qual se encontra associada a hemicelulose^(a), cerca de 3% a 7% de lenhina (álcool aromático polimerizado) e ainda quantidades residuais de pentosanos. O valor inicial de DP da celulose é cerca de 1200 [2].

A secagem e condicionamento dos enrolamentos do transformador, operações que fazem parte do processo de fabrico deste equipamento, reduzem o DP da celulose, até um valor de cerca de 1000 a 900 [3] [4].

Para DP's superiores a 500, a resistência mecânica do papel é praticamente independente do valor de DP, mas à medida que o DP decresce, na gama de 500 a 200, a resistência mecânica é reduzida até cerca de 50% (e por vezes até 20%) do valor inicial.

(a) A hemicelulose é um carboidrato formado por uma unidade de açúcar de 5 átomos de carbono chamada D-xilose, ligada,

através duma ligação β , com algumas cadeias laterais de arabinose.

Para DP's abaixo de 200, o papel não apresenta qualquer resistência mecânica, tornando-se friável e desagregando-se em pequenos fragmentos, que originam as indesejáveis lamas, usualmente encontradas no óleo, em situações de degradação avançada do papel.

Uma vez que não há possibilidade de recolher amostras de papel dos enrolamentos do transformador, sem decuvagem destes, a concentração de compostos furânicos dissolvidos no óleo, (principalmente de 2FAL) determinada por Cromatografia Líquida de Alta Pressão e Alta Resolução (HPLC) (Norma CEI 61198) [5], é usada como o mais prático método indirecto de determinação do nível de degradação do papel.

A aplicação deste método, à avaliação do estado de degradação do papel, tem a vantagem de não interferir com o funcionamento normal do transformador, que aliás pode permanecer em serviço, durante a recolha da amostra de óleo para esta análise.

Pela importância de que se reveste este método (baseado na concentração de 2FAL), são aqui analisados os principais mecanismos de produção de 2FAL, por degradação da celulose e efectuadas algumas considerações sobre a aplicação da análise de 2FAL no óleo, ao diagnóstico do estado do isolamento sólido do transformador.

2 – MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DO PAPEL ISOLANTE – FORMAÇÃO DE 2 FAL

A celulose, é um polímero formado por longas cadeias de anéis de glucose, ligados por ligações glicosídicas.

Durante os vários processos de degradação do papel, as ligações glicosídicas são quebradas e os anéis de glucose abrem.

A glucose sofre assim degradação, com a produção de compostos furânicos, dos quais se destaca o furfuraldeído (2FAL), por ser o produto mais estável e solúvel no óleo, (ao contrário do que se passa por exemplo com a glucose, que é instável e possui uma muita baixa solubilidade no óleo) [6].

A baixas velocidades de aquecimento, ocorre preferencialmente a desidratação catalítica da celulose, enquanto que, a elevadas velocidades de aquecimento, há produção de levoglucosano. Este, por sua vez por decomposição térmica, origina a produção de compostos furânicos [7].

A presença de oxigénio faz diminuir a temperatura de decomposição da celulose, produzindo um efeito

catalítico, por acelerar os processos de radicais livres, na referida decomposição [7].

Quanto ao furfuraldeído, (2-furfuraldeído, furfural, ou 2FAL, como é habitualmente designado), **forma-se nas reacções de degradação da celulose, tanto por via da pirólise, como da hidrólise.**

É este o composto furânico cuja concentração no óleo é mais usada como indicador do estado de degradação do papel, devido ao facto de ser, dos 5 compostos furânicos, o que (no caso do papel Kraft) se produz em maior quantidade, para além de apresentar uma estabilidade térmica razoável e um coeficiente de partição óleo/papel que, relativamente aos restantes compostos, é muito superior por exemplo ao do 5-hidroxi-metil 2 furfural (5HMF)^(a) e ao do álcool furfurílico (2FOL) e só é ultrapassado pelo do acetilfurano (2ACF) e pelo do 5-metil 2-furfural (5MEF) [8]. Contudo, tanto o 2ACF como o 5MEF, por sua vez, têm a desvantagem de ser produzidos em quantidade muito inferior à do 2FAL.

2.1 – DEGRADAÇÃO DA GLUCOSE, POR PIRÓLISE

A produção de 2FAL, por pirólise da glucose, requer a perda de 3 moléculas de água e uma de formaldeído (ou alternativamente a esta, uma molécula de monóxido de carbono e outra de hidrogénio), [2].

Estudos de pirólise da glucose a 225 °C, mostraram que esta ocorre do seguinte modo: 80% da reacção ocorre com eliminação preferencial de C-6 e 20% com eliminação preferencial de C-1. Em ambos os casos, o C-2 é completamente retido.

As mesmas experiências [2] mostraram que, é na realidade formada mais água, do que a correspondente ao rendimento teórico (cerca de 10% do peso de glucose).

Para explicar este facto, foi proposto que esta degradação seria precedida por condensação (dimerização da glucose), que produziria um adicional de 5% de água.

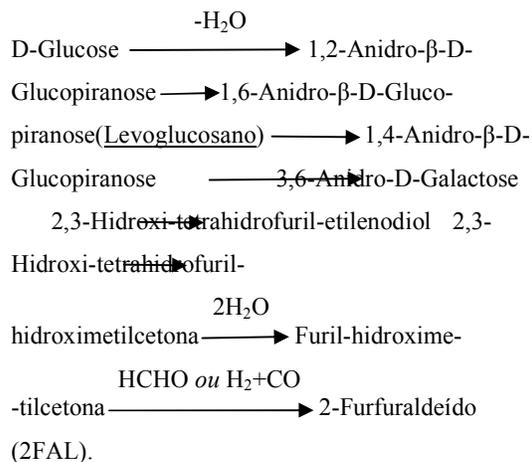
Outros compostos como os eno-dióis, éxidos e glicosonas, têm sido propostos como intermediários na formação do 2FAL, durante a pirólise e têm sido isolados dos pirolisatos de glucose e de celulose [2]. O mecanismo de degradação da celulose, pode ser resumido do seguinte modo [2]:

(a) A absorção preferencial dos produtos furânicos, no papel, relativamente ao óleo, aumenta com a polaridade do produto. O 5HMF é o mais polar dos 5 compostos furânicos, pelo que é o mais absorvido no papel [3]. Em relação ao 2FAL, a quantidade deste, dissolvido no óleo, é cerca de 5 vezes a quantidade de 2 FAL retido no papel [3], variando este factor com a temperatura. O primeiro estádio da degradação envolve a formação de uma molécula com uma ponte de epóxido (1-2-anidro-β-D-glucopirranose), por

eliminação de água, seguida por rearranjos internos, que dão origem à formação de uma mais estável ponte de oxigénio 1,6 (levo-glucosano).

Posteriores rearranjos internos, via uma molécula ponte de oxigénio 1,4 (1,4-anidro-β-D-glucopirranose), um aldeído, um enodiol substituído com grupos furânicos, produzem então uma cetona. A eliminação de duas moléculas de água e uma de formaldeído (ou, em alternativa a este último, uma molécula de hidrogénio e outra de monóxido de carbono) produz finalmente a molécula de 2-furfuraldeído (2FAL), [2]:

Esquemáticamente:



O mecanismo da decomposição térmica, assim como a composição dos produtos formados, são influenciados por muitos factores físicos e químicos, tais como: temperatura, tipo de atmosfera, textura e cristalinidade da celulose, assim como a presença nesta, de metais, ou outras impurezas [7].

Quanto aos restantes quatro compostos furânicos: o 5-metil-2-furfuraldeído, (5MEF), o 2acetilfurano (2ACF), o 5-hidroxi-metil-furfuraldeído (5HMF) e o álcool furfurílico (2FOL) são produzidos exclusivamente por oxidação [9].

A despolimerização oxidativa da celulose é catalisada por radicais hidroxilo (HO[•]), que são produzidos por decomposição do peróxido de hidrogénio (H₂O₂).

Por sua vez, o peróxido de hidrogénio pode, por exemplo, ser formado por reacção do oxigénio com água, catalisada por catiões de metais de transição (tais como Cu⁺/Cu²⁺, ou Fe²⁺/Fe³⁺).

De referir que, a produção de radicais hidroxilo (HO[•]) é inibida pela presença de ácidos e facilitada por acção de álcalis.

2.2 – DEGRADAÇÃO DA GLUCOSE POR HIDRÓLISE

A degradação da glucose, por hidrólise em solução ácida, é catalisada pelo próton (H⁺), proveniente de ácidos dissociados.

Os ácidos carboxílicos não dissociados não produzem qualquer despolimerização da celulose [9].

A água não participa no passo controlante da reacção, contudo afecta a concentração de hidrogenião (H⁺), ao provocar a dissociação dos ácidos carboxílicos, exercendo deste modo uma profunda influência no processo de despolimerização da celulose.

As reacções de hidrólise ácida de ligações internas, são seguidas por uma série de reacções de desidratação catalisadas por ácido, conduzindo à libertação de 3 moléculas de água, por cada unidade da glucose [9].

As anidroglucopiranoses são as espécies intermediárias da hidrólise.

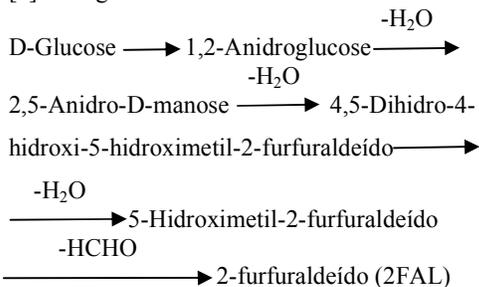
São inicialmente formadas por uma reacção de desidratação entre C1 e C5, seguida por rearranjo interno e posterior desidratação e finalmente eliminação de formaldeído, (HCHO).

Existem, no entanto, **dois possíveis mecanismos** para a **degradação por hidrólise**.

No primeiro mecanismo, (via epóxido) a formação de uma ponte C1-C2 e a cisão da ligação C1-oxigénio dá origem à produção de 1,2-anidroglucose.

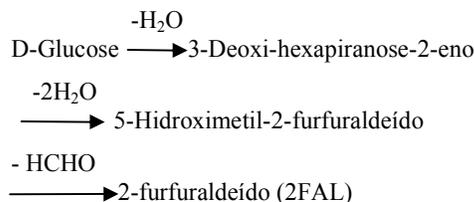
A reciclagem em C-2, com a eliminação de água, dá a 2,5-anidro-D-manose a qual por eliminação de 2 moléculas de água e uma de formaldeído (HCHO) produz o 2-furfuraldeído (2FAL).

Podemos esquematizar o **mecanismo (via epóxido)**, [2] do seguinte modo:



No segundo mecanismo (via enol) há uma desidratação interna, através das ligações C-2 para C-3, que produz uma hexapiranosse insaturada. A cisão da ligação glicosídica à unidade de monómero adjacente e a quebra de ligação oxigénio C-1, com a eliminação de água, é seguida por duas reacções de condensação, para formar o 5-hidroximetil-2-furfuraldeído e a consequente formação de 2-

furfuraldeído a partir daquele, por eliminação de formaldeído, [2] segundo o seguinte esquema:



3 – CINÉTICA DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DA CELULOSE. TEMPO DE VIDA ÚTIL

Representando o inverso do valor do grau de polimerização viscosimétrico médio da celulose, (1/DP) em função do tempo de envelhecimento desta, (t) determina-se a velocidade da reacção de degradação da celulose (k).

A energia de activação (E) pode ser então calculada, através da fórmula de Arrhenius, representando lnk em função de (1/T), onde T é a temperatura absoluta [10].

A velocidade da reacção de degradação da celulose é considerada proporcional, ao número de ligações da cadeia, não quebrada, [1].

$$\frac{1}{DP_t} - \frac{1}{DP_o} = kt \tag{1} \quad [2][1]$$

onde: $DP_t = DP$ no instante t

$$DP_o = DP_{\text{inicial}}$$

k = constante

t = tempo de vida da celulose

$$\ln k = Ae^{-\frac{E}{R(T + 273)}} \tag{2}$$

Fórmula de Arrhenius

e

T – temperatura em graus Celsius (°C)

R – constante dos gases perfeitos = 8,314 J/mole °K

E – energia de activação = 113 kJ/mole

A equação (1) (modelo cinético de 1ª ordem) traduz uma aproximação usada para a degradação de moléculas de polímeros lineares, que só é aplicável porque se considera o seguinte: [2]

- o polímero de celulose é monodisperso e os produtos da cisão são, eles próprios, moléculas de cadeia longa.

- a cadeia de polímero é linear e de elevado peso molecular.

- há um baixo grau de corte final da cadeia.

- não há perda de unidades de monómero, durante a cisão.

Substituindo o valor de k dado pela fórmula de Arrhenius, (2) em (1) e considerando:

$$DP_o = DP_{inicial} = 1000$$

e

$$DP_t = DP_{final} = 200$$

ter-se-á:

$$\text{Tempo de vida da celulose} = \frac{0,004}{A} e^{\frac{13600}{T+273}} \text{ horas (3) [1]}$$

Na fórmula (3), que permite calcular o tempo de vida da celulose e portanto o tempo de vida útil do próprio transformador, o valor do factor A depende das condições operatórias e dos materiais envolvidos, tendo por exemplo o valor de $1,07 \times 10^8$ [2] para o caso do papel Kraft seco, em óleo.

Os valores calculados para a energia de activação da reacção de degradação da celulose e publicados em vários artigos [8], [9], [10], variam largamente entre 30 kJ/mole e 130 kJ/mole.

No caso da reacção de degradação térmica, da celulose o valor da energia de activação é da ordem de 85 kJ/mole [1], enquanto que, o valor associado à reacção de degradação hidrolítica é da ordem de 120-130 kJ/mole [1].

Por exemplo, para o cartão seco (teor de humidade < 1%) foi calculada uma energia de activação de 86 kJ/mole, [10] com base na velocidade de variação de DP. Contudo, em condições experimentais idênticas, para o mesmo cartão, mas com 4% de humidade, a energia de activação reportada é sómente de 37 kJ/mole, [10], o que mostra o efeito acelerador da

humidade, nos fenómenos de degradação térmica da celulose, e consequentemente na degradação dos isolantes sólidos do transformador.

4- FACTORES CONDICIONANTES DA PRODUÇÃO DE COMPOSTOS FURÂNICOS

A quantidade de compostos furânicos presentes no óleo do transformador é fortemente dependente de vários factores, por exemplo: temperatura, (tipo de arrefecimento do transformador, perfil de carga do transformador, etc.) tipo de papel (Kraft ou "thermally up-graded", etc), tipo de óleo (inibido, ou não inibido), grau de envelhecimento do óleo (índice de acidez), razão entre as quantidades dos isolamentos sólido/liquido, (design do transformador), teor de humidade no óleo e no papel [6], teor de oxigénio, (que varia por exemplo com o tipo de conservador, que pode ter respiração livre, ou ser selado por uma membrana elástica, ou uma almofada de azoto).

Através de experiências laboratoriais, Hóhlein e colaboradores [10], mostraram, por exemplo, que 1 ppm de 2FAL no óleo, corresponde a um DP de 800, a 95 °C, ou a um DP de 900, a 85 °C, no caso do material celulósico se encontrar com um baixo teor de humidade ($\leq 1\%$).

No caso da celulose se encontrar húmida (teor de humidade cerca de 4%), 1 ppm de 2FAL corresponde a um DP de 600, a 95 °C e a um DP de 500, a 85 °C.

Isto de facto evidencia, a forte dependência que, a concentração de produtos furânicos no óleo possui da humidade e temperatura do óleo e da celulose, facto esse aliás confirmado, por nós, no laboratório de Materiais Isolantes.

Por exemplo, para 140 °C, o DP do papel Kraft com 6,5% de humidade era 551 e a concentração de 2FAL no óleo 2,5mg 2FAL/kg óleo, enquanto que, para papel Kraft idêntico, com humidade inferior a < 0,5% para a mesma temperatura de 140 °C, o DP do papel era 887 e a concentração de 2FAL no óleo era inferior a 0,2mg 2FAL/kg óleo, [11].

Uma vez que os produtos furânicos são hidrofílicos, há um acréscimo pronunciado da sua solubilidade no óleo, quando o teor de água no óleo aumenta, pelo que o teor de água no óleo, também influencia os coeficientes de partição dos compostos furânicos entre o óleo e o papel [10].

No caso em que o teor de humidade no papel é muito baixo ($\leq 1\%$), a humidade desempenha um papel insignificante e o mecanismo da reacção depende quase exclusivamente da temperatura.

Na presença de teores de humidade mais elevados, a determinação da velocidade da reacção é muito mais complexa. A energia de activação, nestas condições, não é tão dependente da temperatura. Este complexo

fenómeno, poderá explicar as diferentes energias de activação calculadas e apresentadas em diversas publicações.

Pode assim concluir-se que, o envelhecimento do isolamento sólido pode ocorrer a velocidades significativas, mesmo para temperaturas de serviço normais (não críticas), em transformadores húmidos.

5 – APLICAÇÃO DA ANÁLISE DE 2FAL, AO DIAGNÓSTICO DO ESTADO DE TRANSFORMADORES

Desde há muito, que se tem depositado grande esperança, no desenvolvimento duma relação, entre a concentração de 2FAL no óleo e o grau de polimerização do papel, universalmente aplicável a qualquer transformador, e que permitisse calcular, de forma simples, rápida e correcta, o grau de envelhecimento do papel, e o seu tempo de vida útil restante, e portanto o tempo de vida útil restante do transformador, através da determinação da concentração de 2FAL no óleo.

A equação seria do tipo:

$$\log_{10} [2FAL] = a \times DP + b \quad (5)$$

uma vez que se verifica a existência duma relação logarítmica, entre a concentração de 2FAL (ou qualquer um dos outros compostos furânicos) no óleo e o grau de polimerização do papel nele imerso. Embora existam diversos modelos (por exemplo o de Burton, o de Vuarchex, o de Chendong, o de De Pablo, etc.) [9] correspondentes a diferentes equações deste tipo, que relacionam a concentração de 2FAL no óleo, com o grau de polimerização do papel (DP), não foi ainda possível encontrar uma fórmula, de aplicação universal.

Isto porque, por exemplo, a **concentração de 2FAL realmente presente no óleo**, para cada um dos estados de envelhecimento do isolamento sólido, depende de vários parâmetros, nomeadamente:

1 - A velocidade de formação do 2FAL.

2 - A velocidade de degradação do 2FAL.

3 - O perfil de distribuição do 2FAL entre o óleo e o papel.

1 - A velocidade de formação, do 2FAL depende de múltiplos factores, desde o design do transformador (por exemplo tipo core, ou shell, razão papel/óleo) e materiais usados na construção dos transformadores (papel kraft/papel thermally upgraded, óleo inibido/não inibido, etc.) até ao respectivo historial (substituições de óleo, limpeza

dos enrolamentos etc) e condições de serviço (temperatura, associada a uma maior ou menor eficácia do sistema de arrefecimento e às condições de carga, que podem ser constantes, ou com variações cíclicas, teor de humidade, etc).

2 - A velocidade de degradação do 2FAL, depende, por sua vez essencialmente da temperatura [9] [12].

3 - O perfil de distribuição do 2FAL entre o papel e o óleo, o qual depende do coeficiente de partição daquele, entre o papel e o óleo.

Este coeficiente, por sua vez, depende fortemente dos teores de humidade no óleo e no papel, os quais variam também com o estado de degradação do óleo.

A humidade altera a concentração de 2FAL no óleo, por um lado através da aceleração que produz na degradação do papel, com conseqüente formação de 2FAL e por outro, através da variação que provoca nos coeficientes de partição do 2FAL, entre o óleo e o papel.

Por outro lado, para cada valor da concentração de 2FAL no óleo, não existe um único valor de DP, em todo o isolamento sólido, mas sim uma distribuição longitudinal de DP's entre a zona superior e inferior dos enrolamentos, e ainda uma distribuição radial e uma distribuição axial. Tais distribuições de valores de DP, dependem dos perfis de temperatura, de humidade e de oxigénio dissolvido, no interior do transformador.

Por exemplo, uma vez que a zona superior do enrolamento costuma apresentar uma temperatura superior, o valor de DP é mais baixo nessa zona.

Relativamente ainda aos enrolamentos, o papel mais próximo do condutor de cobre tem um valor de DP inferior, porque a temperatura nessa zona é mais alta. Também nos casos em que o óleo do transformador se encontra muito degradado, o valor de DP do papel da zona exterior do enrolamento, em contacto com o óleo, é inferior ao valor de DP do papel das camadas centrais do enrolamento, situadas entre o cobre e o óleo.

No que diz respeito ao teor de água, pode dizer-se genericamente que, quanto mais elevado o teor de água do papel, menor o valor de DP, o mesmo se passando com o teor de oxigénio.

Finalmente, não está ainda clarificada a influência, sobre a concentração de 2FAL, no óleo, provocada pela ocorrência de certos fenómenos de natureza eléctrica, tais como: descargas eléctricas e/ou descargas parciais, no interior do transformador [13].

De salientar que, um estudo estatístico efectuado pelo EIMV^(a), numa população de 5005

transformadores de 5 países europeus [14], revelou que:

- Com o aumento da **idade**, a % de transformadores com concentrações mais elevadas de 2FAL aumenta [14], caso nos transformadores envolvidos não tenha ocorrido qualquer substituição, ou tratamento de óleo.
- Em transformadores com **tensões mais elevadas**, a % de transformadores com concentrações mais baixas de 2FAL no óleo é superior à verificada em transformadores com **tensões inferiores**.
- Em transformadores com **potências mais elevadas**, a % de transformadores com concentrações mais baixas de 2FAL no óleo, é superior à encontrada em transformadores com **potências inferiores**.
- Em **óleos inibidos**, a produção de 2FAL é inferior à que ocorre em **óleos não inibidos**, nas mesmas condições experimentais.
- Para idênticas condições experimentais, a concentração de 2FAL no óleo é tanto mais elevada, quanto **maior a polaridade do óleo**.

De referir que, estas conclusões concordam na íntegra, com os estudos por nós efectuados na população de transformadores portuguesa [15], [16], embora seja de salientar que, em ambos os casos, não foi encontrada qualquer relação entre a tensão e a potência dos transformadores e a concentração de 2FAL dissolvido no óleo, ao contrário do que se verificou com a idade. [16]. De forma geral, podemos dizer que, a concentração de produtos furânicos no óleo fornece uma informação relevante, sobre o estado de envelhecimento médio do papel, enquanto os valores de DP são uma medida directa do estado de envelhecimento local (na porção de papel analisada).

(a) - EIMV-Elektroinstitut Milan Vidmar, da Eslovénia.

Tanto na população de transformadores de medição de corrente eslovena [14],^(b) como na população de transformadores de medição de corrente portuguesa [15],^(c) verificou-se ainda que:

- Em transformadores de medição de corrente, a percentagem de transformadores com muito baixa concentração de 2FAL ($\leq 0,05$ mg/kg_{óleo}) é muito mais elevada que em transformadores de potência. O facto das concentrações de 2FAL, em ambas as populações de transformadores de medição, estudadas, serem genericamente muito inferiores às concentrações de 2FAL medidas nos óleos das populações de transformadores de potência, deve resultar, não só da inferior temperatura de funcionamento dos transformadores de medição, em

relação aos transformadores de potência, mas também das diferenças de projecto e construção, destes dois tipos de transformadores.

Tais diferenças originam muito diferentes concentrações de oxigénio e de água, no interior dos transformadores. Por exemplo a existência de membrana elástica, que evita o contacto do óleo com o ar, em todos os transformadores de medição considerados neste estudo, contrasta com o facto de todos os transformadores de potência analisados serem transformadores com respiração livre, (óleo em contacto directo com o ar, normalmente através de um exsiccador de sílica-gel).

6 – PREVISÃO DO FIM DE VIDA DO TRANSFORMADOR

Uma vez que os mecanismos de degradação química da celulose são complexos e ainda não completamente compreendidos, nenhum dos múltiplos estudos realizados fornece um modelo de previsão, totalmente satisfatório, da vida útil do papel (e consequentemente da vida útil do transformador).

Por exemplo, enquanto autores como Karsai e colaboradores [17] determinaram que um aumento de 5,5 °C, reduz a metade a vida do transformador, Fabre e Pichon consideram 10 °C [4] e Montsinger 8 °C [18], o aumento da temperatura necessária à redução, para metade, do tempo de vida do transformador.

(b) Análise estatística duma população de 340 transformadores de medição.

(c) Análise estatística duma população de 186 transformadores de medição.

Há contudo acordo, em considerar o calor, o oxigénio e a humidade, como os três principais factores responsáveis pela degradação do papel, embora outros factores sejam também importantes, como o nível de degradação do óleo (principalmente a acidez deste), para além da presença de campos eléctricos e de outros fenómenos de natureza eléctrica, que podem ocorrer no interior do transformador.

Relativamente à influência do teor de água (humidade), e do teor de oxigénio, ambos são da máxima importância, visto que, por exemplo:

- Um teor de água de 4%, no papel, pode encurtar a vida operacional de um transformador de um factor de 40, (isto é em cerca de 97,5%), [9] enquanto que o efeito do oxigénio se traduz na

redução, a metade, da vida operacional do transformador, ou, por outras palavras a presença de oxigénio faz duplicar a velocidade de envelhecimento do papel. [9].

De referir também, o relativo desacordo que existe, nos critérios de fim de vida útil do papel.

O critério baseado no valor de DP, considera para o fim de vida útil do papel, valores de DP entre 100 e 200, embora não haja consenso sobre o valor específico a considerar.

Para além deste, outros critérios de fim de vida têm sido definidos, em termos da perda de alguma propriedade mecânica seleccionada, (do papel), como por exemplo a resistência mecânica deste. Neste caso, o fim de vida do papel corresponde normalmente a uma redução de 50% na resistência mecânica inicial do papel isolante [9]. Contudo, este critério começou a cair em desuso, em favor do critério baseado no grau de polimerização da celulose (DP), que é o mais usado, actualmente.

Para exemplificar, de forma esquemática e aproximada, a influência dos referidos parâmetros de envelhecimento, na redução do tempo de vida útil do transformador, na figura 1 representa-se, (no eixo das ordenadas), o grau de polimerização viscosimétrico médio do papel isolante (DP) dum transformador, em função do tempo de vida útil do transformador, considerando um valor inicial de DP do papel (DP_i) igual a 1000, para o transformador novo, no momento da 1ª entrada em serviço e um valor de DP do papel, no fim da sua vida útil (DP_f)=200, (valor este considerado frequentemente como um dos critérios de fim de vida útil do isolamento celulósico e conseqüentemente do transformador).

Nesta figura, é apresentada a previsão da variação do tempo de vida útil de um transformador, provocada por vários factores, nas seguintes condições:

Considerando que o transformador funcionando a 90 °C, tem por exemplo uma vida expectável de 50 anos (linha A), em condições ideais, a deterioração causada pela combinação de vários factores (calor, oxigénio, etc) em condições reais, resultará numa redução do tempo de vida para cerca de 35 anos (linha B). Finalmente, se a humidade no papel for elevada, (por exemplo na ordem de 2%), isto provocará ainda uma maior redução do tempo de vida útil do transformador (por exemplo para cerca de 15 anos - linha C).

— Envelhecimento ideal (A)
 — Envelhecimento real com papel seco (B)
 — Envelhecimento real com papel com 2% de humidade (C)

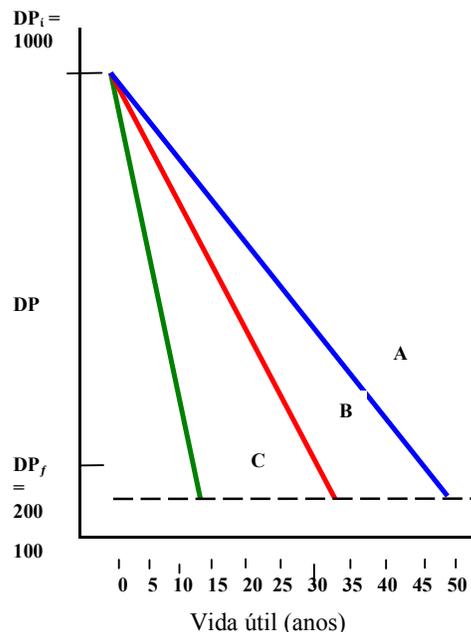


Fig. 1 – Vida expectável de um transformador em condições ideais (linha A), em condições reais de vida mas, com papel seco, (linha B) e em condições reais de vida, mas com papel húmido (humidade=2%) (linha C). Variação de DP do papel, ao longo do tempo de vida do transformador, nestas três situações, [19].

7 – CONCLUSÃO

Uma vez que o tempo de vida útil restante de um transformador depende do nível de degradação do isolamento sólido e não é prático para a realização da análise desta degradação, retirar amostras de papel de um transformador em serviço, torna-se importante a utilização de um método que, mesmo de forma indirecta, consiga dar informação sobre tal degradação, sem perturbar o funcionamento normal do transformador.

Tendo em conta que, a velocidade de formação do furfuraldeído (2FAL) aumenta com a temperatura, com uma energia de activação semelhante à da degradação de celulose [2], a medida da concentração de furfuraldeído dissolvido no óleo, pode assim ser usada para determinação do nível médio de degradação do papel isolante.

Contudo, a impossibilidade de determinar a vida residual de um transformador, exclusivamente através da determinação da concentração de 2FAL dissolvido no óleo, é essencialmente devida a:

- Por um lado, a grande variedade de tipos de transformadores, com diferentes “designs”, diferentes materiais de construção e funcionando com diferentes condições operatórias (diferentes teores de humidade e de oxigénio no óleo, diferentes perfis de temperaturas etc) e diferentes políticas de

manutenção, fazem com que um dado teor de furfuraldeído no óleo, possa corresponder a diferentes níveis de degradação do papel, consoante a localização deste, no interior do transformador e o tipo, design e materiais de construção do transformador.

- Por outro lado, uma vez que o furfuraldeído é produzido por degradação térmica e por degradação hidrolítica da celulose, no caso de transformadores com um teor elevado de humidade, a componente de furfuraldeído, produzido por degradação hidrolítica, é significativa, no furfuraldeído total dissolvido no óleo.

Apesar disto, a concentração de furfuraldeído, no óleo do transformador, continua ainda a ser, actualmente, o melhor método indirecto existente para caracterizar o estado de degradação do papel Kraft, de transformadores em serviço, (complementado aliás por outros métodos, como a análise dos gases dissolvidos no óleo, assim como os outros ensaios de óleo), podendo ser usado para efectuar a monitorização do estado de degradação destes equipamentos, ao longo do seu tempo de vida.

Finalmente, visto que este método possui a grande vantagem da sua aplicação não causar qualquer perturbação no funcionamento do transformador, justificar-se-á, uma mais profunda investigação, não só sobre o mecanismo das complexas reacções químicas, associadas à produção de furfuraldeído, por degradação do papel isolante, mas também sobre a distribuição mais provável de valores de DP, para cada valor de $DP_{\text{médio}}$, calculado a partir do valor de 2FAL, assim como sobre a correlação daquela degradação, com a ocorrência da consequente falha eléctrica, no transformador.

8 – REFERÊNCIAS

- [1] Emsley, A.M.; Stevens, G.C.- “A reassessment of the low temperature thermal degradation of cellulose” National Power, UK,- pg. 229-232.
- [2] Emsley, A.M. -“The Kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers” - Polymer Degradation and Stability, **44** (1994) pg. 343-349.
- [3] Pablo, A.-“New Guidelines for furans analysis as well as dissolved gas analysis in oil filled transformers - Part 1- Furans analysis” - CIGRÉ Session, Paris, 1996.
- [4] Fabre, J.; Pichon, A. - “Deteriorating processes and products of paper in oil. Application to transformers” - CIGRÉ Paper 137, 1960.
- [5] Norma CEI 61198 -“Mineral insulating oils – Methods for the determination of 2-furfural and related compounds” – 1stedition, 1993-09.
- [6] Myers, D.P.; Sans, J.R.; Myers S.D. – “Field studies of furan formation in transformer fluids as an indicator of damage to paper insulation” – Doble Insulating Fluids, 1992, pg. 10-6.1.
- [7] Soares, S; Camino, G.; Levehik, S. – “Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper” – Polymer Degradation and Stability, **49**, (1995), pg. 275 – 283.
- [8] Allan, D.M.; Jones, C.F. – “Thermal-oxidative stability and oil-paper partition coefficients of selected model furan compounds at practical temperatures” – 9th International Symposium on high voltage engineering”, August 28 – September 1, Graz, (1995) pg. 1004-1.
- [9] Lundgaard, L. E.; Hansen, W; Linhjell, D.; Painter, T.J. – “Aging of oil-impregnated paper in power transformers” - IEEE Transactions on Power Delivery, Vol 19, n° 1, Jan. 2004, pg. 230-239.
- [10] Hóhlein, I; Kachler, A.J. – “Progress in transformer ageing research. Impact of moisture on DP of solid insulation and furan development in oil at transformer service temperatures” – CIGRÉ Paper D1 309, 2004.
- [11] Martins, M.A.G. – “Monitorização da degradação térmica do papel isolante usado em transformadores. Papel Thermally upgraded versus Papel Kraft” – 2007 (em publicação).
- [12] Martins, M.A.G.; Peixoto, A.M. – “Estudo da degradação, com a temperatura, dos produtos furânicos dissolvidos no óleo”. LABELC, Departamento de Materiais Isolantes, Documento interno, 2005.
- [13] Mulej, M.; Varl, A.; Koncän-Gradnik, M. - “Up-to-date experience on furans for transformer diagnostics”. - EIMV, Eslovénia, – Documento interno, 2004.
- [14] Koncan-Gradnik, M - “Statistical analysis of the results of analysis of transformer oils in operation” – EIMV- A study of influences on the relationships between furans dissolved in oil and ageing of paper insulation of transformers – EIMV, Eslovénia, – Documento interno, 2004.

[15] Martins, M.A.; Botelho, A. – “Variação da concentração de 2FAL com a idade, na população de transformadores portuguesa”. LABELEC, Departamento de Materiais Isolantes, Documento interno, 2004.

[16] Martins, M.A.; Botelho, A. – “Correlação entre a acidez do óleo e a concentração de 2FAL, para a população de transformadores portuguesa”. LABELEC, Departamento de Materiais Isolantes, Documento interno, 2004.

[17] Karsai, K.; Kerényi, D.; Kiss, L. – “Large power transformers” - Studies in Elec. Electron. Eng., **25**, 1987.

[18] Montsinger, V. M. – “Loading transformers by temperature” - AIEE Trans. Jan, 1930, pg. 776.

[19] Pahlavanpour, B.; Linaker, R.; Povazan, E. – “Extension of life span of power transformer by on-site improvement of insulating oils” – pg. 260-263.