

Kevin Marques Pereira

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica



Metanol e etanol como marcadores de degradação do papel isolante de transformadores – Estudos de envelhecimento acelerado à escala laboratorial

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Eng^a Anabela Marques Peixoto, Gestora de Área do TE-MI, EDP Labelec

Co-Orientador: Prof. Mário Fernando Eusébio, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Rui Manuel Freitas Oliveira, Professor Associado com Agregação, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Prof. Sónia Alexandra Correia Carabineiro, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Vogal: Eng^a Anabela Marques Peixoto, Gestora de Área do TE-MI, EDP Labelec

Kevin Marques Pereira

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Metanol e etanol como marcadores de degradação
do papel isolante de transformadores – Estudos
de envelhecimento acelerado à escala laboratorial**

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e
Bioquímica

Orientador: Eng^a Anabela Marques Peixoto, Gestora de Área do
TE-MI, EDP Labelec

Co-Orientador: Prof. Mário Fernando Eusébio, Professor Auxiliar,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade
Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Rui Manuel Freitas Oliveira, Professor Associado com Agregação,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Arguente: Prof. Sónia Alexandra Correia Carabineiro, Professor Auxiliar,
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

Vogal: Eng^a Anabela Marques Peixoto, Gestora de Área do TE-MI, EDP Labelec

Metanol e etanol como marcadores de degradação do papel isolante de transformadores – Estudos de envelhecimento acelerado à escala laboratorial

Copyright © Kevin Marques Pereira, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao Grupo EDP, particularmente à Labelec, por me terem disponibilizado esta oportunidade para realizar este estágio na empresa.

Gostaria de agradecer à Eng.^a Anabela Peixoto, minha orientadora e Gestora de Área do departamento de Testes e Ensaios – Materiais Isolantes, pela transmissão de conhecimento e apoio prestado no decorrer do trabalho desenvolvido. Apesar de estar em estágios finais da minha aprendizagem, tratou-me no decorrer do estágio como um colaborador e um engenheiro recém-formado, confiando no meu trabalho e exigindo que desse o meu melhor quando sabia que ainda tinha espaço para melhoria.

Seguidamente gostaria de agradecer ao Professor Mário Eusébio, por toda a disponibilidade em esclarecer todas as minhas dúvidas, independentemente do grau de dificuldade das mesmas ou do número de vezes que lhes colocava. Gostaria de agradecer por toda a ajuda que o professor me deu no decorrer do meu percurso académico, em especial nos semestres imediatamente antes da tese e no semestre da tese.

Gostaria de agradecer aos meus pais e irmão por terem dado sempre o seu apoio incondicional à distância da melhor forma que conseguiram. Sempre acreditaram que conseguia dar o meu melhor, mesmo em alturas onde eu próprio não acreditava.

Gostaria de agradecer a todos os meus amigos, pois acompanharam-me nesta jornada académica de cinco anos, nos bons momentos e nos momentos não tão bons, sempre com boa disposição e interajuda. Gostaria de agradecer particularmente à Claudia, pois ao longo do meu percurso académico sempre me estimulou a dar mais de mim e a realizar o meu caminho da melhor forma que conseguia.

Finalmente, gostaria de agradecer a toda a equipa do laboratório de Materiais Isolantes, pois sempre me ajudaram na realização do meu trabalho, mesmo não sabendo que o estavam a fazer. Apesar de ser uma equipa pequena, nunca me senti como alguém de fora, desde os momentos de trabalho no laboratório aos momentos de companheirismo nas pausas de café.

Resumo

O objetivo principal deste trabalho é a monitorização de transformadores elétricos, componente essencial em qualquer rede elétrica. Um dos modos mais expeditos é através da análise ao seu óleo isolante, que para além de dar informação sobre o estado físico-químico e dielétrico do óleo, dá indiretamente informação sobre o próprio transformador. Os marcadores mais recentes quantificados no óleo são o metanol e o etanol que dão informação sobre o estado de vida do papel, o isolamento sólido.

Foi efetuada a validação do método utilizado para quantificar o metanol e o etanol, através de cromatografia gasosa por *headspace* (GC/MS-HS). Esta teve como referência o relatório técnico da Comissão Eletrotécnica Internacional (CEI). Os resultados obtidos estão de acordo com o documento referido, apresentando um limite de quantificação de 20 ppb.

Posteriormente, foram efetuados ensaios de envelhecimento acelerado ao sistema óleo/cobre/papel, em diferentes condições de temperatura e humidade inicial do papel. Foi estudada a presença de marcadores no óleo resultantes da degradação do sistema isolante como o 2-FAL, metanol e etanol. Estes ensaios revelaram uma dependência da degradação do papel com a temperatura, como é evidenciado pela acumulação de 250 ppb de metanol no ensaio realizado a 80°C, e 800 ppb a 105°C.

Foram aplicados modelos cinéticos, tendo-se concluído que a degradação do papel segue uma cinética de pseudo-ordem zero nos instantes iniciais e de ordem superior em estágios avançados de degradação ($E_a = 73.43$ kJ/mol). A cinética de formação de metanol é de ordem zero em instantes iniciais, transitando para ordem superior como o caso da degradação do papel ($E_a = 80.53$ kJ/mol).

Paralelamente foi realizado um estudo complementar com substituição total do óleo, simulando manutenções aplicadas a transformadores em funcionamento. Este estudo permitiu concluir que uma substituição de óleo pode reduzir a degradação do papel em cerca de 25%.

Uma análise estatística aos dados históricos da empresa permitiu concluir que há uma relação entre a formação de 2-FAL e de metanol e a idade do transformador.

Palavras-chave: transformadores elétricos; metanol e etanol; validação de métodos analíticos; envelhecimento acelerado; cinética; estatística.

Abstract

The main goal of this work is the monitorization of electrical transformers, an essential component in any electrical grid. One of the most expedited ways resides in the analysis of its insulating oil, which beyond informing us of its physicochemical and dielectric condition, can also indirectly inform of the overall state of the transformer itself. The most recent markers quantified in oil are methanol and ethanol, which inform us of the insulating papers' useful life, also known as the solid insulation.

The method used to quantify methanol and ethanol was subjected to validation, using headspace gas chromatography (GC/MS-HS). The validation followed an International Electrotechnical Commission Draft Technical Report (IEC). The obtained results are in accordance with the aforementioned document, ultimately presenting a quantification limit of 20 ppb.

Later, experiments were conducted regarding the accelerated aging in an oil/paper/copper system, at different temperatures and initial moisture content in paper. The presence of different markers in oil that result from the degradation of the insulating system, such as 2-FAL, methanol and ethanol, were studied. These experiments revealed a dependency between the degradation of paper and temperature, as evidenced by the accumulation of 250 ppb of methanol in oil at the temperature of 80°C, and 800 ppb at 105°C.

Kinetic models were applied to the data, and it was concluded that the paper degradation follows pseudo-zero order kinetics in initial instances, transitioning to a superior order as the degradation advances ($E_a = 73.43$ kJ/mol). The kinetics of methanol formation are of zero order kinetics during initial instances, transitioning to a superior order as the degradation of paper ($E_a = 80.53$ kJ/mol).

In parallel, a complementary study was conducted with total substitution of oil, simulating maintenance applied to working transformers. This study allowed to conclude that a single oil substitution can reduce paper degradation by up to 25%.

A statistical analysis of historical data of the company allowed the conclusion that a relation exists between the formation of 2-FAL and methanol, and the transformer's age.

Key words: electrical transformers; methanol and ethanol; analytical methods' validation; accelerated ageing; kinetics; statistics.

Índice

| | |
|------------------------------------------------------------------|--------|
| Resumo | I |
| Abstract | III |
| Índice..... | V |
| Índice de figuras..... | IX |
| Índice de tabelas | XIX |
| Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos..... | XXI |
| 1. Enquadramento e objetivos | - 1 - |
| 1.1. Enquadramento..... | - 1 - |
| 1.2. Objetivos | - 1 - |
| 2. Revisão da literatura | - 3 - |
| 2.1. Transformadores elétricos | - 3 - |
| 2.2. Papel isolante..... | - 6 - |
| 2.3. Teor de água..... | - 8 - |
| 2.4. Acidez..... | - 9 - |
| 2.5. Análise dos gases dissolvidos | - 11 - |
| 2.6. Compostos furânicos | - 14 - |
| 2.7. Metanol e etanol..... | - 19 - |
| 2.8. Cinética de degradação do papel e formação de metanol | - 22 - |
| 3. Materiais e métodos..... | - 25 - |
| 3.1. Estudo estatístico dos dados da empresa | - 25 - |
| 3.1.1. Critérios de processamento dos dados | - 25 - |
| 3.1.2. Transformação dos dados para estudo do 2-FAL | - 25 - |
| 3.2. Validação do método | - 26 - |
| 3.2.1. Calibração | - 26 - |
| 3.2.2. Linearidade..... | - 27 - |
| 3.2.3. Limite de Detecção | - 28 - |
| 3.2.4. Limite de Quantificação..... | - 29 - |
| 3.2.5. Repetibilidade do método | - 29 - |
| 3.2.6. Precisão Intermédia | - 30 - |

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------|--------|
| 3.2.7. | Ensaio de Recuperação | - 30 - |
| 3.3. | Envelhecimento acelerado | - 31 - |
| 3.3.1. | Preparação dos ensaios | - 31 - |
| 3.3.2. | Realização dos ensaios | - 31 - |
| 3.3.3. | Análises analíticas..... | - 32 - |
| 3.3.3.1. | Teor de água | - 32 - |
| 3.3.3.2. | Acidez..... | - 32 - |
| 3.3.3.3. | Análise de gases dissolvidos | - 32 - |
| 3.3.3.4. | Compostos furânicos | - 32 - |
| 3.3.3.5. | Grau de polimerização do papel | - 33 - |
| 3.3.3.6. | Metanol e etanol..... | - 33 - |
| 3.3.4. | Estudo da degradação dos compostos furânicos | - 33 - |
| 4. | Discussão de resultados | - 35 - |
| 4.1. | Estudo estatístico da base de dados da Labeltec | - 35 - |
| 4.1.1. | Correlações entre variáveis consideradas | - 35 - |
| 4.1.2. | Análise dos Componentes Principais..... | - 37 - |
| 4.1.3. | Evolução do 2-FAL..... | - 39 - |
| 4.2. | Validação do método de quantificação de metanol e etanol | - 43 - |
| 4.2.1. | Sensibilidade e especificidade do método..... | - 43 - |
| 4.2.2. | Quantificação | - 44 - |
| 4.2.2.1. | Calibração | - 44 - |
| 4.2.2.2. | Linearidade..... | - 51 - |
| 4.2.2.3. | Limite de Detecção | - 52 - |
| 4.2.2.4. | Limite de Quantificação..... | - 53 - |
| 4.2.3. | Precisão | - 54 - |
| 4.2.3.1. | Repetibilidade do método | - 54 - |
| 4.2.3.2. | Precisão Intermédia | - 57 - |
| 4.2.4. | Exatidão | - 59 - |
| 4.2.4.1. | Ensaio de Recuperação..... | - 59 - |
| 4.2.5. | Estabilidade do armazenamento..... | - 60 - |
| 4.2.5.1. | Estabilidade das condições de armazenamento das amostras..... | - 60 - |

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.3. | Envelhecimento acelerado do papel isolante | - 62 - |
| 4.3.1. | Apresentação e discussão de resultados obtidos..... | - 62 - |
| 4.3.1.1. | Teor de água | - 63 - |
| 4.3.1.2. | Acidez..... | - 67 - |
| 4.3.1.3. | Análise dos gases dissolvidos | - 71 - |
| 4.3.1.4. | Compostos furânicos | - 76 - |
| 4.3.1.5. | Metanol e etanol..... | - 80 - |
| 4.3.1.6. | DPv do papel isolante | - 87 - |
| 4.3.2. | Estudo cinético do envelhecimento acelerado do papel isolante | - 90 - |
| 4.3.2.1. | Estudo cinético da influência da temperatura | - 90 - |
| 4.3.2.2. | Estudo cinético da influência da humidade inicial..... | - 95 - |
| 4.4. | Envelhecimento acelerado do papel isolante com substituição de óleo | - 100 - |
| 4.4.1. | Teor de água | - 100 - |
| 4.4.2. | Acidez..... | - 102 - |
| 4.4.3. | Análise dos gases dissolvidos | - 103 - |
| 4.4.4. | Compostos furânicos | - 105 - |
| 4.4.5. | Metanol e etanol..... | - 107 - |
| 4.4.6. | DPv do papel isolante | - 110 - |
| 5. | Conclusão e trabalho futuro | - 113 - |
| | Referências Bibliográficas..... | - 115 - |
| | Anexos | - 121 - |

Índice de figuras

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figura 2.1- Esquema representativo de uma construção do tipo <i>core form</i> . As bobinas podem ter ou não o mesmo número de enrolamentos de cobre. | 4 - |
| Figura 2.2- Esquema representativo de uma construção do tipo <i>shell form</i> | 5 - |
| Figura 2.3- Efeito na degradação do papel de cada ácido proveniente da degradação de isolante em transformadores, à temperatura de 130°C. | 10 - |
| Figura 2.4- Mecanismos de formação do 2-FAL, via pirólise e via hidrólise. Existem dois mecanismos de hidrólise, que são via epóxido (Caminho A, com perda de duas moléculas de água e uma de formaldeído) ou via enol (Caminho B, com perda de 3 moléculas de água e 1 de formaldeído). Pelo mecanismo de pirólise da glucose existe um caminho possível, com formação intermédia de levoglucosano e perda de 3 moléculas de água e 1 de formaldeído. | 16 - |
| Figura 4.1- Mapa de cores da matriz de correlações entre marcadores da degradação do papel isolante e características de construção dos transformadores. | 36 - |
| Figura 4.2- Valores próprios do PCA para cada um dos 7 componentes principais. | 37 - |
| Figura 4.3- Vetores próprios das variáveis dos primeiros dois componentes principais, relativamente à contribuição para a concentração de 2-FAL. Legenda: 1- Teor Água, 2- Acidez, 3- CO ₂ , 4- CO, 5- Peso Óleo, 6- Potência, 7- Tensão. | 38 - |
| Figura 4.4- Variação da concentração de 2-FAL com a idade do transformador. | 40 - |
| Figura 4.5- Historial de concentração de 2-FAL do transformador A. | 40 - |
| Figura 4.6- Ciclos de vida de óleo isolante do transformador A. A) Segundo ciclo, antes da manutenção simulada. B) Terceiro ciclo, depois da manutenção simulada. | 41 - |
| Figura 4.7- Historial de concentração de 2-FAL do transformador B. | 41 - |
| Figura 4.8- Ciclos de vida de óleo isolante do transformador B. A) Segundo ciclo, antes da manutenção simulada. B) Terceiro ciclo, depois da manutenção simulada. | 42 - |
| Figura 4.9- Cromatograma obtido pelo equipamento, com picos de metanol e etanol. | 43 - |
| Figura 4.10- Cromatograma obtido pelo equipamento, com pico do padrão interno, etanol deuterado ou etanol d-6. | 43 - |
| Figura 4.11- Retas de calibração de concentrações baixas de metanol. | 45 - |
| Figura 4.12- Distribuição dos resíduos da reta de calibração de concentrações baixas de metanol. | 46 - |
| Figura 4.13- Retas de calibração de concentrações altas de metanol. | 47 - |
| Figura 4.14- Distribuição dos resíduos da reta de calibração de concentrações altas de metanol. | 47 - |
| Figura 4.15- Retas de calibração de concentrações baixas de etanol. | 48 - |
| Figura 4.16- Distribuição dos resíduos da reta de calibração de concentrações baixas de etanol. | 49 - |
| Figura 4.17- Retas de calibração de concentrações altas de etanol. | 50 - |
| Figura 4.18- Distribuição dos resíduos da reta de calibração de concentrações altas de etanol. | 50 - |
| Figura 4.19- Resultados obtidos para o teor de água no óleo a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 12%. | 63 - |

Figura 4.20- Resultados obtidos do teor de água no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste método é de 12%. - 64 -

Figura 4.21- Resultados obtidos para o teor de água no óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 12%. - 65 -

Figura 4.22- Teor de água no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 12%. - 65 -

Figura 4.23- Resultados obtidos para o teor de água no óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 12%. - 66 -

Figura 4.24- Teor de água no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 12%. - 66 -

Figura 4.25- Resultados obtidos para acidez do óleo a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 23%. - 67 -

Figura 4.26- Resultados obtidos da acidez do óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste método é de 23%. - 68 -

Figura 4.27- Resultados obtidos para a acidez do óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 23%. - 69 -

Figura 4.28- Acidez do óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 23%. - 69 -

Figura 4.29- Resultados obtidos para a acidez do óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 23%. - 70 -

Figura 4.30- Acidez do óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 23%. - 70 -

Figura 4.31- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 17%. - 71 -

Figura 4.32- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 6%. - 71 -

Figura 4.33- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 16%. - 72 -

Figura 4.34- Resultados obtidos para a razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no óleo a diferentes temperaturas. - 72 -

Figura 4.35- Resultados obtidos da razão CO₂/CO do óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; | |
| d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento | |
| acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. | - 73 - |
| Figura 4.36- Resultados obtidos para a razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no | |
| óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. | - 74 - |
| Figura 4.37- Razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no óleo nos ensaios a 120°C. | |
| a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. | - 74 - |
| Figura 4.38- Resultados obtidos para a razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no | |
| óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. | - 75 - |
| Figura 4.39- Razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no óleo nos ensaios a 140°C. | |
| a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. | - 75 - |
| Figura 4.40- Resultados obtidos para a concentração de 2-FAL no óleo a diferentes temperaturas. A | |
| incerteza deste método é de 8%. | - 76 - |
| Figura 4.41- Resultados obtidos da concentração de 2-FAL no óleo. a) Envelhecimento acelerado a | |
| 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de | |
| água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do | |
| papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) | |
| Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste | |
| método é de 8%. | - 77 - |
| Figura 4.42- Resultados obtidos para a concentração de 2-FAL no óleo nos ensaios a 120°C, com | |
| diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 8%. | - 78 - |
| Figura 4.43- Concentração de 2-FAL no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de | |
| 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 8%. | - 78 - |
| Figura 0.48- Resultados obtidos para a concentração de 2-FAL no óleo à temperatura considerada de | |
| 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 8%. | - 79 - |
| Figura 4.45- Concentração de 2-FAL no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de | |
| 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 8%. | - 79 - |
| Figura 4.46- Resultados obtidos para a concentração de metanol no óleo a diferentes temperaturas. | |
| A incerteza deste método é de 10%. | - 80 - |
| Figura 4.47- Resultados obtidos da concentração de metanol no óleo. a) Envelhecimento acelerado a | |
| 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de | |
| água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do | |
| papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) | |
| Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste | |
| método é de 10%. | - 81 - |
| Figura 4.48- Resultados obtidos para a concentração de etanol no óleo a diferentes temperaturas. A | |
| incerteza deste método é de 20%. | - 82 - |
| Figura 4.49- Resultados obtidos da concentração de etanol no óleo. a) Envelhecimento acelerado a | |
| 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de | |
| água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do | |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste método é de 20%. | - 83 - |
| Figura 4.50- Resultados obtidos para a concentração de metanol no óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 10%. | - 84 - |
| Figura 4.51- Resultados obtidos para a concentração de etanol no óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 20%. | - 84 - |
| Figura 4.52- Concentração de metanol no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 10%. | - 85 - |
| Figura 4.53- Concentração de etanol no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 20%. | - 85 - |
| Figura 4.54- Resultados obtidos para a concentração de metanol no óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 10%. | - 86 - |
| Figura 4.55- Resultados obtidos para a concentração de etanol no óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 20%. | - 86 - |
| Figura 4.56- Concentração de metanol no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 10%. | - 87 - |
| Figura 4.57- Concentração de etanol no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 20%. | - 87 - |
| Figura 4.58- Resultados obtidos para o grau de polimerização do papel a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 7%. | - 88 - |
| Figura 4.59- Resultados obtidos para o grau de polimerização do papel nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 7%. | - 89 - |
| Figura 4.60- Resultados obtidos para o grau de polimerização do papel nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 7%. | - 89 - |
| Figura 4.61- Aplicação do modelo de Ekenstam às séries de resultados de DPv das diferentes temperaturas. | - 90 - |
| Figura 4.62- Comparação de constantes cinéticas obtidas experimentalmente com valores obtidos pela literatura. | - 91 - |
| Figura 4.63- Representação gráfica das equações de Arrhenius para a degradação do papel isolante das séries consideradas. | - 92 - |
| Figura 4.64- Pontos iniciais das diferentes temperaturas que seguem uma cinética de pseudo-ordem zero. | - 93 - |
| Figura 4.65- Comparação de constantes cinéticas obtidas experimentalmente com valores obtidos pela literatura. | - 94 - |
| Figura 4.66- Representação gráfica das equações de Arrhenius para a degradação do papel isolante das séries consideradas. | - 94 - |
| Figura 4.67- Aplicação do modelo de Ekenstam às séries de resultados de DPv a 120°C com diferentes teores de água iniciais. | - 95 - |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Figura 4.68- Comparação de constantes cinéticas obtidas experimentalmente com valores obtidos pela literatura. | - 96 - |
| Figura 4.69- Representação gráfica das equações de Arrhenius para a degradação do papel isolante das séries consideradas. | - 97 - |
| Figura 4.70- Pontos iniciais dos diferentes teores de água que seguem uma cinética de pseudo-ordem zero. | - 98 - |
| Figura 4.71- Comparação de constantes cinéticas obtidas experimentalmente com valores obtidos pela literatura. | - 98 - |
| Figura 4.72- Representação gráfica das equações de Arrhenius para a degradação do papel isolante das séries consideradas. | - 99 - |
| Figura 4.73- Resultados obtidos do teor de água no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado..... | - 101 - |
| Figura 4.74- Resultados obtidos da acidez do óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 23%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado..... | - 102 - |
| Figura 4.75- Resultados obtidos da razão CO ₂ /CO do óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 104 - |
| Figura 4.76- Resultados obtidos da concentração de 2-FAL no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 8%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 105 - |
| Figura 4.77- Gráfico do estudo da degradação dos compostos furânicos. Estudo realizado a 120°C, com teor de água inicial do óleo de 3.9 µL _{água} /L _{óleo} | - 107 - |

Figura 4.78- Resultados obtidos da concentração de metanol no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 10%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado - 108 -

Figura 4.79- Resultados obtidos da concentração de metanol no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 20%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 110 -

Figura 4.80- Resultados obtidos de DPv do papel. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 7%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 111 -

Figura 4.81- Papel isolante sujeito a substituição de óleo e papel isolante envelhecido normalmente. a) Camada exterior do papel isolante de ampolas envelhecidas normalmente, à esquerda, e ampolas sujeitas a substituição, à direita. b) Camada interior do papel isolante de ampolas envelhecidas normalmente, à esquerda, e ampolas sujeitas a substituição, à direita. - 112 -

Figura A.1- Material utilizado nos ensaios de envelhecimento acelerado. A) Placa polida de cobre. B) Papel Motra. C) Óleo seco. - 122 -

Figura A.2- Material e montagem de ampolas utilizadas nos ensaios de envelhecimento acelerado. A) Ampola de vidro. B) Ampola “branco”, com óleo e cobre. C) Ampola envelhecida normalmente, com óleo, papel e cobre. - 122 -

Figura A.3- Ampolas preparadas do ensaio de envelhecimento acelerado à temperatura de 80°C. - 123 -

Figura A.4- Revolving table (Protótipo da SeaMarconi) para preparação de *vials* de óleo para serem lidos no GC/MS-HS. A) Vista frontal. B) Vista de topo. - 123 -

Figura B.1- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 124 -

Figura B.2- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 124 -

Figura B.3- Concentração de N₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 124 -

Figura B.4- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 125 -

Figura B.5- Concentração de CO₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 125 -

Figura B.6- Concentração de CO no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 125 -

Figura B.7- Concentração de C₂H₆ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 126 -

Figura B.8- Concentração de C₂H₄ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 126 -

Figura B.9- Concentração de C₂H₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 126 -

Figura B.10- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 127 -

Figura B.11- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 127 -

Figura B.12- Concentração de N₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 127 -

Figura B.13- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 128 -

Figura B.14- Concentração de CO₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 128 -

Figura B.15- Concentração de CO no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 128 -

Figura B.16- Concentração de C_2H_6 no óleo no ensaio a $105^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 129 -

Figura B.17- Concentração de C_2H_4 no óleo no ensaio a $105^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 129 -

Figura B.18- Concentração de C_2H_2 no óleo no ensaio a $105^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 129 -

Figura B.19- Concentração de H_2 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 130 -

Figura B.20- Concentração de O_2 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 130 -

Figura B.21- Concentração de N_2 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 130 -

Figura B.22- Concentração de CH_4 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 131 -

Figura B.23- Concentração de CO_2 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 131 -

Figura B.24- Concentração de CO no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 131 -

Figura B.25- Concentração de C_2H_6 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 132 -

Figura B.26- Concentração de C_2H_4 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 132 -

Figura B.27- Concentração de C_2H_2 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 132 -

Figura B.28- Concentração de H_2 no óleo no ensaio a $120^\circ C$, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. - 133 -

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Figura B.29- Concentração de O ₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 133 - |
| Figura B.30- Concentração de N ₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 133 - |
| Figura B.31- Concentração de CH ₄ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 134 - |
| Figura B.32- Concentração de CO ₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 134 - |
| Figura B.33- Concentração de CO no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 134 - |
| Figura B.34- Concentração de C ₂ H ₆ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 135 - |
| Figura B.35- Concentração de C ₂ H ₄ no óleo no ensaio de envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 135 - |
| Figura B.36- Concentração de C ₂ H ₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 135 - |
| Figura B.37- Concentração de H ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 136 - |
| Figura B.38- Concentração de O ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 136 - |
| Figura B.39- Concentração de N ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 136 - |
| Figura B.40- Concentração de CH ₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 137 - |
| Figura B.41- Concentração de CO ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 137 - |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Figura B.42- Concentração de CO no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 137 - |
| Figura B.43- Concentração de C ₂ H ₆ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 138 - |
| Figura B.44- Concentração de C ₂ H ₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 138 - |
| Figura B.45- Concentração de C ₂ H ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 138 - |
| Figura B.46- Concentração de H ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 139 - |
| Figura B.47- Concentração de O ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 139 - |
| Figura B.48- Concentração de N ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 139 - |
| Figura B.49- Concentração de CH ₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 140 - |
| Figura B.50- Concentração de CO ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 140 - |
| Figura B.51- Concentração de CO no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 140 - |
| Figura B.52- Concentração de C ₂ H ₆ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 141 - |
| Figura B.53- Concentração de C ₂ H ₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 141 - |
| Figura B.54- Concentração de C ₂ H ₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado. | - 141 - |

Índice de tabelas

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Tabela 2.1- Correlações entre 2-FAL e DPv do papel referentes à construção de transformadores. * - A diferença entre construções para o modelo foi o valor da razão peso de óleo/peso de papel: 8 para o tipo <i>core</i> e 4 para o tipo <i>shell</i> | - 5 - |
| Tabela 2.2- Classificação do estado do papel isolante, segundo a norma IEC 60450. | - 7 - |
| Tabela 2.3- Informação utilizada nos ensaios efetuados por Lundgaard acerca dos ácidos resultantes da degradação do papel – fórmico, acético e levulínico, e da degradação do óleo – esteárico e nafténico. | - 10 - |
| Tabela 2.4- Espécies gasosas formadas pela ocorrência de diferentes defeitos. * - Concentração vestigial. | - 12 - |
| Tabela 2.5- Intervalos de concentração das espécies gasosas associadas ao estado de funcionamento do transformador, indo de funcionamento normal (Condição 1) até um estado onde o transformador está perante falha iminente (Condição 4). | - 12 - |
| Tabela 2.6- Intervalos de concentração de espécies gasosas, definidos de forma a que 90% dos transformadores operem normalmente. | - 13 - |
| Tabela 2.7- Correlações encontradas entre a concentração de 2-FAL e o valor de DPv do papel. | - 17 - |
| Tabela 2.8- Correlações encontradas entre a concentração de 2-FAL e o valor de DPv do papel, segundo a teoria de cisões da cadeia de celulose de DePablo. | - 17 - |
| Tabela 2.9- Composições de papel isolante Kraft e TUK utilizado em transformadores. | - 18 - |
| Tabela 2.10- Comparação dos parâmetros de sistemas de quantificação de metanol e etanol. ... | - 20 - |
| Tabela 4.1- Matriz de correlações entre marcadores de degradação do papel isolante e características de construção dos transformadores. | - 35 - |
| Tabela 4.2- Valores próprios de cada componente principal. | - 37 - |
| Tabela 4.3- Coordenadas dos vetores próprios das variáveis em relação aos dois primeiros componentes principais. | - 38 - |
| Tabela 4.4- Concentração dos padrões preparados para a calibração. | - 44 - |
| Tabela 4.5- Combinações possíveis de serem encontradas aquando do processamento de amostras. | - 45 - |
| Tabela 4.6- Padrões utilizados para a reta de calibração de concentrações baixas de metanol. .. | - 45 - |
| Tabela 4.7- Padrões utilizados para a reta de calibração de concentrações altas de metanol. | - 46 - |
| Tabela 4.8- Padrões utilizados para a reta de calibração de concentrações baixas de etanol. | - 48 - |
| Tabela 4.9- Padrões utilizados para a reta de calibração de concentrações altas de etanol. | - 49 - |
| Tabela 4.10- Valores obtidos de PG e F para o teste de Mandel. | - 51 - |
| Tabela 4.11- Valores obtidos de cada reta de calibração para o método dos mínimos quadrados. | - 51 - |
| Tabela 4.12- Parâmetros utilizados para obtenção dos valores de L.D. segundo a calibração. | - 52 - |
| Tabela 4.13- Valores do padrão preparado de 10 ppb para o cálculo analítico do L.D. | - 52 - |
| Tabela 4.14- Valores de L.D. obtidos analiticamente, e desvio face aos valores obtidos pela calibração. | - 53 - |
| Tabela 4.15- Parâmetros utilizados para obtenção dos valores de L.Q. segundo a calibração. | - 53 - |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Tabela 4.16- Valores de L.Q. obtidos analiticamente, e desvio face aos valores obtidos pela calibração. | - 53 - |
| Tabela 4.17- Resultados obtidos do estudo da repetibilidade efetuado à amostra A. | - 54 - |
| Tabela 4.18- Resultados obtidos de CVr da amostra A. Foi considerado o valor limite para concentrações inferiores a 1000 ppb dos analitos. | - 55 - |
| Tabela 4.19- Resultados obtidos do estudo da repetibilidade efetuado à amostra B. | - 55 - |
| Tabela 4.20- Resultados obtidos de CVr da amostra B. Foi considerado o valor limite para concentrações inferiores a 1000 ppb dos analitos. | - 56 - |
| Tabela 4.21- Resultados obtidos do estudo da repetibilidade efetuado à amostra C. | - 56 - |
| Tabela 4.22- Resultados obtidos de CVr da amostra C. Relativamente ao metanol, foi considerado o valor limite para concentrações superiores a 1000 ppb, enquanto para o etanol foi considerado o valor limite para concentrações inferiores a 1000 ppb. | - 57 - |
| Tabela 4.23- Valores obtidos pelo Operador A para o estudo da precisão intermédia. | - 57 - |
| Tabela 4.24- Valores obtidos pelo Aluno para o estudo da precisão intermédia. | - 58 - |
| Tabela 4.25- Valores obtidos do estudo da precisão intermédia do método, considerando tempo e operadores diferentes. | - 58 - |
| Tabela 4.26- Comparação de RSD dos diferentes casos de precisão intermédia. | - 59 - |
| Tabela 4.27- Resultados do ensaio de recuperação utilizando uma amostra de concentração desconhecida e um padrão de concentração elevada, 1º caso. | - 59 - |
| Tabela 4.28- Resultados do ensaio de recuperação utilizando uma amostra de concentração desconhecida e um padrão de concentração reduzida, 2º caso. | - 60 - |
| Tabela 4.29- Resultados obtidos pela alteração do meio de armazenamento das amostras, tendo influência do tempo de armazenamento das mesmas. Nota: A seringa pouco estanque tem origem noutra amostra, pelo que a amostra analisada não é a mesma das restantes, mas o tempo de armazenamento foi o mesmo, 14 dias. | - 61 - |
| Tabela 4.30- Resultados obtidos relativos às perdas de metanol e etanol. | - 61 - |
| Tabela 4.31- Tabela-resumo com informação relativa aos ensaios realizados. Notas: * - ensaio ainda a decorrer; 1 - ensaio com variação das condições iniciais, à mesma temperatura; 2 - ensaio realizado em condições iniciais equivalentes, à mesma temperatura. | - 62 - |
| Tabela 4.32- Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da degradação do papel. | - 92 - |
| Tabela 4.33- Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da formação de metanol. | - 95 - |
| Tabela 4.34- Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da degradação do papel. | - 97 - |
| Tabela 4.35- Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da formação de metanol. | - 99 - |
| Tabela 4.36- Causas potenciais do comportamento anormal da concentração de 2-FAL e ações tomadas para a sua verificação. | - 106 - |
| Tabela A.1- Equipamento utilizado no laboratório, no decorrer do trabalho. | - 121 - |
| Tabela A.2- Equipamento auxiliar de laboratório utilizado no laboratório, no decorrer do trabalho. | - 121 - |

Lista de abreviaturas, siglas e acrónimos

2 - ACF – 2 - Acetilfurano

2 - FAL – Furfural ou 2 - Furaldeído

2 - FOL – Furfurol

5 - HMF – 5 - Hidróximetil - 2 - furaldeído

5 - MEF – 5 - Metil - 2 - furano

BTA – Benotriazole

CH₄ – Metano

C₂H₆ – Etano

C₂H₄ – Eteno ou Etileno

C₂H₂ – Etino ou Acetileno

CO₂ – Dióxido de Carbono

CO – Monóxido de Carbono

DBPC – Di-ter-butil-para-cresol

DGA – Análise dos Gases Dissolvidos (*Dissolved Gas Analysis*)

DP_v – Grau de Polimerização Viscosimétrico (*Viscosimetric Degree of Polimerization*)

DP_n – Grau de Polimerização Numérico (*Numeric Degree of Polimerization*)

EtOH – Etanol

FID – Detetor de Ionização de Chama (*Flame Ion Detection*)

GC – Cromatógrafo Gasoso (*Gas Chromatograph*)

H₂ – Hidrogénio

HS – *Headspace*

HPLC – Cromatografia Líquida de Alto Performance (*High Performance Liquid Chromatography*)

IEC – Comissão Eletrotécnica Internacional (*International Electrotechnical Comission*)

IEEE – Instituto de Engenheiros Elétricos e Eletrónicos (*International Electrical and Electronics Engineers*)

IREQ – Instituto de Pesquisa de Hydro-Québec (*Institut de Recherche en Electricité du Québec*)

KOH – Hidróxido de Potássio

L.D. – Limite de Detecção

L.Q. – Limite de Quantificação

MeOH – Metanol

MS – Espectrofotómetro de Massa (*Mass Spectrometer*)

N₂ – Azoto

O₂ – Oxigénio

PCA – Análise dos Componentes Principais (*Principal Component Analysis*)

SIM – Monitorização Iónica Seleccionada (*Selected Ion-Monitoring*)

TUK – Thermally Upgraded Kraft

1. Enquadramento e objetivos

1.1. Enquadramento

Esta tese de mestrado foi desenvolvida na EDP Labelec, empresa do Grupo EDP constituída por laboratórios acreditados que prestam apoio ao controlo de qualidade de equipamentos e sistemas elétricos tanto da rede da EDP como equipamentos de clientes externos. Dentro da EDP Labelec, o trabalho foi realizado na Área de Testes e Ensaios – Departamento de Materiais Isolantes. A principal atividade do departamento de Materiais Isolantes é a avaliação do estado de transformadores elétricos através de análises efetuadas ao óleo isolante dos mesmos. Neste departamento também se realiza a regeneração do óleo isolante, uma solução interessante económica e ambientalmente.

No centro neurológico da rede elétrica estão os transformadores elétricos, pelo que se pretende que sejam fiáveis e robustos. Um transformador é constituído internamente por cobre, papel e óleo. O cobre tem uma vida duradoura e o óleo é facilmente substituído ou regenerado, sendo que o isolamento sólido (papel) limita o tempo de vida útil de um transformador, pois ao degradar-se não é facilmente recuperado ou substituído. Sendo assim, fazer a monitorização do papel é imprescindível para caracterizar o estado real de um transformador.

Por regra, não é fácil aceder ao isolamento sólido, pelo que se recorre à monitorização indireta, com recurso a marcadores presentes no óleo, decorrentes da degradação do papel, como é o caso de compostos furânicos (principalmente o 2-furfural, 2-FAL). O 2-FAL surge em estágios avançados de degradação do papel, pelo que um marcador decorrente da degradação do papel em estágios iniciais seria interessante. Recentemente surgiram estudos destacando dois novos marcadores presentes no óleo, formados em estágios iniciais da degradação do papel, o metanol e o etanol.

Há, no entanto, muito pouca experiência sobre o próprio método de análise destes compostos, a relação direta que apresentam com a degradação do papel, o seu comportamento em condições de temperatura diferentes, a idade do transformador, etc.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar a degradação do papel e óleo isolantes, simulando as condições que se verificam em transformadores em funcionamento, através de ensaios de envelhecimento acelerado. Nestes estudos é feita a avaliação de marcadores da degradação do papel em determinadas condições de temperatura e teor de água inicial, através da avaliação da medida direta da degradação do papel (o grau de polimerização viscosimétrico ou DPv) e de marcadores previamente conhecidos presentes no óleo.

Pretende-se igualmente analisar dois marcadores (metanol – MeOH – e etanol – EtOH), recentemente relacionados com o estudo em causa, onde são estudados os mecanismos cinéticos de formação destes, e a sua dependência com fatores externos, tais como a temperatura e a humidade inicial. Para estes dois marcadores, foi também realizada a validação do método utilizado para a deteção e quantificação dos mesmos.

Paralelamente a este ensaio, realizou-se um estudo complementar, que visa compreender a eficácia da regeneração/substituição de óleo de um transformador relativamente ao estado do papel no interior do mesmo.

Realizou-se um estudo estatístico à base de dados interna da empresa, a fim de encontrar correlações entre testes realizados, e se exequível, construir um modelo que preveja a concentração futura de um marcador de degradação do papel isolante do transformador, o 2-FAL. No caso dos marcadores metanol e etanol, a base de dados do laboratório ainda é pequena, pelo que do ponto de vista estatístico não se esperam grandes conclusões.

2. Revisão da literatura

A eletricidade tornou-se fulcral para o funcionamento da Humanidade como um todo, direta ou indiretamente, sendo cada vez mais um bem tomado como garantido. Para que a distribuição da eletricidade ocorra desde o seu ponto de produção ao ponto de consumo, é indispensável a utilização de transformadores elétricos para transformar a energia elétrica, aumentando ou diminuindo a tensão desta para valores pretendidos (Christofidis, 2006).

A tensão tem que ser aumentada para que se minimizem as perdas no transporte e posteriormente reduzida para que equipamentos domésticos a possam utilizar. Uma vez que se trata de um equipamento imprescindível na rede de distribuição elétrica, é necessário que seja fiável e robusto (McLyman, 2004).

Muitos transformadores instalados em países desenvolvidos já estão em funcionamento desde o desenvolvimento industrial do pós 2ª Guerra Mundial (entre 1950 e 1970) (Chakravorti et al., 2013). A população de transformadores está envelhecida e deve estar muito bem controlada relativamente a indícios de que possa estar perto do final da sua vida útil. Uma vez percebido o funcionamento e a evolução dos constituintes internos, o seu bom funcionamento é garantido através de manutenção devida, para além desta poder prolongar a sua vida útil (Morais, 2018).

2.1. Transformadores elétricos

Um transformador é uma peça de equipamento estático, que tem a capacidade de transferir energia elétrica entre dois circuitos, através da indução eletromagnética (Harlow, 2003). Os transformadores podem ser classificados de acordo com a sua potência a debitar, ou de acordo com a sua construção, mas alguns componentes são utilizados independentemente da divisão ou classificação do transformador, tais como:

- Óleo mineral ou sintético, que funciona como isolante elétrico do transformador, em simultâneo com o controlo de temperatura (Del Vecchio et al., 2017). O óleo é designado como isolamento líquido presente nos transformadores elétricos, e pode ter inibidores de degradação que prolongam a vida útil do óleo enquanto estes estiverem ativos (Sanghi, 2003).
- Bobinas ou enrolamentos, por onde circula a corrente elétrica. A maioria das bobinas são construídas com cobre, devido às suas propriedades enquanto condutor elétrico e reduzido custo quando comparado com os restantes materiais com características condutoras semelhantes (Harlow, 2003).
- Papel Kraft, que rodeia as bobinas presentes no transformador e assegura que não existe contacto direto entre o cobre e o isolamento líquido (Harlow, 2003). O papel é designado por isolamento sólido do transformador (Sanghi, 2003).

- Núcleo metálico, que consiste em finas camadas de aço com espessura variável sobrepostas umas às outras, com isolamento entre as mesmas. A função do núcleo é de conduzir o fluxo magnético de uma bobina para outra, uma vez que as bobinas não estão em contacto uma com a outra (Reclamation, 2005).

A disposição do núcleo e das bobinas de cobre irá determinar o tipo de construção, que pode ser do tipo *core form* ou do tipo *shell form*:

- Transformadores *core form* são transformadores onde as bobinas de cobre se encontram a rodear o núcleo de aço laminado, forçando o fluxo magnético a percorrer um único caminho de uma bobina para a outra (Harlow, 2003). As principais desvantagens deste tipo de transformador residem no facto de serem necessárias no mínimo duas bobinas para fazer a transferência de carga. Geralmente são mais agressivos do ponto de vista sonoro e devido ao facto de só haver um percurso que o fluxo magnético pode tomar, existem algumas perdas de linhas de campo magnético para o exterior do núcleo (Del Vecchio et al., 2017; Silva, 2016). Porém, este tipo de construção torna-se preferível em instalações onde são necessárias altas voltagens. Na Figura 2.1 é possível observar uma representação esquemática de um transformador deste tipo.

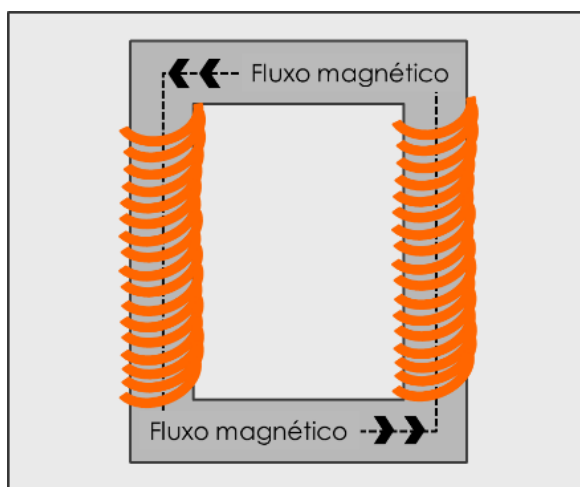


Figura 2.1- Esquema representativo de uma construção do tipo *core form*. As bobinas podem ter ou não o mesmo número de enrolamentos de cobre. Imagem adaptada de McLyman, 2004.

- Transformadores *shell form* são transformadores onde o núcleo envolve a bobina de cobre. Neste caso, o fluxo magnético tem dois caminhos possíveis para percorrer, seguindo um braço ou outro do núcleo, diminuindo algumas perdas de linhas de campo magnético (Harlow, 2003). Esta vantagem, aliada ao facto de ser necessária no mínimo uma bobina de cobre, levam a que este tipo de transformador seja amplamente utilizado em aplicações de baixa voltagem. Porém, esta construção é mais dispendiosa e especializada, sendo necessário um núcleo maior e em termos de reparação é muito mais complexa do que em relação à construção *core form* (Del Vecchio et al., 2017; Silva, 2016). Na Figura 2.2 está representada uma ilustração esquemática deste tipo de transformador.

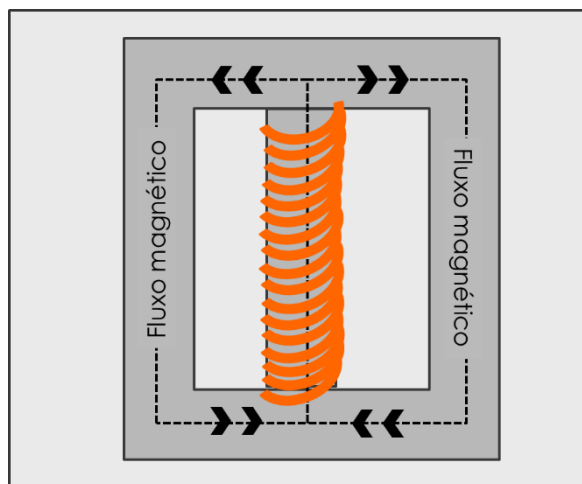


Figura 2.2- Esquema representativo de uma construção do tipo *shell form*. Imagem adaptada de McLyman, 2004.

De acordo com Martins, foi possível construir dois modelos que relacionam a degradação do papel isolante com o tipo de construção de um transformador (Martins, 2010). A degradação do papel é medida diretamente pelo seu grau de polimerização viscosimétrico (DPv), que indica o tamanho médio das cadeias de celulose que constituem o papel. Martins estudou o comportamento de papel isolante em experiências de envelhecimento acelerado a diferentes temperaturas. Nos ensaios que realizou, adicionou aditivos ao óleo isolante (DBPC, di-ter-butil-para-cresol, um inibidor de oxidação e BTA, benzotriazole, um passivador do cobre) e estudou a degradação térmica do sistema óleo/papel/cobre, ao monitorizar a concentração de marcadores presentes no óleo. Concluiu que a degradação verificada em condições iniciais iguais para as diferentes construções de transformadores é semelhante. Na Tabela 2.1 estão representadas as equações de ambos os modelos.

Tabela 2.1- Correlações entre 2-FAL e DPv do papel referentes à construção de transformadores. * - A diferença entre construções para o modelo foi o valor da razão peso de óleo/peso de papel: 8 para o tipo *core* e 4 para o tipo *shell* (Martins, 2010).

| Modelo | Equação |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| MMc – transformadores tipo <i>core</i> * | $\log_{10}([2-FAL]) = 2.57 - 0.0046 \times DPv$ |
| MMs – transformadores tipo <i>shell</i> * | $\log_{10}([2-FAL]) = 2.25 - 0.0046 \times DPv$ |

Em relação à potência dos transformadores, geralmente é feita uma distinção entre transformadores de potência (com potência superior a 500kVA) e transformadores de distribuição (com potência inferior a 500kVA) (Reclamation, 2005).

Transformadores de potência, também designados por transformadores *step-up*, encontram-se localizados em fontes produtoras de energia e têm como função aumentar a voltagem da corrente que atravessa o transformador. Foi verificado que o transporte da mesma era mais eficiente para valores elevados de tensão, pois as perdas de carga eram minimizadas. A eficiência média de transformadores de potência atinge valores superiores a 99% (Del Vecchio et al., 2017).

Transformadores de distribuição são peças de equipamento que servem para “transformar” a voltagem da energia elétrica para valores domésticos, daí que também sejam designados por transformadores *step-down*. Geralmente, existe mais do que um transformador *step-down* entre a rede de distribuição e o local de consumo. Existe passagem da corrente elétrica por um transformador *step-down* de uma subestação elétrica e nova passagem mais próxima do local de consumo, num transformador *step-down* de mais pequenas dimensões (Del Vecchio et al., 2017).

É possível regenerar ou substituir óleo caso este esteja bastante degradado (Ferreira, 2015), no entanto não podem ser recolhidas amostras de papel para verificar o seu estado de degradação com o transformador em funcionamento. O transformador é aberto apenas durante ações de manutenção aplicadas quando retorna ao fabricante, ou quando este atinge o seu fim de vida útil (Peixoto et al., 2018). O fim de vida útil de um transformador assinala-se quando o papel atinge um determinado nível de degradação. Geralmente, quando o papel apresenta um valor de DPv de cerca de 200 considera-se que atingiu o seu fim de vida útil (Brochure, 2007).

A degradação do sistema isolante do transformador depende de fatores como a temperatura atingida (Karthik et al., 2013), a humidade presente e a quantidade de oxigénio dissolvida no óleo (Fofana et al., 2007). O isolamento sólido é degradado a um ritmo elevado quando estes três fatores não conseguem ser controlados (Fofana et al., 2007). Apesar de ser possível reduzir as quantidades de oxigénio e humidade no interior do transformador, estas espécies aceleram o ritmo de degradação do isolamento sólido ao enfraquecer e quebrar ligações glicosídicas da macromolécula de celulose, através das reações químicas de oxidação e hidrólise respetivamente (Christofidis, 2006).

A temperatura não é uniformemente distribuída no interior de um transformador, ou seja, existem locais onde se atingem temperaturas superiores, designados de *hot spots* (Najdenkoski et al., 2007). Ao sobrecarregar um transformador, a temperatura média do óleo no seu interior aumenta, mas também aumenta a possibilidade de ocorrer um *hot spot* no interior dos transformadores, geralmente localizada no topo das bobinas deste (Jarman et al., 2009). Nestes, a temperatura é mais acentuada e por consequência, o papel situado nessa região terá uma degradação superior ao que seria verificado no centro ou na base da bobina (Homagk et al., 2008). No entanto, o problema em determinar o quão degradado o isolamento sólido de um transformador está não reside na dificuldade em localizar onde existe maior degradação, mas sim em conseguir quantificar precisamente a degradação com o transformador ainda em funcionamento (Ferreira et al., 2019).

2.2. Papel isolante

A degradação do papel é medida através do valor de grau de polimerização viscosimétrico, uma medida adimensional que representa a extensão média das cadeias de celulose do papel. O papel novo apresenta um valor de DPv que ronda 1000 e considera-se que o papel se encontra degradado quando atinge um valor de DPv inferior a 350. Cabe ao proprietário do transformador definir quando o transformador atingiu o seu fim de vida e terá que ser substituído completamente por um equipamento

novo. No entanto, o valor de referência é de 200, valor de DPv para o qual o papel apresenta cerca de 30% da sua força tênsil inicial (Brochure, 2007). Na Tabela 2.2 estão representados os diferentes intervalos de DPv juntamente com a respetiva classificação de acordo com a Norma IEC 60450.

Tabela 2.2- Classificação do estado do papel isolante, segundo a norma IEC 60450.

| Estado da amostra | Valor obtido de DPv |
|--------------------------|----------------------------|
| Papel novo | > 1000 |
| Papel bom | 650 a 1000 |
| Papel mediano | 350 a 650 |
| Papel degradado | < 350 |

Para efetuar uma determinação do valor de DPv do papel isolante do interior do transformador é necessária uma amostra do mesmo, mas uma vez estando o transformador em funcionamento, essa amostra não pode ser recolhida sem o óleo ser totalmente removido do transformador (Fernández-Diego et al., 2018). A recolha de papel da bobina de um transformador é um procedimento extremamente invasivo e apenas é feito aquando grandes reparações (quando o transformador retorna à fábrica), ou quando o transformador já atingiu o fim de vida (sendo a amostra considerada *post-mortem*) (Ferreira et al., 2019).

Para determinar o tempo de vida útil restante de um transformador com este ainda em funcionamento, os constituintes típicos de um transformador foram considerados, para estudar o papel de uma forma indireta. Uma solução não invasiva foi encontrada e baseava-se em retirar uma pequena amostra de óleo isolante, estudando a evolução do aparecimento de algumas espécies (Agarwal et al., 2014).

Vários estudos foram efetuados ao papel nas condições de um transformador em funcionamento. Diversos autores concluíram que com o avançar do tempo surgiam certas espécies como a água (Du et al., 1999b), ácidos (Lungaard et al., 2005), espécies gasosas dissolvidas no óleo (Pradhan & Ramu, 2005) e compostos furânicos (Liao et al., 2015). Os marcadores mais recentemente associados à degradação do papel foram o metanol e o etanol e a primeira vez que estes marcadores são mencionados neste contexto foi por Jocelyn Jalbert (Jalbert et al., 2007).

Em estudos de envelhecimento acelerado realizados por diferentes autores considerou-se temperatura constante, uma vez que se demonstrou difícil replicar o aparecimento de *hot spots* em laboratório. Em relação aos efeitos da hidrólise e oxidação, estes parâmetros também foram controlados nos diferentes estudos, sendo realizados na presença e ausência de oxigénio, como estudado por Gilbert, com diferentes tipos de papel (Kraft e TUK), estudado por Gilbert e por Martins e com diferentes valores de teor de água inicial, tal como observado por Lelekakis (Gilbert et al., 2009^a; Gilbert et al., 2009^b; Martins, 2007^b; Lelekakis et al., 2012).

2.3. Teor de água

A presença de água no interior de um transformador é prejudicial ao funcionamento deste, uma vez que um elevado teor afeta negativamente a restante vida útil do transformador, acelerando a taxa de degradação do isolante utilizado, quer sólido quer líquido (Du et al., 1999b). A presença de água pode ter origem nos constituintes de construção de um transformador (papel e óleo isolantes), sendo que quase toda a água presente num transformador está no papel isolante (Du, 1999a). Pode ser encontrada água de quatro formas diferentes no papel: como vapor de água, água embebida na estrutura do papel, água presente nos capilares ou água adsorbida na superfície deste (Du et al., 1999b).

Por exemplo, um transformador de 400kV que contenha 7 toneladas de papel isolante sujeito a um processo prévio de secagem com um teor de água de 0.5%, representa uma quantidade de água no interior do transformador de 35 kg. Esse mesmo transformador contém 80000 litros de óleo (aproximadamente 70 toneladas de óleo) e assumindo um teor de água inicial de 20 ppm significa que o óleo tem aproximadamente 1.5 kg de água, um valor bastante inferior ao apresentado pelo papel (Du, 1999a).

A degradação do papel pode ser até seis vezes mais rápida quando se utiliza papel com 1% de teor de água inicial, do que papel com 0.3% de teor de água inicial (Subcommittee, 1994). À temperatura de 90°C, papel com 1% de teor de água tem tempo de vida útil estimado de 12 anos, enquanto esse valor diminui para cerca de apenas 2 anos quando o papel passa a ter teor de água inicial de 3% (Lundgaard et al., 2005). Assim, é possível relacionar a taxa de degradação de papel com o teor de água inicial presente no transformador.

A presença de água no óleo minimiza as propriedades isolantes deste e em situações onde são atingidas temperaturas superiores, tais como em *hot spots*, pode haver formação de bolhas de vapor de água, o que leva a descargas elétricas mais frequentes aquando do funcionamento do transformador (Cheim et al., 2012). Simultaneamente, o aumento de temperatura no transformador leva à ocorrência de transferência de água no sentido do papel para o óleo, potenciando o aparecimento das descargas (Fofana et al., 2007).

As moléculas de água no óleo podem ter origem natural do exterior do transformador visto que este é um sistema fechado mas não isolado, mas também aquando manutenção do transformador ou quando for efetuada uma drenagem parcial do óleo (Fofana et al., 2007). Também é possível que a quantidade de água no transformador aumente por efeito da degradação do papel isolante. A degradação do papel origina moléculas de água e outras espécies e o aumento da água presente no óleo irá acelerar a degradação futura do papel, atuando como catalisador da hidrólise da celulose. Através da hidrólise, a presença de água vai quebrar as ligações da macromolécula de celulose, originando moléculas de glucose, podendo continuar a sofrer degradação e formar compostos furânicos e água, potenciando a degradação do papel (Lelekakis et al., 2012).

A água tende a localizar-se no fundo de um transformador em funcionamento, por ação da gravidade. Quando uma amostra de óleo é retirada para a realização da medição do teor de água do óleo, este deve ser retirado do ponto mais baixo possível, com o intuito de se analisar sempre o pior caso para este marcador (Reclamation, 2005). O teor de água medido no óleo não indica necessariamente a quantidade de água que se formou naturalmente com a degradação do papel, pois também pode haver formação de moléculas de água por ação da degradação do óleo isolante (Du et al., 1999b).

Para além disso, a água pode migrar naturalmente para o interior do transformador durante o seu funcionamento ou manutenção, sendo ainda possível que alguma água seja absorvida pelo isolamento sólido dada a natureza hidrofílica do papel (Du, 1999a). A quantidade real de água presente no transformador pode ser maior ou menor do que a obtida quando se mede o teor de água do óleo do transformador (Cheng et al., 2014), pelo que o teor de água do óleo não é um bom marcador da degradação específica do papel.

2.4. Acidez

A degradação do papel isolante no interior de transformadores é acelerada pela presença de água, oxigénio, e ácidos de cadeia curta. É possível observar o efeito conjunto que estes marcadores têm na degradação do papel (Lelekakis et al., 2012), mas quantificar o efeito isolado que os ácidos formados têm na degradação do papel não é possível devido à dificuldade em separar o efeito da presença de água e oxigénio no óleo (Lundgaard et al., 2015). Sabe-se que tal como a água presente nos transformadores, também os ácidos enfraquecem e quebram as ligações da celulose, levando ao aparecimento de moléculas de glucose no transformador, que posteriormente serão degradadas por outros mecanismos, formando outras espécies (Cheim et al., 2012).

Ingebrigtsen estudou a solubilidade no óleo de ácidos distintos e comparou com amostras de transformadores reais (Ingebrigtsen et al., 2004). Concluiu que essencialmente 5 ácidos são relevantes e decorrentes da degradação do isolamento encontrado em transformadores elétricos: ácidos fórmico, acético e levulínico, de reduzido peso molecular, que resultam da degradação específica do isolamento sólido. Por outro lado, formam-se ácidos esteárico e nafténico, que decorrem da degradação do óleo isolante, com peso molecular mais considerável. Também foi observada uma outra distinção entre ácidos de cadeia curta e ácidos de cadeia média/longa, sendo que o primeiro grupo de ácidos tinha a capacidade de ser absorvido pelo papel enquanto o segundo não (Ingebrigtsen et al., 2004).

Lundgaard também estudou o efeito destes ácidos na degradação do papel, efetuando ensaios de envelhecimento acelerado a papel isolante onde foram introduzidas quantidades iguais de cada um destes ácidos no óleo utilizado em recipientes distintos (Lundgaard et al., 2005). Estes ensaios foram realizados à temperatura de 130°C e como pode ser observado na Figura 2.3, os ácidos esteárico e nafténico tiveram comportamento semelhante ao observado no ensaio sem adição de ácido. No entanto, o papel dos recipientes onde foram introduzidos os ácidos de cadeia curta apresentaram

degradação mais elevada, provando assim que os ácidos de cadeia curta, que apresentam capacidade de serem absorvidos pelo papel, foram os ácidos mais destrutivos à estrutura deste (Lundgaard et al., 2005).

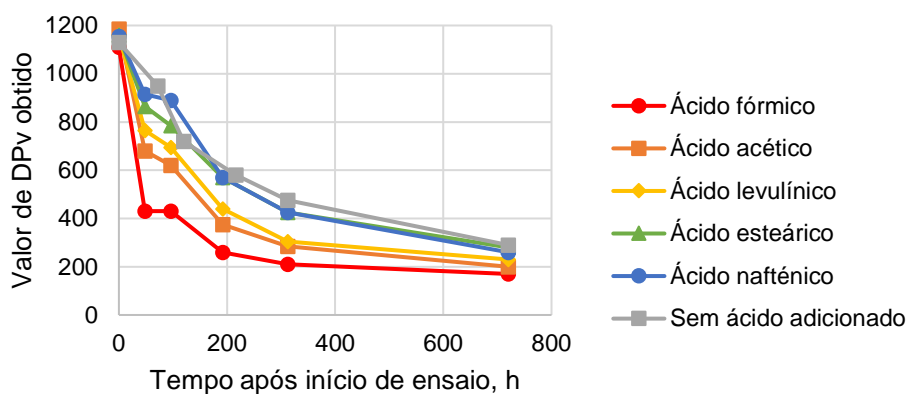


Figura 2.3- Efeito na degradação do papel de cada ácido proveniente da degradação de isolante em transformadores, à temperatura de 130°C. Imagem adaptada de Lundgaard et al., 2005.

O ensaio utilizado para medição da acidez do óleo não diferencia entre os diferentes ácidos formados, como foi comprovado por Ingebrigtsen (Ingebrigtsen et al., 2004). A acidez do óleo é medida através de uma titulação potenciométrica em meio não aquoso. Após adicionar à amostra uma quantidade de solvente orgânico, isopropanol (C_3H_8O), mede-se a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), necessário para titular a amostra, neutralizando os ácidos presentes na mesma e até ser obtido um pH de 11.5. Após verificar o pH ao qual a titulação está finalizada e comparar este valor com os valores de ponto isoelétrico, ou pKa, dos ácidos observados por Lundgaard, pode ser concluído que os 5 ácidos estão presentes nas amostras de óleo, pois os valores de pKa destes são inferiores ao pH atingido no final da titulação. Na Tabela 2.3 estão apresentados os valores de pKa que Lundgaard considerou na sua pesquisa, bem como as suas respectivas massas moleculares (Lundgaard et al., 2005).

Tabela 2.3- Informação utilizada nos ensaios efetuados por Lundgaard acerca dos ácidos resultantes da degradação do papel – fórmico, acético e levulínico, e da degradação do óleo – esteárico e nafténico (Lundgaard et al., 2005).

| Ácido | Massa molecular, g/mol | pKa |
|------------|------------------------|------|
| Fórmico | 46 | 3.8 |
| Acético | 60 | 4.8 |
| Levulínico | 116 | 4.6 |
| Esteárico | 240 | 5.5 |
| Nafténico | 285 | 10.5 |

Para além da dificuldade em conseguir determinar o efeito que apenas os ácidos têm na degradação do papel, Lundgaard concluiu que os ácidos hidrofóbicos (ácidos esteárico e nafténico) não são absorvidos pelo papel (Lundgaard et al., 2005). Lelekakis conclui o mesmo, que os ácidos de cadeia curta, devido à sua natureza hidrofílica, são os mais destrutivos à estrutura do papel isolante, apresentando maior influência na degradação do mesmo (Lelekakis et al., 2014). Tal facto foi comprovado por Mander e Liu, quando demonstraram que cerca de 90% dos ácidos fórmico e acético ficaram retidos no papel impregnado e são maioritariamente os ácidos hidrofóbicos que são medidos quando se efetua a titulação potenciométrica a uma amostra de óleo (Mander & Liu, 2010). Concluindo, o efeito que os ácidos têm na degradação do papel não é uma medida exata, dada a quantidade de ácidos diferentes que resultam da degradação do papel que ficam retidos no papel, não passando para o óleo. Como tal, a concentração de ácidos observada em amostras de óleo retirados de um transformador em funcionamento não é o melhor marcador para relacionar com a degradação do papel.

2.5. Análise dos gases dissolvidos

A análise dos gases dissolvidos, DGA, é o ensaio utilizado para realizar o diagnóstico a um transformador elétrico, sendo considerada a análise que melhor caracteriza o estado global do transformador (Serveron, 2007). No funcionamento de um transformador ocorrem defeitos, entre os quais descargas elétricas, defeitos térmicos, fugas de e para a atmosfera, decomposição do óleo isolante e envelhecimento da celulose. O aparecimento de certas espécies gasosas permite inferir que um ou mais destes defeitos possíveis ocorreu no transformador (Tabela 2.4) (Godina et al., 2015; Moodley, 2012). Estas espécies gasosas são de baixo peso molecular e variam entre moléculas elementares (hidrogénio (H_2), oxigénio (O_2) e azoto (N_2)), hidrocarbonetos como metano, etano, eteno e etino (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2) e dióxido e monóxido de carbono (CO_2 e CO respetivamente) (Moodley, 2012). Geralmente quanto maior a temperatura atingida no transformador, maior a formação de gases (Prasojo et al., 2017).

Tabela 2.4- Espécies gasosas formadas pela ocorrência de diferentes defeitos. * - Concentração vestigial. Tabela adaptada de Godina et al., 2015 e Moodley, 2012.

| Defeito | Espécie Gasosa | | | | | | | | |
|-------------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|----|------------------|
| | H ₂ | O ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₂ | CO ₂ | CO | H ₂ O |
| Envelhecimento da Celulose | | | | | | | X | X | X |
| Defeito Térmico na Celulose | X | X | X | | | | X | X | |
| Decomposição do Óleo isolante: | X | | X | X | X | X | | | |
| 1. Defeito Térmico Reduzido (150 - 300°C) | X | | X | X | * | | | | |
| 2. Defeito Térmico Moderado (300 - 700°C) | X | | X | X | X | * | | | |
| 3. Defeito Térmico Elevado (> 700°C) | X | | X | | X | X | | | |
| Fugas | | X | | | | | X | | X |
| Descargas Parciais | X | | X | | | * | | | |
| Descargas Elétricas | X | | X | | X | X | | | |

A interpretação de resultados do DGA segundo os valores obtidos para estas espécies denomina-se método dos gases-chave, onde é analisado o gás ou gases que sofreram maior diferença entre medições (será necessário saber o historial do transformador para comparar valores consecutivos) (ABB, 2016). Existem duas normas que descrevem metodologias para interpretação dos gases dissolvidos no óleo isolante, a norma IEEE C57.104 e a norma IEC 60599/IEC 60567. Cada norma tem a sua interpretação do método dos gases-chave, onde ambas referem valores de referência que se esperam obter.

A Tabela 2.5 refere-se à norma IEEE C57.104, onde as diferentes condições referem-se a diferentes funcionamentos do transformador.

Tabela 2.5- Intervalos de concentração das espécies gasosas associadas ao estado de funcionamento do transformador, indo de funcionamento normal (Condição 1) até um estado onde o transformador está perante falha iminente (Condição 4). Adaptado da norma IEEE C57.104.

| Condição | H ₂ , ppm | CH ₄ , ppm | C ₂ H ₆ , ppm | C ₂ H ₄ , ppm | C ₂ H ₂ , ppm | CO ₂ , ppm | CO, ppm |
|------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------|
| Condição 1 | < 100 | < 120 | < 65 | < 50 | < 35 | < 2500 | < 350 |
| Condição 2 | 101 - 700 | 121 - 400 | 66 - 100 | 51 - 100 | 36 - 50 | 2500 - 4000 | 350 - 570 |
| Condição 3 | 701 - 1800 | 401 - 1000 | 101 - 150 | 101 - 200 | 51 - 80 | 4001 - 10000 | 571 - 1400 |
| Condição 4 | > 1800 | > 1000 | > 150 | > 200 | > 80 | > 10000 | > 1400 |

A norma IEC 60599/ IEC 60567 refere um limite máximo para cada espécie gasosa medida, sendo que em 90% dos transformadores essas espécies têm concentrações inferiores aos valores representados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6- Intervalos de concentração de espécies gasosas, definidos de forma a que 90% dos transformadores operem normalmente. Adaptado da norma IEC 60599/ IEC 60567.

| Transformador | H ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₂ | CO ₂ | CO |
|----------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|
| Sem Regulador de Voltagem (OLTC – On-Load Tap Changer) | 50 - | 30 - | 20 - | 60 - | 2 - 20 | 3800 - | 400 - |
| Regulador de Voltagem acoplado (OLTC – On-Load Tap Changer) | 150 | 130 | 90 | 280 | 60 - 280 | 14000 | 600 |

Utilizando o método dos gases-chave, independentemente da norma seguida, perante uma concentração elevada de H₂, por exemplo, não é possível determinar que defeito ocorreu, nem se ocorreu mais que um defeito em simultâneo. Em 1970, Dornenburg resolveu aplicar razões entre espécies gasosas que se formavam após ocorrência de determinados defeitos (C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, CH₄ e H₂), com o intuito de diferenciar e confirmar o número e tipo de defeitos que surgiram no transformador. O método de Dornenburg refere três razões que facilitam a deteção de defeitos que surgem durante o funcionamento de transformadores (ABB, 2016; Moodley, 2012):

$$\frac{CH_4}{H_2}$$

Equação 2.1- Razão entre metano e hidrogénio, utilizada para diferenciar entre defeitos térmicos e elétricos (Serveron, 2007).

$$\frac{C_2H_2}{C_2H_4}$$

Equação 2.2- Razão entre etileno e eteno, utilizada para indicar a ocorrência de descargas ou defeitos elétricos (Serveron, 2007).

$$\frac{C_2H_4}{C_2H_6}$$

Equação 2.3- Razão entre eteno e etano, utilizada para diferenciar entre defeitos térmicos (Serveron, 2007).

Para aplicar este método, é necessário que a concentração de pelo menos um dos gases utilizados em alguma razão (Equações 2.1, 2.2 e 2.3) seja superior ao dobro da concentração tabelada na Norma IEEE C57.104 (Tabela 2.5), e as espécies restantes tenham concentrações superiores aos valores tabelados (Moodley, 2012). Este requisito, aliado à dificuldade em escolher em que condição se situa o transformador, leva a que Rogers (Rogers, 1978) utilize os mesmos rácios que Dornenburg, modificando os requisitos para tornar mais simples a aplicação e adicionando outro rácio (Taha et al., 2016). O rácio adicional do método de Rogers está apresentado na Equação 2.4:

$$\frac{C_2H_6}{CH_4}$$

Equação 2.4- Razão entre etano e metano, utilizada para diferenciar de uma forma mais precisa entre defeitos térmicos (Serveron, 2007).

Estas razões são específicas à degradação do óleo isolante devido às espécies envolvidas e aos defeitos associados ao aparecimento das mesmas. Surgiu uma nova razão entre espécies gasosas associadas à degradação da celulose: a razão CO_2/CO . Devido à oxidação do papel e à influência da temperatura, estas espécies formam-se e dissolvem-se no óleo (Prasojo et al., 2017). Neste caso, não basta a análise da razão entre estas espécies, mas também a concentração destas e de outras espécies presentes na amostra de óleo.

Se a razão CO_2/CO for inferior a 3, pode ser um forte indício de um defeito que afete o isolamento sólido, como um *hot spot* ou uma descarga elétrica (Serveron, 2007). Mas também será necessário averiguar os valores de concentração destas espécies para corroborar esta possibilidade, sendo necessário também que as concentrações de CO_2 ou CO sejam superiores a 5000 e 500 ppm, respetivamente (Banovic et al., 2015).

Contudo, se a razão tiver um valor superior a 10, pode indicar a degradação térmica da celulose associada a um *hot spot*, onde a temperatura atingida pode ter valores até 150°C (Serveron, 2007).

Para além disso, esta razão pode ser influenciada pelo CO_2 atmosférico que pode entrar no transformador aquando da manutenção, ou naturalmente pelo transformador contactar com a atmosfera e não ser totalmente hermético. Como tal, em amostras de óleo saturado com ar dissolvido, entre 8-10% de ar, podem surgir até 300 ppm de CO_2 adicionais, que contribuem para a razão entre CO_2 e CO , sem ter originado da degradação do papel (Banovic et al., 2015). Posto isto, é aconselhado que sejam sempre efetuadas análises complementares, sempre que se suspeite de degradação do papel, preferivelmente a medição de DPv do papel, para uma boa caracterização do estado de vida do mesmo. Concluindo, este marcador não é o mais adequado como indicador da degradação do papel. Não sendo possível uma medição direta do DPv do papel devido à dificuldade em extrair uma amostra do mesmo, outro ensaio possível de realizar é a análise de compostos furânicos do óleo.

2.6. Compostos furânicos

Averiguar o estado de vida do papel utilizando a técnica de medição do grau de polimerização viscosimétrico, segundo a norma IEC 60450 é a medida direta mais utilizada. Porém, serão necessárias amostras físicas do papel presente no interior do transformador, impossíveis de obter com o transformador em funcionamento. Assim sendo, surgiu a necessidade de encontrar um marcador, ou família de marcadores, que estivessem diretamente relacionados com a degradação da celulose (Pahlavanpour et al., 2003). Diversos autores estudaram o envelhecimento do papel e foi verificado que a formação de compostos furânicos estava relacionada com a degradação do papel, uma vez que

as ligações glicosídicas da celulose são quebradas independentemente dos processos de degradação (Emsley et al., 2000).

Os compostos furânicos são um conjunto de espécies que provêm da degradação de moléculas de glucose. Estas espécies são nomeadamente: 2-furaldeído (2-FAL), 5-hidróximetil-2-furaldeído (5-HMF), 2-acetilfurano (2-ACF), 5-metil-2-furano (5-MEF) e furfurool (2-FOL). O 2-FAL apresenta uma concentração maior face aos restantes compostos e tem uma boa estabilidade a temperaturas de funcionamento normal de transformadores. O coeficiente de partição no sistema óleo/papel é superior ao 5-HMF e ao 2-FOL, mas inferior face aos restantes compostos (2-ACF e 5-MEF), pelo que é possível quantificar esta família de compostos através da análise de amostras de óleo em Cromatografia Líquida de Alto Performance, ou HPLC (Martins, 2007a).

Após ser comprovada a relação entre a degradação de celulose e formação de compostos furânicos, surgiu o interesse em perceber a formação específica do 2-FAL. Foram realizados estudos com moléculas de glucose marcadas com C_{14} em posições diferentes, com o intuito de perceber as espécies formadas, partindo da degradação das moléculas de glucose. Na Figura 2.4 estão esquematizados os dois caminhos possíveis: a pirólise e a hidrólise das moléculas de glucose, sendo que as moléculas de glucose surgem naturalmente com a degradação da macromolécula de celulose (Emsley, 1994).

Duas possibilidades de interpretação dos resultados obtidos por HPLC incidem em monitorizar os valores com o tempo, com o intuito de verificar a tendência do aparecimento destes compostos, ou comparar os valores obtidos com um intervalo de referência, obtido por observação de uma grande população de transformadores (Cheim et al., 2012). Existe ainda a possibilidade de correlacionar a concentração dos compostos furânicos com o grau de polimerização do papel (Brochure, 2007), onde foi verificada a linearidade entre o logaritmo da concentração de 2-FAL e o valor de DPv do papel a diferentes temperaturas (Emsley et al., 2000). Foram propostas correlações por autores diferentes, que seguissem a Equação 2.5, representadas na Tabela 2.7.

$$\log_{10}([2-FAL]) = m * DPv + b$$

m – Declive da correlação;

b – Interseção com o eixo das ordenadas

Equação 2.5- Equação-modelo de correlações entre a concentração de 2-FAL e o valor de DPv (Brochure, 2019).

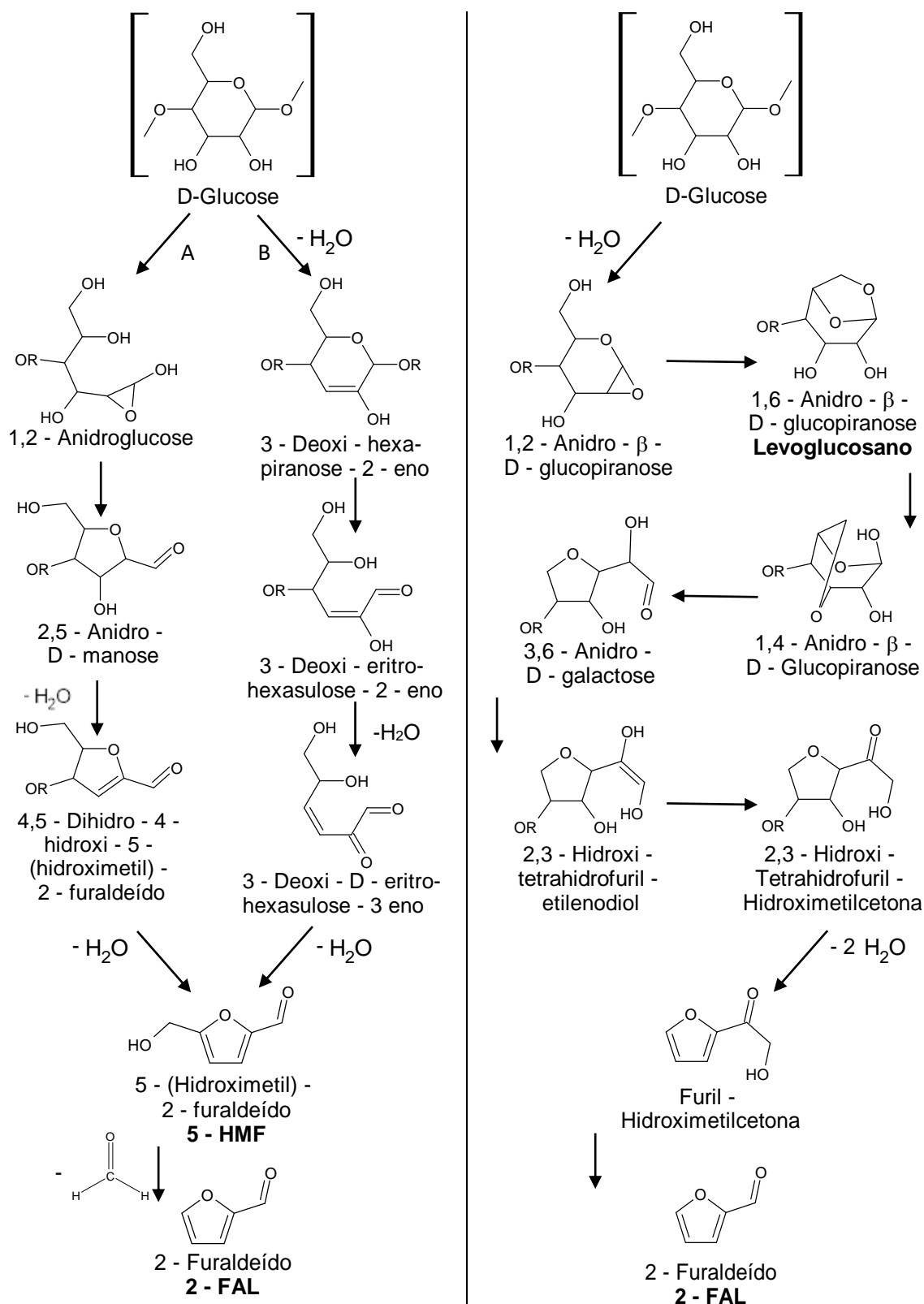


Figura 2.4- Mecanismos de formação do 2-FAL, via pirólise e via hidrólise. Existem dois mecanismos de hidrólise, que são via epóxido (Caminho A, com perda de duas moléculas de água e uma de formaldeído) ou via enol (Caminho B, com perda de 3 moléculas de água e 1 de formaldeído). Pelo mecanismo de pirólise da glucose existe um caminho possível, com formação intermédia de levoglucosano e perda de 3 moléculas de água e 1 de formaldeído (Martins, 2007a). Imagem adaptada de Emsley, 1993.

Tabela 2.7- Correlações encontradas entre a concentração de 2-FAL e o valor de DPv do papel.

| Autor da correlação | Unidades de 2-FAL | Declive | Ordenada | Notas |
|----------------------------------|--------------------------|----------------|-----------------|--------------------------------------|
| Chendong (Cheim et al., 2012) | ppm | -0.0035 | 1.51 | 150 < DPv < 1000 |
| Vuarchex (Cheim et al., 2012) | ppm | -0.0049 | 2.6 | - |
| Burton (Brochure, 2019) | mg/g papel | -0.0036 | 0.714 | - |
| Mulej (Anghel & Gatman, 2019) | ppm | -0.0023 | 1.237 | - |
| Mulej (Anghel & Gatman, 2019) | ppm | -0.0026 | 0.727 | Transformadores reais (25) |
| Martins (Martins, 2010) | ppm | -0.0046 | 2.57 | Transformadores do tipo <i>core</i> |
| Martins (Martins, 2010) | ppm | -0.0046 | 2.25 | Transformadores do tipo <i>shell</i> |
| Ferreira (Ferreira et al., 2019) | ppm | -0.003 | 1.65 | Transformadores reais (9) |

Posteriormente, foram propostas correlações que se baseavam na teoria de cisões da cadeia de celulose por de Pablo, onde afirma que cerca de 20% do papel degrada a um ritmo mais acelerado por ação de *hot spots* (de Pablo, 1999). Estas correlações apresentam formato distinto da apresentada anteriormente na Equação 2.5, e podem ser encontradas na Tabela 2.8.

Tabela 2.8- Correlações encontradas entre a concentração de 2-FAL e o valor de DPv do papel, segundo a teoria de cisões da cadeia de celulose de DePablo (DePablo, 1999).

| Autor da correlação | Unidades de 2-FAL | Equação | Notas |
|-----------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|------------------------------|
| De Pablo (Cheim et al., 2012) | ppm | $DPv = \frac{7100}{8.88 + [2 - FAL]}$ | DPv _{inicial} = 800 |
| De Pablo (Fernández-Diego et al., 2018) | ppm | $DPv = \frac{1850}{2.3 + [2 - FAL]}$ | 150 < DPv < 600 |
| Pahlavanpour (Mtetwa, 2008) | ppm | $DPv = \frac{800}{0.186 \times [2 - FAL] + 1}$ | - |
| Serena (Abu Bakar, 2012) | ppm | $DPv = \frac{7100}{8.88 + [2 - FAL] + 1}$ | - |

Cada correlação origina valores diferentes de DPv, mas uma tendência verifica-se entre correlações, podendo ser observado o mesmo comportamento para papel em início e em fim de vida. É difícil transpor os resultados obtidos por ensaios laboratoriais para transformadores reais, uma vez que a concentração de 2-FAL obtida através de estudos de envelhecimento acelerado é mais elevada que a concentração obtida em transformadores reais com um grau de degradação do papel semelhante (Mulej et al., 2003). Para além dessa diferença entre estudos laboratoriais e casos reais, cada transformador é diferente do seguinte, como tal existe uma variação significativa entre a concentração de 2-FAL em transformadores com o mesmo tempo de operação (Cheim et al., 2012).

É praticamente impossível quantificar compostos furânicos em papel TUK (Thermally Upgraded Kraft, papel que sofreu tratamento térmico a fim de não se degradar a um ritmo tão elevado) (Lundgaard et al., 2005; Jalbert et al., 2007). Para além desta desvantagem, a formação de compostos furânicos derivados de hemicelulose para além de celulose, o que tem implicações tanto para papel Kraft como para papel TUK, uma vez que o próprio papel pode ter composições diferentes, como está demonstrado na Tabela 2.9. Segundo Painter, os compostos furânicos podem ter origem tanto na celulose como na hemicelulose, (Painter, 1973) enquanto Scheirs refere que apenas têm origem na hemicelulose presente no papel isolante utilizado e não na celulose (Scheirs et al., 1998a; Scheirs et al., 1998b). Como a hemicelulose constitui cerca de 10% do papel, chega para ter valores significativos, mas não representa a totalidade da composição do papel (Brochure, 2007).

Tabela 2.9- Composições de papel isolante Kraft e TUK utilizado em transformadores.

| Constituintes do papel | Papel Kraft | | Papel TUK | |
|------------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| | Saha (Saha & Purkait, 2017) | Norazhar (Norazhar et al., 2012) | Kalariya (Kalariya et al., 2014) | Martins (Martins, 2010) |
| Celulose | 75-85% | 80% | 90% | 90% |
| Hemicelulose | 10-20% | 12% | 3-4% | 6-7% |
| Lenhina | 2-6% | 8% | 6-7% | 3-4% |
| Inorgânicos | <0.5% | - | - | - |

Pahlavanpour afirma que a concentração de compostos furânicos absorvidos no papel é cerca de 150 vezes superior à concentração de furânicos dissolvidos no óleo, porém a temperaturas elevadas pode ser detetado 2-FAL em grandes quantidades no óleo devido à migração do mesmo no sentido do papel para o óleo (Pahlavanpour et al., 2003). Ensaios laboratoriais efetuados aos compostos furânicos revelaram que eram estáveis no óleo onde se encontrariam dissolvidos, não apresentando perdas significativas de concentração a temperaturas até 100°C. A temperaturas entre 100 e 160°C o 5-MEF e o 2-ACF quase não apresentam perdas, o 2-FAL apresenta algumas perdas, enquanto o 2-FOL e o 5-HMF apresentam quedas bruscas face à sua concentração inicial, o que indica que a partir dos 100°C os compostos furânicos apresentam estabilidades diferentes no óleo (Cheim et al., 2012).

Ludgaard refere que, apesar das vantagens dos compostos furânicos e a sua relação com a degradação do papel, não deviam ser considerados parâmetros de degradação, mas sim indicadores do envelhecimento (Ludgaard, 2015). Uma investigação feita por um grupo de trabalho por parte do IEEE concluiu que a melhor abordagem para a análise dos compostos furânicos seria uma abordagem comparativa, ou seja, comparar os valores obtidos por transformadores com construções e cargas semelhantes (Brochure, 2019).

2.7. Metanol e etanol

Apesar das desvantagens apresentadas, a quantificação de 2-FAL tem sido utilizada na avaliação da degradação do papel. Porém, recentemente surgiu um marcador promissor (em 2007 surgiu a primeira menção por Jocelyn Jalbert do IREQ), o metanol (Jalbert et al., 2007). A formação deste marcador foi diretamente relacionada com a quebra de ligações entre moléculas de glucose na macromolécula de celulose, as ligações 1,4-beta-glicosídicas. A presença deste marcador em 94% de amostras de óleo recolhidas de mais de 900 equipamentos em funcionamento (Jalbert et al, 2007), bem como o facto deste indicador ser estável em condições de funcionamento normal de transformadores foram razões que levaram ao estudo aprofundado do aparecimento deste marcador oriundo da degradação de celulose. Outra molécula associada à degradação por pirólise da celulose em estudos laboratoriais foi o etanol, uma segunda molécula de álcool que surgia em quantidades elevadas aquando defeitos térmicos a elevadas temperaturas (Arroyo et al., 2015).

Estas moléculas foram associadas a possíveis condições de formação, sendo que o metanol poderia ser utilizado para determinar o estado de envelhecimento do papel isolante em condições normais de funcionamento de um transformador (Jalbert et al., 2007). No entanto, o aparecimento de etanol seria associado a *hot spots* num transformador, zonas onde se atingem temperaturas localizadas mais elevadas no transformador (Rodriguez-Celis et al., 2015). A principal vantagem do metanol face a outros indicadores de degradação do papel, é o facto deste marcador surgir em estágios iniciais de degradação da celulose (Brochure, 2019).

Jalbert quantificou estas moléculas com recurso a um cromatógrafo gasoso por *headspace* acoplado a um espectrofotómetro de massa, GC/MS-HS (Jalbert et al., 2007). Esta combinação de equipamentos permitiu a quantificação precisa destes compostos voláteis com um elevado grau de separação, grau dificilmente atingido utilizando HPLC (N'cho et al., 2016). O funcionamento de um GC por *headspace* baseia-se no processamento da “cabeça” gasosa, isto é, do volume gasoso que surge sobre a amostra de líquido. Em traços gerais, a descrição do método consiste em processar um amostra líquida, cerca de 7 gramas de óleo, que tem os álcoois dissolvidos e após adição de 40 µL de padrão interno (etanol deuterado) esta é aquecida de uma forma controlada (a uma temperatura entre os 40 e os 85°C, durante 15 a 30 minutos), até os álcoois transitarem para a fase gasosa e atingirem equilíbrio. Depois de ser retirado o volume desejado de *headspace* (entre 250 e 1000 µl, dependendo do equipamento) e introduzido na coluna capilar do cromatógrafo gasoso, os resultados são obtidos

sob a forma de cromatogramas e as áreas dos picos das espécies analisadas são calculadas e comparadas com a área do padrão interno utilizado (IEC DTR, 2020).

Relativamente à identificação dos componentes, podem ser utilizados dois tipos de detetores, *flame ion detection*, FID, ou *mass spectrometry*, MS. Um método de detecção possível de ser utilizado num GC/MS é o *selected-ion monitoring* – SIM, caso se selecione um valor ou intervalo de valores de razão massa-carga (m/z) específico para analisar. No caso da razão massa-carga para o metanol e etanol, toma um valor de 31, valor associado à fragmentação dessas espécies (Jalbert et al., 2019).

É utilizado um padrão interno no caso de detecção através de GC/MS. Neste caso o padrão escolhido é o etanol deuterado ou etanol-d6. Jalbert propôs a utilização de padrão interno de modo a compensar a variabilidade associada à preparação de amostras do método. Escolheu esta espécie pois o etanol deuterado não é formado naturalmente no transformador, o valor do pico não é influenciado por ação de ruído e os picos de cromatogramas indicam que esta espécie não é confundida com o metanol ou o etanol. Também poderia ser utilizado o etanol-d5, mas dada a diferença em termos económicos entre ambas estas espécies (o etanol d-5 custa cerca do dobro do etanol-d6) foi dada preferência à utilização de etanol-d6 como padrão interno (Jalbert et al., 2019).

Desde que Jalbert quantificou estas espécies com recurso a cromatografia gasosa por *headspace*, diversas referências foram publicadas, sendo apresentado um quadro-resumo com diferenças encontradas entre elas, na Tabela 2.10 (Jalbert et al., 2007).

Tabela 2.10- Comparação dos parâmetros de sistemas de quantificação de metanol e etanol.

| Parâmetro | Jalbert (Jalbert et al., 2007) | Schaut (Schaut et al., 2011) | Jalbert (Jalbert et al., 2012) | Matharage (Matharage et al., 2015) | Arroyo (Arroyo et al., 2017) |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Quantidade de óleo | 10 mL | 7 mL | 10 mL | 10 g | 10 g |
| Temperatura da amostra (°C) | 60 | 100 | 60 | 90 | 90 |
| Tempo de equilíbrio de agitação (min) | 60 | 40 | 60 | 40 | N.D. |
| Padrão utilizado | N.D. | N.D. | Etanol d-6 | Etanol d-6 | Etanol d-6 |
| Limite de Detecção | 10 ppb | 50 ppb | 4 ppb | N.D. | N.D. |

Até à identificação do metanol como um possível marcador da data da degradação do papel isolante (Jalbert et al., 2007), a família de compostos furânicos descrita previamente era o marcador mais estudado para perceber a degradação do papel, nomeadamente o 2-FAL. O 2-FAL era um marcador que surgia quando o papel já estava bastante degradado e o transformador quase em fim de vida (Jalbert et al., 2007). O aparecimento de metanol em concentrações mais elevadas que os compostos furânicos em estágios iniciais da degradação do papel isolante sugerem que é um marcador

relevante para detetar e quantificar a evolução inicial do DPv do papel (Schaut et al., 2011). Esta espécie também é formada quando se utiliza papel TUK e surge em maior quantidade para um mesmo valor de degradação que papel Kraft, quando se verifica que o 2-FAL é quase inexistente, como tinha sido verificado por Ludgaard (Lundgaard et al., 2005).

Relativamente à cinética de formação de metanol, Gilbert estudou o aparecimento de metanol em estudos de envelhecimento acelerado de papel isolante a temperaturas entre 70 e 130°C, revelando que o metanol aparenta ter uma cinética inicial de formação de pseudo-ordem zero, antes de transitar para ordem superior com o avançar da degradação do papel (Gilbert et al, 2009a). O valor de energia de ativação depende da humidade inicial utilizada, segundo a diferença encontrada nos valores obtidos por Gilbert (107.8 kJ/mol para 1.92% H₂O e 104.7 kJ/mol para 0.47% H₂O). Aparentam ter uma dependência maior com a temperatura a que o ensaio é realizado, visto que os valores obtidos por Jalbert são ligeiramente inferiores ao trabalhar com uma gama de temperaturas superior, entre 130 e 210°C (99.5 e 100.5 kJ/mol, dependendo dos modelos aplicados) (Jalbert et al., 2019).

Jalbert alargou os seus estudos de modo a estudar a estabilidade do metanol no óleo em ampolas a temperaturas entre os 70 e os 130°C (Jalbert et al., 2007). Foi verificado que às temperaturas de 70 e 90°C as concentrações de metanol e de etanol se mantiveram constantes durante a extensão do estudo e a temperaturas mais elevadas a concentração diminuía ligeiramente com o passar do tempo, sendo mais notória a redução do valor de concentração obtido para a temperatura de 130°C. Schaut realizou estudos laboratoriais para verificar a formação de metanol, assim com a estabilidade do mesmo. Schaut envelheceu papel em óleo de forma acelerada a 120°C durante 20 dias (Nynas Nytro Libra, papel e cobre com uma razão volume de óleo-massa de papel utilizado de 18:1). Ao fim desse período, vários *vials* foram preparados e analisados regularmente (de três em três semanas) e Schaut concluiu que o metanol se apresentava estável no óleo a 120°C, para além de que só era formado quando papel também estava presente, não sendo um marcador que tivesse origem na degradação do óleo (Schaut et al., 2011).

Arroyo-Fernández estudou de forma semelhante o envelhecimento de papel isolante e formação de metanol, ao efetuar estudos de envelhecimento acelerado à temperatura de 150°C com óleo mineral e óleo sintético (Arroyo-Fernández et al., 2018). Verificou que em óleo mineral o comportamento de formação do metanol seguia a tendência verificada por outros autores (como Jalbert) de aparecimento linear para degradações iniciais, antes de serem atingidas as regiões cristalinas do papel, onde as ligações glicosídicas são mais dificilmente acessíveis. Relativamente ao óleo sintético, o aparecimento inicial de metanol é semelhante ao observado em óleo mineral, mas após 500 horas (21 dias) inicia-se um período de decréscimo até que a concentração atinge um valor próximo de zero passadas cerca de 2000 horas (83 dias), concluindo que em óleo sintético existia a possibilidade de degradação de metanol algum tempo após a sua formação. Estas conclusões foram comprovadas por Matharage, ao estudar a estabilidade de um padrão com concentração inicial de metanol em óleo sintético a uma temperatura de 130°C. A concentração da amostra manteve-se constante durante um período de 7 dias, ao fim do qual começou a decrescer até um valor de metanol não quantificável, passados 84 dias (Matharage et al., 2018).

Este marcador deve continuar a ser estudado com o intuito de perceber a sua cinética de formação e dependência com fatores como temperatura e humidade inicial. É importante a criação de uma norma internacionalmente aceite onde estão referenciados parâmetros da montagem experimental, bem como os parâmetros de validação do método de quantificação das mesmas.

2.8. Cinética de degradação do papel e formação de metanol

A cinética de degradação do papel é de primeira ordem, dependendo das ligações glicosídicas.

$$\frac{dN}{dt} = -k' \times N$$

N – Ligações glicosídicas não quebradas

T – Tempo

k' – Constante cinética de primeira ordem

Equação 2.6- Equação cinética de primeira ordem da degradação do papel.

A Equação 2.6 pode ser expressa em fração de ligações glicosídicas não quebradas, onde o termo N é substituído por um termo $1 - \frac{1}{DP_n}$. O termo DP_n toma metade do valor de DP_v medido, para se obter a concentração de cadeias quebradas da macromolécula de celulose (Whitmore & Bogard, 1994). Desta forma, ao integrar a Equação 2.6 é obtida a Equação 2.7.

$$\ln\left(1 - \frac{1}{DP_{n_0}}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{DP_{n_t}}\right) = k' \times t$$

DP_{n₀} – Grau de polimerização numérico inicial

DP_{n_t} – Grau de polimerização numérico no instante t

Equação 2.7- Equação cinética de primeira ordem da degradação do papel, integrada.

Para instantes iniciais da degradação, a cinética mais adequada é de pseudo-ordem zero, onde não depende das ligações glicosídicas por quebrar, dada a abundância das mesmas. A equação passa a tomar a forma apresentada na Equação 2.8.

$$\frac{1}{DP_{n_t}} - \frac{1}{DP_{n_0}} = \alpha \times k \times t$$

α - Acessibilidade das ligações glicosídicas

k – Constante cinética específica de cisão das ligações glicosídicas

Equação 2.8- Equação cinética de pseudo-ordem zero da degradação do papel.

Ekenstam modificou a Equação 2.8, para que a constante cinética apresentasse as mesmas unidades da constante obtida para a formação de metanol ($\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$). A adaptação que efetuou incide na multiplicação da concentração de cadeias quebradas por 6.17. Este coeficiente tem em conta o peso molecular de uma molécula de glucose quebrada da cadeia, denominada de unidade $\beta - D - \text{glucopiranosose}$ (Gilbert et al., 2009a).

A velocidade inicial de degradação do papel não depende das ligações 1,4 - β - glicosídicas por quebrar, portanto trata-se de uma cinética de pseudo-ordem zero face às ligações disponíveis. Quando o número de ligações quebradas aumenta com o avançar da degradação do papel, a cinética de degradação do papel transita para uma cinética de primeira ordem, apresentando dependência com as ligações glicosídicas disponíveis. Esta dependência com a concentração de ligações disponíveis, e consequente transição de cinética para ordem superior dá-se geralmente quando o DPv do papel apresenta valores que rondam 300, quando o papel já se encontra próximo do fim da sua vida útil (Brochure, 2007).

Calvini refere que os parâmetros cinéticos obtidos pela análise da equação de Arrhenius não são facilmente utilizados para prever o tempo de vida restante do papel, uma vez que a sua cinética é a soma de diferentes reações de degradação (hidrólise, oxidação e pirólise) (Calvini & Gorassini, 2006). Deste modo, estudos de envelhecimento acelerado devem ser utilizados para simular diferenças entre fatores de degradação, tais como o teor de água inicial, a temperatura de degradação e a presença ou ausência de oxigénio.

Jalbert estudou as cinéticas de degradação do papel e de formação de metanol, obtendo ordens de magnitude semelhantes de energia de ativação e fator pré-exponencial. Deste modo, concluiu que se regem pelo mesmo mecanismo cinético, podendo modelar o comportamento de ambas as reações por cinéticas de pseudo-ordem zero para degradações iniciais, transitando para uma cinética de ordem superior com o avançar da degradação. Jalbert presumiu que a quebra de uma ligação glicosídica da macromolécula de celulose, para além de despolimerizar a celulose, potencialmente formava uma molécula de metanol (Jalbert et al., 2019).

3. Materiais e métodos

3.1. Estudo estatístico dos dados da empresa

Foi efetuado um estudo estatístico à base de dados da empresa, com o intuito de verificar a existência de correlações entre características de construção de transformadores e concentrações de marcadores associados à degradação do papel isolante. Foi utilizado um software estatístico para este estudo e a base de dados da empresa foi exportada para um documento Excel®.

3.1.1. Critérios de processamento dos dados

Os valores da base de dados da empresa foram analisados de forma a excluir entradas inválidas de dados, ou introduzidas de forma incorreta. Deste modo, a totalidade dos dados foi convertida de entradas de texto para entradas de número em colunas criadas para o efeito, e foram aplicados os seguintes critérios no documento Excel® para eliminar as entradas incorretas:

- Foram excluídos transformadores com menos que 3 entradas, uma vez que não tinham interesse do ponto de vista estatístico;
- Foram excluídas entradas em duplicado ou apenas com registo de referência e características de construção do transformador, sem valores em nenhuma das variáveis;
- As entradas foram analisadas caso a caso e excluídas as visivelmente incorretas, como transformadores com anos de construção inferiores ao ano de 1900 e superiores ao ano de 2020, ou transformadores com pesos de óleo superiores a 100 toneladas. O Laboratório informou que estas entradas serviam como amostras-teste, sendo usadas para fazer controlo da base de dados.

Foram criadas colunas no ficheiro Excel® com o intuito de atribuir novas referências aos transformadores, para contabilizar a totalidade dos transformadores a analisar. Desta forma, foram reduzidas as entradas de valores de 15 350 para 12 962, oriundos de 975 transformadores distintos e a partir daí o estudo estatístico foi efetuado.

3.1.2. Transformação dos dados para estudo do 2-FAL

As variações na concentração de 2-FAL devem-se a ações de manutenção aos transformadores, onde é substituído ou regenerado o óleo isolante no seu interior. Estas intervenções baixam a concentração de 2-FAL de um transformador. Foram transformados os dados do documento Excel® na tentativa de simular as manutenções dos transformadores presentes, visto esta informação não estar sempre disponível para todos os transformadores. Aos dados retirados da base de dados da empresa foram acrescentadas colunas onde se tentaram replicar esses ciclos de manutenção do óleo isolante, com base na evolução da concentração de 2-FAL em entradas consecutivas de um mesmo

transformador. Ao examinar o historial de concentração de 2-FAL de cada transformador, quando a concentração de 2-FAL de uma medição apresentasse um valor inferior a dois terços do valor anterior, simular-se-ia a ocorrência de uma manutenção do transformador.

3.2. Validação do método

A validação do método foi efetuada para o ensaio de quantificação de MeOH e EtOH. Os ensaios realizados, assim como os critérios de aceitação, são os descritos no Guia Relacre 13 (Relacre, 2000). Para a quantificação destes, foram preparadas amostras em *vials* de 20 mL, fechados em atmosfera inerte (utilizando hélio), com recurso a uma tampa magnética numa *revolving table* (peça desenhada e construída especificamente para esta análise, pela empresa Sea Marconi). Em anexos (Figura A.4) encontra-se a imagem desta peça. De seguida, as amostras foram inseridas num cromatógrafo gasoso por *headspace* com espectrofotómetro de massa acoplado (GC/MS-HS).

Foram usadas dois conjuntos diferentes de amostras no decorrer da validação do método: amostras-padrão preparadas com concentrações entre 10 ppb e 3000 ppb e amostras de transformadores reais recolhidas em terreno, colhidos segundo a norma IEC 60475.

3.2.1. Calibração

Uma curva de calibração serve para medir a resposta do sistema face a uma, ou mais, amostras de concentração conhecida. Neste caso, prepararam-se oito soluções de concentrações conhecidas de MeOH e EtOH, entre 10 ppb e 3000 ppb e cada solução foi injetada em triplicado no GC/MS-HS. Posteriormente, construiu-se a curva de calibração atendendo a três critérios internos:

- $-3 < Z_{\text{desvios}} < 3$

$$Z_{\text{desvios}} = \frac{\text{desvio}_i - \bar{x}_{\text{desvios}}}{\delta_{\text{desvios}}}$$

Z_{desvios} – Estatística de teste da amostra considerada

desvio_i – Desvio da amostra considerada

\bar{x}_{desvios} – Média dos desvios de todas as amostras consideradas na calibração

δ_{desvios} – Desvio-padrão de todas as amostras consideradas na calibração

Equação 3.1- Cálculo da estatística de teste de cada amostra.

- Coeficiente de Determinação (R^2) ≥ 0.995
- Desvios relativos em relação à quantidade de composto $\leq |15\%|$

3.2.2. Linearidade

A linearidade traduz a capacidade do método reportar resultados diretamente proporcionais à concentração do analito. O gráfico de uma calibração é tipicamente associado a uma regressão linear, no entanto deve ser confirmado. Para tal utilizou-se o teste de Mandel. Este teste calcula os desvios padrão residuais das funções linear e polinomial, utilizando-os para o cálculo da diferença de variâncias. O cálculo foi efetuado com a seguinte equação:

$$DS^2 = (N - 2) \times S_{y/x}^2 - (N - 3) \times S_{y^2}^2$$

DS^2 – Diferença de variâncias

N – Número de padrões da calibração

$S_{y/x}$ – Desvio padrão residual da função de calibração linear

S_{y^2} – Desvio padrão residual da função de calibração polinomial

Equação 3.2- Cálculo da diferença de variâncias, necessária para o teste de linearidade de Mandel.

É necessário calcular o valor teste, PG, para comparar com o valor da distribuição F de Fisher para um nível de significância de 1%:

$$PG = \frac{DS^2}{S_{y^2}^2}$$

PG – Valor teste

DS^2 – Diferença de variâncias

$S_{y^2}^2$ – Variância residual da função de calibração polinomial

Equação 3.3- Cálculo do valor teste PG, necessário para o teste de linearidade de Mandel.

O valor teste PG é comparado com o valor de F.

- Se $PG \leq F$, o ajuste linear é o mais adequado;
- Se $PG > F$, o ajuste polinomial será o mais indicado para a calibração.

Para efetuar o estudo da linearidade de um método pode ser efetuada uma representação linear dos pontos obtidos, onde o valor da resposta (y), pode ser calculado através da concentração lida pelo equipamento (x). Este método de avaliar se uma calibração deve ser linear ou polinomial denomina-se Método dos Mínimos Quadrados. Pela equação seguinte é possível obter a representação dos dados e posteriormente verificar se se trata de uma linearização ou não.

$$y = m \times x + b$$

y – Área de analito

m – Declive da reta de calibração

x – Concentração de analito medida pelo equipamento

b – Ordenada na origem da reta de calibração

Equação 3.4- Equação utilizada para o método dos mínimos quadrados.

Após obter as retas pretendidas, efetua-se uma análise aos coeficientes de determinação obtidos (R^2), que toma valores entre [0, 1]. Quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor qualidade o ajuste linear apresenta.

3.2.3. Limite de Detecção

O limite de deteção é a menor quantidade de analito possível de detetar, com certeza estatística, numa amostra. Este limite foi calculado de duas formas diferentes, através de parâmetros da curva de calibração e através do desvio padrão de uma série de amostras vestigiais.

O método utilizando o declive e a interseção das retas de calibração obtidas é calculado com a seguinte equação.

$$L.D. = \frac{(3.3 \times S_{y/x})}{b}$$

L.D. – Limite de deteção

$S_{y/x}$ – Desvio-padrão residual da reta

b – Declive da reta considerada

Equação 3.5 - Cálculo do limite de deteção utilizando parâmetros obtidos na reta de calibração.

O método para o cálculo do limite de deteção com o desvio-padrão de uma série de amostras de um padrão de concentração vestigial é calculado com o auxílio da seguinte equação.

$$L.D. = x_0 + 3.3 \times \delta_0$$

L.D. – Limite de deteção

x_0 – Média de uma série de brancos. $x_0 \sim 0$

δ_0 – Desvio padrão das injeções do padrão vestigial

Equação 3.6- Cálculo do limite de deteção utilizando valores obtidos analiticamente.

3.2.4. Limite de Quantificação

O limite de quantificação é a concentração de analito que é possível quantificar numa amostra, com certeza estatística. Este limite foi calculado com recurso ao declive e ao desvio padrão das retas de calibração, de ambas as espécies estudadas, através da seguinte fórmula.

$$\text{L.Q.} = \frac{(10 \times S_{y/x})}{b}$$

L.Q. – Limite de quantificação

$S_{y/x}$ – Desvio-padrão residual da reta

b – Declive da reta considerada

Equação 3.7- Cálculo do limite de quantificação utilizando parâmetros obtidos na reta de calibração.

Posteriormente calculado de uma forma analítica com recurso à fórmula abaixo, de modo a comprovar o limite calculado anteriormente.

$$\text{L.Q.} = x_0 + 10 \times \delta_0$$

L.Q. – Limite de quantificação

x_0 – Média de uma série de brancos. $x_0 \sim 0$

δ_0 – Representa o desvio padrão das injeções do padrão vestigial

Equação 3.8- Cálculo do limite de quantificação utilizando valores obtidos analiticamente.

3.2.5. Repetibilidade do método

De forma a verificar a precisão efetuou-se um ensaio de repetibilidade do método, repetindo a preparação de uma amostra, com o intuito de medir a variabilidade associada ao procedimento e preparação das mesmas. Para a determinação da repetibilidade foram analisadas amostras em separado, tendo sido feitas um número de injeções maior ou igual a 10. Foram tidos em conta dois critérios para este método:

- A diferença entre medições consecutivas ser inferior ao limite de repetibilidade (r) para um nível de confiança de 95%:

$$r = 2.8 \times \sqrt{S_{ri}^2}$$

r – Limite de repetibilidade

S_{ri}^2 – Variabilidade da repetibilidade

Equação 3.9- Cálculo do valor do limite de repetibilidade.

- O Coeficiente de Variação de repetibilidade (CV_r) ser inferior a 10%.

$$CV_r = \frac{S_{ri}}{\bar{x}} \times 100$$

CV_r – Coeficiente de variação de repetibilidade

S_{ri} – Desvio padrão da repetibilidade

\bar{x} – Média das medições da repetibilidade da amostra

Equação 3.10- Cálculo do valor do coeficiente de variação de repetibilidade.

3.2.6. Precisão Intermédia

A fim de averiguar variabilidade intra-laboratorial do método, foram realizadas injeções de uma amostra por analistas diferentes no mesmo dia, assim como em dias diferentes. Após processamento dos resultados, procedeu-se ao cálculo do desvio padrão relativo (RSD):

$$RSD = \frac{\delta}{\bar{x}} \times 100$$

RSD – Desvio padrão relativo (%)

δ – Desvio padrão das injeções consideradas

\bar{x} – Média das injeções consideradas

Equação 3.11- Cálculo do valor do desvio padrão relativo.

3.2.7. Ensaio de Recuperação

A fim de averiguar a exatidão do método efetuou-se o ensaio de recuperação, onde foi adicionado um padrão de concentração conhecida a uma amostra (1:1), com o intuito de comparar o valor obtido (valor experimental) com o valor calculado. Utilizando a Equação 3.12 é possível efetuar o cálculo da percentagem de recuperação:

$$\text{Recuperação obtida (\%)} = \frac{\text{Valor}_{\text{experimental}}}{\text{Valor}_{\text{calculado}}} \times 100$$

Equação 3.12- Cálculo da percentagem de recuperação.

Caso a taxa de recuperação tenha valores fora da gama de aceitação (entre 90% e 110%) é necessário efetuar a repetição do ensaio de recuperação.

3.3. Envelhecimento acelerado

Para a realização do estudo do envelhecimento acelerado do papel foi necessária a preparação de ampolas e posterior manipulação das mesmas. Em anexos encontram-se tabelas dos equipamentos utilizados para efetuar os testes descritos de seguida (Tabelas A.1 e A.2).

3.3.1. Preparação dos ensaios

Foram utilizadas ampolas de vidro borosilicatado de 250 mL, com formato cilíndrico (4 cm de diâmetro e 20 cm de altura). As ampolas tinham um gargalo no topo, com cerca de 4 cm de altura e 1 cm de diâmetro. Antes da sua utilização, cada ampola foi lavada com acetona e colocada em estufa a cerca de 90°C para secar durante uma noite.

Uma tira de papel Kraft (1 g, Motra) foi introduzida na ampola onde seria realizado o ensaio, juntamente com uma placa de cobre polido (cerca de 3 g, formato retangular). Estas foram sujeitos a um processo de secagem dentro de uma estufa, a cerca de 90°C durante 24 horas no mínimo, com recurso a uma bomba de vácuo.

O óleo (Nynas Nytro Taurus) foi previamente seco em banho de água quente, a cerca de 75°C, com agitação e recurso adicional de bomba de vácuo, com o intuito de obter óleo com teor de água inferior a 5 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$.

A razão mássica papel/óleo utilizada foi de cerca de 110, uma vez que em cada ampola foram introduzidos aproximadamente 125 mL de óleo e 1 grama de papel. A placa de cobre foi inserida com o intuito de simular a presença do condutor elétrico no interior de um transformador real, para além de funcionar como catalisador das reações de degradação do papel e óleo utilizados.

Foram preparadas ampolas com papel, óleo e cobre de modo a simular o interior de um transformador e ampolas denominadas “branco” que continham apenas óleo seco, sendo consideradas amostras de controlo. O óleo foi inserido, em ambos os tipos de ampolas, dentro de um saco de azoto de modo a manter a atmosfera no interior das mesmas o mais inerte possível.

Com o intuito de verificar o efeito da adição do catalisador metálico na degradação do óleo das ampolas “branco”, foi realizada uma alteração à preparação das experiências, adicionando-se uma placa de cobre no interior das ampolas “branco”.

3.3.2. Realização dos ensaios

Foram realizados ensaios a diferentes temperaturas (80°C, 105°C, 120°C, 140°C e 160°C) e em todos os ensaios foi realizado simultaneamente um estudo complementar (à exceção da temperatura de 160°C devido à rápida degradação dos componentes do sistema). Este estudo

complementar visava analisar o efeito da substituição do óleo das ampolas na degradação do papel presente no seu interior.

No dia da amostragem, as ampolas foram retiradas da estufa e colocadas a arrefecer até à temperatura ambiente num local onde a luz solar não incidia nas mesmas, de forma a evitar degradação adicional do sistema. Seguidamente, as ampolas foram abertas, o óleo no seu interior foi retirado para seringas de 30 e 50 ml e o papel foi analisado.

3.3.3. Análises analíticas

As análises efetuadas ao óleo e papel encontram-se descritas nos seguintes subcapítulos.

3.3.3.1. Teor de água

O teor de água do óleo foi quantificado segundo a norma CEI 60814, assim como o procedimento para efetuar a medição do teor de água em amostras de papel.

3.3.3.2. Acidez

A acidez potenciométrica foi medida seguindo a norma CEI 62021.1. No decorrer do trabalho foram utilizados dois equipamentos diferentes, pois o primeiro equipamento foi sujeito a calibração.

3.3.3.3. Análise de gases dissolvidos

A análise dos gases dissolvidos foi efetuada segundo a norma CEI 60567 para análise de gases dissolvidos em óleos isolantes minerais. Foram utilizados dois equipamentos diferentes, segundo critério do analista responsável.

3.3.3.4. Compostos furânicos

A preparação e processamento das amostras para a quantificação de compostos furânicos seguiu o protocolo descrito na norma CEI 61198.

3.3.3.5. Grau de polimerização do papel

A determinação do grau de polimerização do papel foi efetuada seguindo a metodologia descrita na norma CEI 60450.

3.3.3.6. Metanol e etanol

Na ausência de norma aceite para a preparação e análise de amostras de óleo no GC/MS-HS, foram seguidas as indicações descritas no relatório técnico IEC DTR 10/1112.

3.3.4. Estudo da degradação dos compostos furânicos

Foi efetuado um estudo da degradação dos compostos furânicos, para averiguar a estabilidade destes compostos em óleo na presença de catalisador (cobre), à temperatura de 120°C.

Foi preparada uma solução padrão de óleo com cerca de 7 ppm de cada composto furânico (5-HMF, 2-FOL, 2-FAL, 2-ACF, 5-MEF). As ampolas foram preparadas em atmosfera de azoto, com cerca de 125 ml do padrão de óleo e uma placa de cobre (cerca de 3 g). Após o fecho das ampolas, estas foram introduzidas em estufa à temperatura de 120°C, temperatura utilizada em estudo semelhante de degradação de compostos furânicos (Cheim et al., 2012). As ampolas foram abertas semanalmente após duas semanas dentro da estufa, e os resultados foram posteriormente agrupados e analisados.

4. Discussão de resultados

4.1. Estudo estatístico da base de dados da Labelec

Após aplicação dos critérios descritos no subcapítulo 3.1.1 aos dados da empresa, o estudo estatístico foi efetuado.

4.1.1. Correlações entre variáveis consideradas

A Tabela 4.1 permite visualizar a matriz de correlações, contendo valores numéricos associados a cada combinação entre variáveis. Quanto mais significativa for a correlação entre duas variáveis, mais o valor numérico apresentado se aproxima de 1 ou -1, sendo a correlação positiva ou negativa respectivamente.

Tabela 4.1- Matriz de correlações entre marcadores de degradação do papel isolante e características de construção dos transformadores.

| Variável | Potência, kVA | Tensão, kV | Peso Óleo, ton | 2-FAL, ppm | CO ₂ , mL/L | CO, ppm | Acidez, mg/g | Teor Água, µL/L |
|------------------------|---------------|------------|----------------|------------|------------------------|---------|--------------|-----------------|
| Potência, kVA | 1 | 0.69 | 0.75 | -0.08 | 0.31 | 0.25 | -0.06 | -0.12 |
| Tensão, kV | 0.69 | 1 | 0.67 | -0.10 | 0.25 | 0.33 | -0.06 | -0.21 |
| Peso Óleo, ton | 0.75 | 0.67 | 1 | -0.07 | 0.30 | 0.27 | -0.04 | -0.10 |
| 2-FAL, ppm | -0.08 | -0.10 | -0.07 | 1 | 0.19 | 0.15 | 0.35 | 0.31 |
| CO ₂ , mL/L | 0.31 | 0.25 | 0.30 | 0.19 | 1 | 0.66 | 0.27 | 0.30 |
| CO, ppm | 0.25 | 0.33 | 0.27 | 0.15 | 0.66 | 1 | 0.38 | 0.21 |
| Acidez, mg/g | -0.06 | -0.06 | -0.04 | 0.35 | 0.27 | 0.38 | 1 | 0.45 |
| Teor Água, µL/L | -0.12 | -0.21 | -0.10 | 0.31 | 0.30 | 0.21 | 0.45 | 1 |

A Figura 4.1 apresenta as correlações das variáveis sob a forma de mapa de cores, onde os valores numéricos são substituídos por cores. Desta forma, quanto mais significativa for a correlação, mais intensa será a cor do quadrado da correlação, sendo os extremos representados pelas cores vermelho e azul, para correlações negativas e positivas respectivamente.

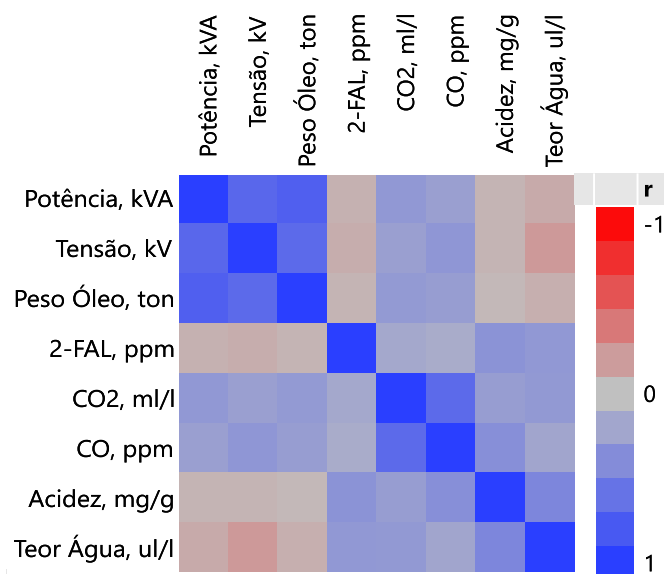


Figura 4.1- Mapa de cores da matriz de correlações entre marcadores da degradação do papel isolante e características de construção dos transformadores.

Pela Figura 4.1 é possível observar correlações positivas significativas entre a Potência, Tensão e Peso Óleo. Portanto, quanto maior a potência que um transformador tenha, maior será a sua tensão e mais óleo será necessário para o isolar devidamente, como seria de esperar.

Face a correlações entre os marcadores presentes no óleo, oriundos da degradação do sistema papel/óleo (2-FAL, CO₂, CO, Acidez e Teor Água), é possível constatar-se uma correlação positiva significativa entre o CO₂ e o CO, indicando que ambos são formados em simultâneo no interior de um transformador, fruto da degradação do papel (Moodley, 2012). Outra correlação significativa verifica-se entre a acidez e o teor de água do óleo, ambos associados à hidrólise da celulose (Cheim et al., 2012). É possível observar correlações positivas significativas entre a concentração de 2-FAL, a acidez e o teor de água do óleo. Existem correlações positivas menos significativas nas restantes correlações verificadas entre os marcadores considerados, o que demonstra que à medida que a celulose se degrada, independentemente do mecanismo (oxidação, hidrólise ou pirólise), estes marcadores vão sendo formados.

Existem correlações negativas não significativas entre as características de construção (Potência, Tensão e Peso Óleo) e a concentração de 2-FAL e entre as características de construção e o teor de água do óleo. Tais correlações demonstram que à medida que os transformadores apresentam maiores dimensões, são explorados com mais precauções e sofrem manutenção mais frequentemente, de modo que as características físico-químicas do óleo estão em melhores condições.

É possível concluir que as características de construção dos transformadores e os marcadores apresentam correlações positivas entre si. No entanto, não é possível tirar nenhuma conclusão entre a construção do transformador e a formação de 2-FAL, pois dada a extensão dos dados, são englobados transformadores com diferentes características e perfis de carga.

4.1.2. Análise dos Componentes Principais

Com o intuito de reduzir a dimensionalidade das variáveis que influenciavam a concentração de 2-FAL dos transformadores, foi elaborada uma Análise dos Componentes Principais, PCA. Foram utilizadas as variáveis consideradas anteriormente e por cada variável considerada foi criado um componente principal com um valor próprio, para um total de 7 componentes principais. Na Figura 4.2 é possível observar os valores próprios associados aos componentes principais dos dados, ordenados por ordem decrescente de valor.

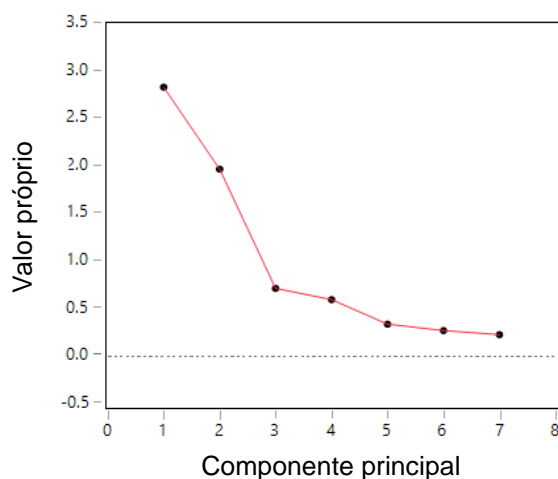


Figura 4.2- Valores próprios do PCA para cada um dos 7 componentes principais.

O PCA tenta condensar o máximo da variabilidade do sistema nos primeiros componentes principais, de modo a prever o comportamento do sistema quando são consideradas menos dimensões. É possível observar na Figura 4.2 que os dois primeiros componentes apresentam valores próprios elevados, ou seja, irão manter uma elevada parte da variabilidade do sistema, enquanto os restantes componentes têm valores inferiores, isto é, não alteram a variabilidade significativamente.

Tabela 4.2- Valores próprios de cada componente principal.

| Componente principal | Valor próprio | Percentagem, % | Pareto | Percentagem Cumulativa, % |
|----------------------|---------------|----------------|--------|---------------------------|
| 1 | 2.84 | 40.55 | | 40.55 |
| 2 | 1.98 | 28.23 | | 68.78 |
| 3 | 0.72 | 10.32 | | 79.10 |
| 4 | 0.60 | 8.63 | | 87.73 |
| 5 | 0.35 | 4.94 | | 92.67 |
| 6 | 0.28 | 3.97 | | 96.64 |
| 7 | 0.24 | 3.36 | | 100 |

Pela Tabela 4.2 é possível verificar que, ao reduzir a dimensionalidade para 2 componentes principais, é possível manter cerca de 70% da variância da totalidade dos dados originais considerados. Na Figura 4.3 pode ser observada a representação gráfica dos dois primeiros componentes e quais das variáveis consideradas mais influenciam a concentração de 2-FAL dentro destes componentes principais.

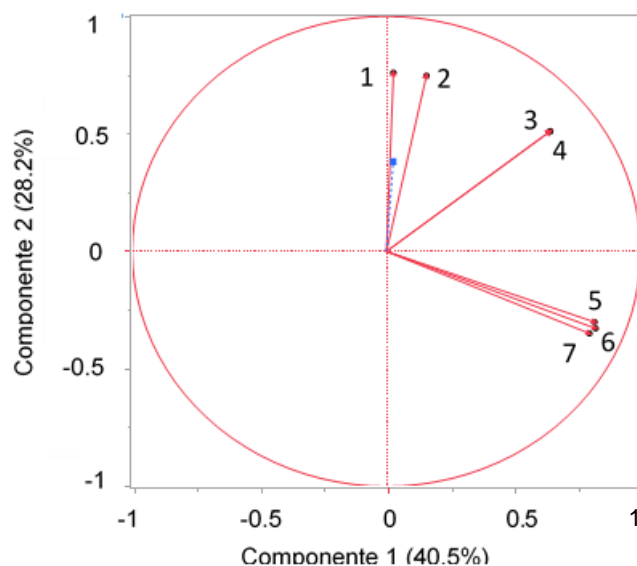


Figura 4.3- Vetores próprios das variáveis dos primeiros dois componentes principais, relativamente à contribuição para a concentração de 2-FAL. Legenda: 1- Teor Água, 2- Acidez, 3- CO₂, 4- CO, 5- Peso Óleo, 6- Potência, 7- Tensão.

Na Figura 4.3 são visíveis os vetores próprios de cada variável e a sua contribuição em cada um dos componentes principais, com as coordenadas dos vetores próprios representadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3- Coordenadas dos vetores próprios das variáveis em relação aos dois primeiros componentes principais.

| Variável | Componente principal 1 | Componente principal 2 |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| Potência, kVA | 0.49 | -0.23 |
| Tensão, kV | 0.47 | -0.25 |
| Peso Óleo, ton | 0.49 | -0.21 |
| CO ₂ , mL/L | 0.38 | 0.36 |
| CO, ppm | 0.38 | 0.36 |
| Acidez, mg/g | 0.09 | 0.53 |
| Teor Água, µL/L | 0.02 | 0.54 |

Na Figura 4.3, o vetor azul é a variável dependente dos componentes principais (a concentração de 2-FAL) e está representado para observar a sua relação com os restantes vetores próprios. Neste caso, todos os vetores próprios apresentam contribuições semelhantes para a variável dependente, pois apresentam tamanhos semelhantes.

As contribuições dos vetores próprios de CO₂ e CO (Figura 4.3, números 3 e 4) face ao 2-FAL apresentam igual contribuição, uma vez que as extremidades destes vetores estão praticamente sobrepostas.

O vetor da variável dependente (2-FAL) e os vetores próprios do teor de água e a acidez do óleo (números 1 e 2 da Figura 4.3), estão direcionadas no mesmo sentido e apresentam ângulos agudos com abertura reduzida, logo existem correlações positivas significativas entre si.

O vetor próprio da variável dependente (2-FAL) apresenta um ângulo obtuso para com os três vetores das características de construção dos transformadores (potência, tensão e peso de óleo – números 6, 7 e 5 da Figura 4.3, respetivamente), o que implica a existência de uma correlação negativa entre elas.

A existência de um ângulo reto implica que dois vetores não apresentam correlação entre si, ou apresentam uma correlação pouco significativa, caso o ângulo tenha uma abertura próxima de 90°. Pode ser verificado na Figura 4.3 entre os vetores próprios da acidez do óleo (número 2) e as características de construção dos transformadores (números 5, 6 e 7).

As correlações obtidas após análise dos componentes principais da Figura 4.3 podem ser confirmadas pela matriz de correlações (Tabela 4.1) ou mapa de cores da mesma (Figura 4.1), o que reforça as correlações encontradas entre as variáveis consideradas, mesmo após reduzir a dimensionalidade do sistema.

4.1.3. Evolução do 2-FAL

O estudo da evolução da concentração de 2-FAL nos transformadores está dependente de variáveis não contabilizadas na base de dados da empresa, como o perfil de carga a que um transformador está sujeito, ou variáveis incompletas como os regimes de manutenção. Dois transformadores podem ser idênticos em termos de construção, mas caso sejam sujeitos a cargas diferentes aquando o seu funcionamento ou regimes de manutenção diferentes, os valores registados de concentração de 2-FAL podem variar como pode ser observado na Figura 4.4 (Urquiza et al., 2015)

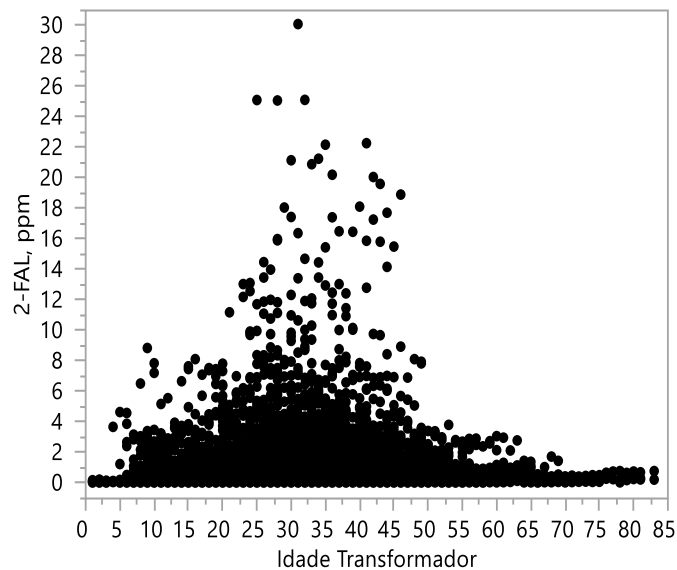


Figura 4.4- Variação da concentração de 2-FAL com a idade do transformador.

É possível verificar a variabilidade dos valores de concentração de 2-FAL em transformadores com a mesma idade. Pela Figura 4.4 é possível observar que para idades iniciais de transformadores, a concentração de 2-FAL não é tão significativa do que em idades mais avançadas. Parece haver um decréscimo da concentração de 2-FAL em transformadores com idades muito avançadas, o que indica que sofrem manutenções mais frequentes (substituições ou regenerações).

Após a transformação de dados como descrito no subcapítulo 3.1.2, para cada transformador foram verificados os casos registados de manutenções na base de dados e comparados com as manutenções simuladas. Na Figura 4.5 está um caso onde foi possível simular a realização de manutenção ao óleo isolante do transformador e validar com informação da base de dados.

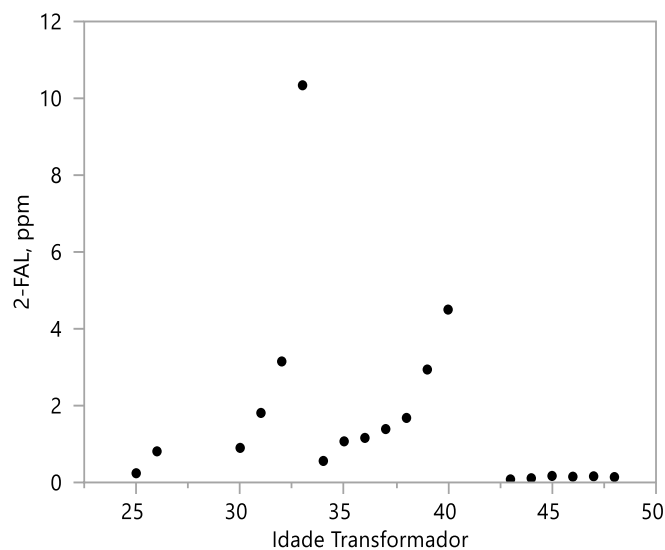


Figura 4.5- Historial de concentração de 2-FAL do transformador A.

Ao verificar os valores de concentração de 2-FAL do transformador A, foram simuladas duas manutenções, entre os 33 e os 34 anos e entre os 40 e os 43 anos, visto terem surgido quedas significativas de concentração de 2-FAL (cerca de 10 para 0.5 ppm na primeira e cerca de 4.5 para 0.1 ppm na segunda). Após consulta da base de dados, verificou-se o registo da segunda manutenção, no mesmo local da manutenção simulada. Na Figura 4.6 estão representados os ciclos de vida do óleo isolante, antes e depois da manutenção simulada e verificada na base de dados como tendo existido.

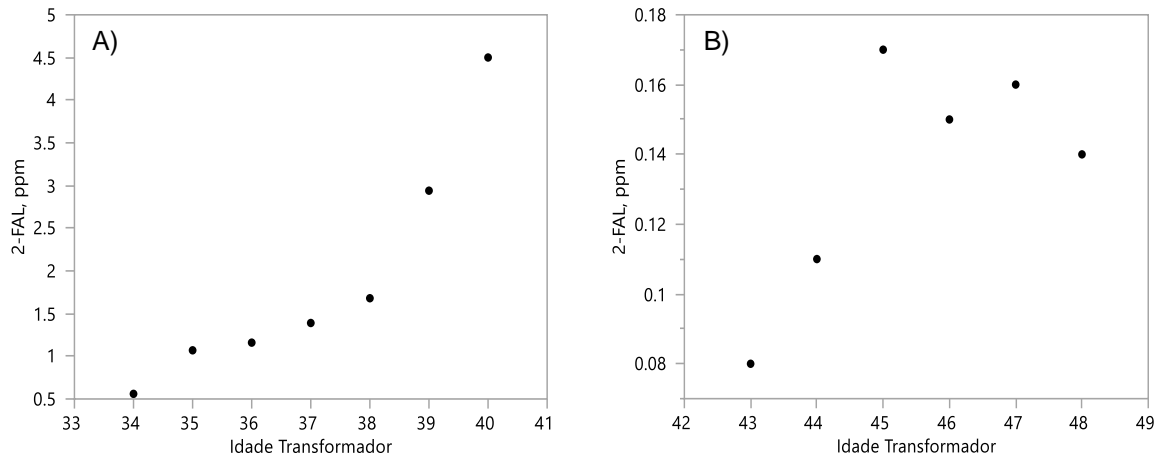


Figura 4.6- Ciclos de vida de óleo isolante do transformador A. A) Segundo ciclo, antes da manutenção simulada. B) Terceiro ciclo, depois da manutenção simulada.

Na Figura 4.7 é possível observar outro exemplo de transformador (transformador B), onde foi simulada uma manutenção, tendo sido posteriormente verificada na base de dados do Laboratório.

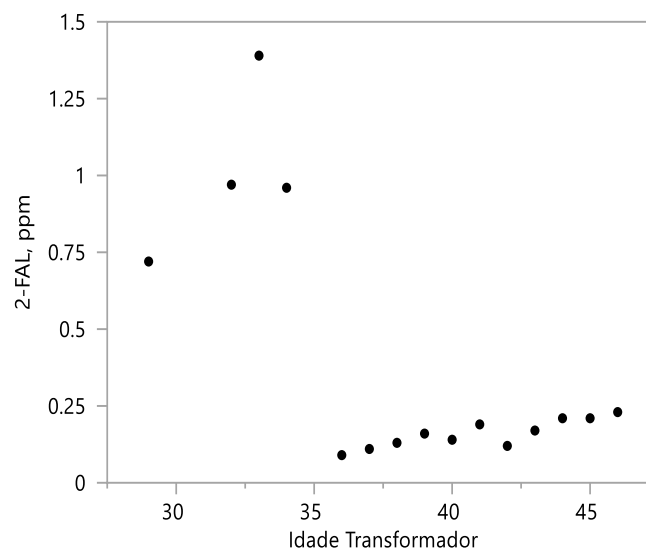


Figura 4.7- Historial de concentração de 2-FAL do transformador B.

Considerando o transformador B, Figura 4.7, este apresentava quedas de concentração de 2-FAL em dois períodos diferentes (cerca de 1 para 0.09 ppm entre os 34 e os 36 anos e cerca de 0.2 para 0.12 ppm entre os 41 e os 42 anos). Tal como no transformador A, novamente foram simuladas duas manutenções e a base de dados apresentava registo da segunda manutenção, no entanto não havia informação acerca da possível existência da primeira manutenção simulada. Após a primeira manutenção é possível observar uma alteração do comportamento da formação de 2-FAL, observando um aumento de concentração mais gradual. Na Figura 4.8 estão representados os ciclos de vida do óleo isolante, antes e depois da manutenção.

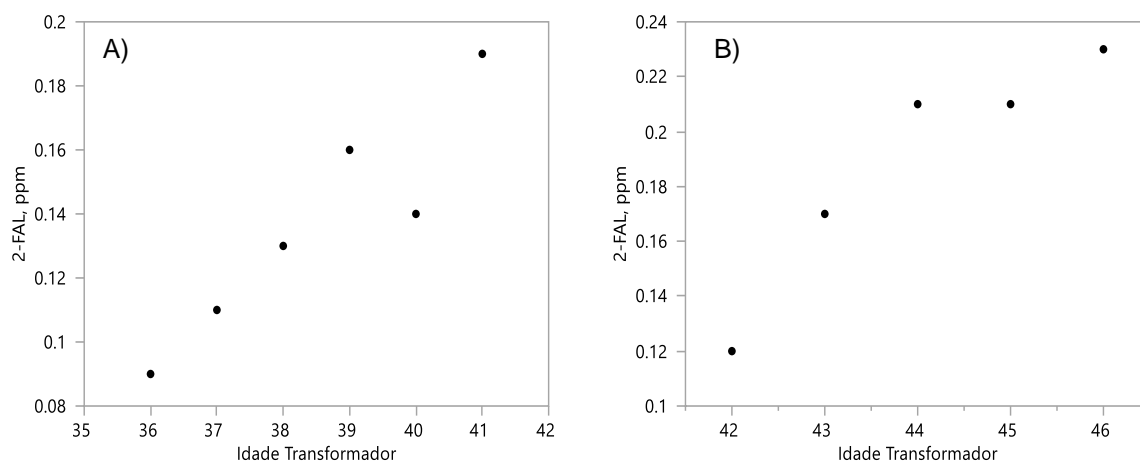


Figura 4.8- Ciclos de vida de óleo isolante do transformador B. A) Segundo ciclo, antes da manutenção simulada. B) Terceiro ciclo, depois da manutenção simulada.

O estudo estatístico de marcadores de degradação do papel isolante, como o 2-FAL, em transformadores elétricos tem potencial para ser aplicado na previsão de valores futuros dos mesmos, assim como na calendarização de manutenções dos transformadores. No entanto, será necessário ter em consideração mais variáveis, pois foram verificadas situações onde pode não ter ocorrido manutenção do transformador, principalmente para concentrações reduzidas de 2-FAL.

Uma vez que recentemente o Laboratório iniciou a monitorização da concentração de metanol e etanol de transformadores, o historial dos mesmos ainda se encontra com baixo conteúdo. Porém, com o aumento do número de dados relativamente às concentrações destes álcoois, levando ao aumento de dados históricos presentes na base de dados, também seria interessante a criação e aplicação de modelos que possam prever a concentração futura destes marcadores em transformadores com base nos valores históricos de cada transformador.

4.2. Validação do método de quantificação de metanol e etanol

Com recurso ao procedimento descrito no subcapítulo 3.2, foram determinados parâmetros de modo a demonstrar que o método de deteção e quantificação de metanol e etanol cumpre as características necessárias para que os resultados obtidos tenham a qualidade exigida, segundo o Guia Relacre 13 (Relacre, 2000).

4.2.1. Sensibilidade e especificidade do método

O tempo de retenção do metanol ronda os 6,3 minutos e do etanol ronda os 8,2 minutos no espectrofotómetro de massa. A Figura 4.9 representa o cromatograma de um padrão preparado de concentração conhecida (500 ppb de metanol e de etanol). O método consegue detetar ambas as espécies com pouco ou nenhum ruído de fundo, em picos distintos, simétricos e bem definidos. No caso do etanol, o equipamento deteta outra espécie imediatamente antes do pico, mas consegue distinguir entre elas, impedindo a contabilização de ambas num só pico.

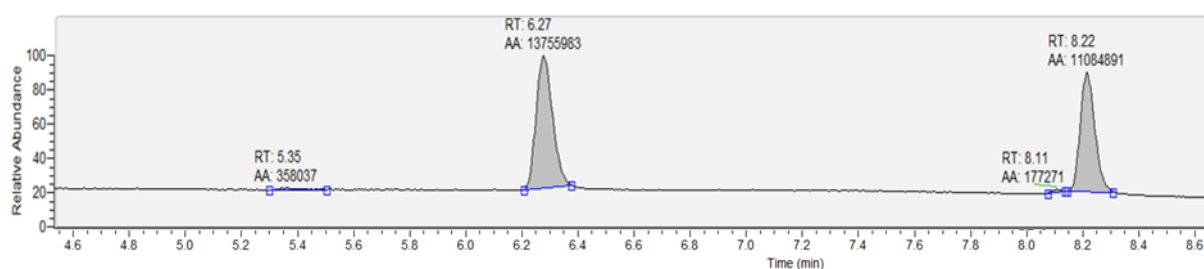


Figura 4.9- Cromatograma obtido pelo equipamento, com picos de metanol e etanol.

Este método utiliza um padrão interno, o etanol deuterado (etanol d-6), que auxilia a obtenção da concentração dos analitos, ao realizar o cálculo da razão entre as áreas dos picos de ambas as espécies e o pico do padrão interno. O padrão interno também consegue ser detetado sem a interferência de ruído, obtendo-se um pico claro e localizado como observado na Figura 4.10.

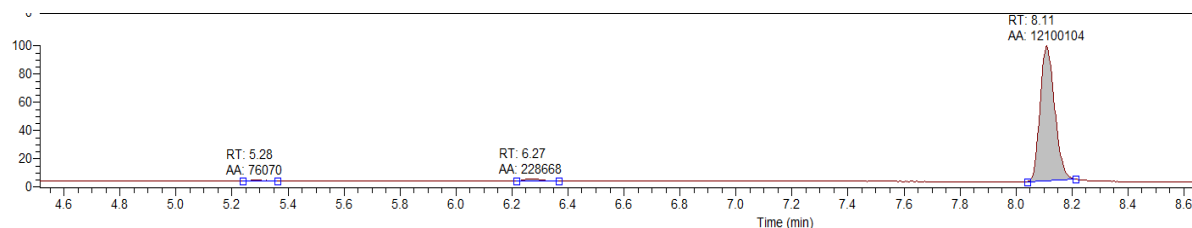


Figura 4.10- Cromatograma obtido pelo equipamento com pico do padrão interno, etanol deuterado (etanol d-6).

Através da análise dos cromatogramas dos analitos e de padrão interno, é possível afirmar que o método utilizado é seletivo no sentido em que consegue identificar metanol e etanol de uma forma distinta dentro de uma amostra contendo diversas espécies. O método também se verificou específico no sentido em que é possível discriminar os analitos relativamente a outras substâncias presentes na amostra, conhecidas ou não.

4.2.2. Quantificação

Para averiguar a quantificação correta dos analitos pelo método, efetuaram-se curvas de calibração, assim como o cálculo de parâmetros como a linearidade do método e limites de deteção e quantificação.

4.2.2.1. Calibração

Para efetuar a calibração do método, foi necessário preparar uma série de soluções padrão, como descrito no subcapítulo 3.2.1. As concentrações estão apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Concentração dos padrões preparados para a calibração.

| Concentração, ppb | | |
|-------------------|---------|---------|
| Padrão | MeOH | EtOH |
| P-10 | 12.06 | 12.05 |
| P-50 | 51.20 | 51.14 |
| P-100 | 104.20 | 104.07 |
| P-250 | 257.20 | 256.87 |
| P-500 | 825.27 | 824.22 |
| P-1000 | 1013.54 | 1012.26 |
| P-2000 | 2060.54 | 2057.93 |
| P-3000 | 3064.67 | 3060.80 |

Para que a calibração cumpra com os três critérios mencionados no subcapítulo 3.2.1, é necessário partir a curva em duas para cada um dos compostos, para duas gamas de concentrações distintas, uma de concentrações baixas e outra de concentrações altas. Para esta calibração, a concentração onde se realiza a separação é de 1000 ppb. Na Tabela 4.5 é possível observar as quatro combinações possíveis entre estas espécies.

Tabela 4.5- Combinações possíveis de serem encontradas aquando do processamento de amostras.

| Espécies analisadas | Metanol, concentração alta | Metanol, concentração baixa |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Etanol, concentração alta | MeOH - A + EtOH - A | MeOH - B + EtOH - A |
| Etanol, concentração baixa | MeOH - A + EtOH - B | MeOH - B + EtOH - B |

Na Tabela 4.6, estão representadas as diferentes concentrações utilizadas para a calibração de concentrações baixas de metanol, assim como a dispersão das réplicas efetuadas em torno do valor esperado.

Tabela 4.6- Padrões utilizados para a reta de calibração de concentrações baixas de metanol.

| Concentração, ppb | Área MeOH/Área PI | RSD, % |
|-------------------|-------------------|--------|
| 12.06 | 0.034 | 1.84 |
| 51.20 | 0.104 | 2.68 |
| 104.20 | 0.191 | 0 |
| 257.20 | 0.389 | 3.53 |
| 1013.54 | 1.582 | 0 |

A razão entre a área de metanol e de padrão interno aumenta, pois aumenta a concentração do analito, logo, a área do pico no cromatograma, enquanto a área do padrão interno é a mesma pois é usado um volume igual em todos os *vials*. Quando o RSD apresenta um valor igual a 0, indica que foi utilizado apenas um ponto para essa concentração. Nas Figuras 4.11 e 4.12 estão representadas a reta de calibração para concentrações baixas de metanol e a distribuição dos resíduos da mesma.

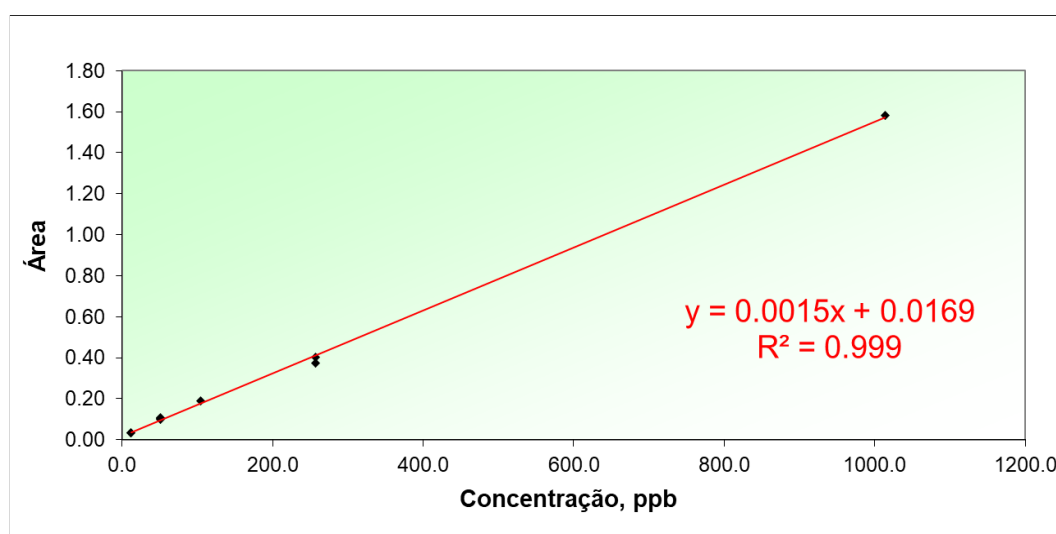


Figura 4.11- Reta de calibração de concentrações baixas de metanol.

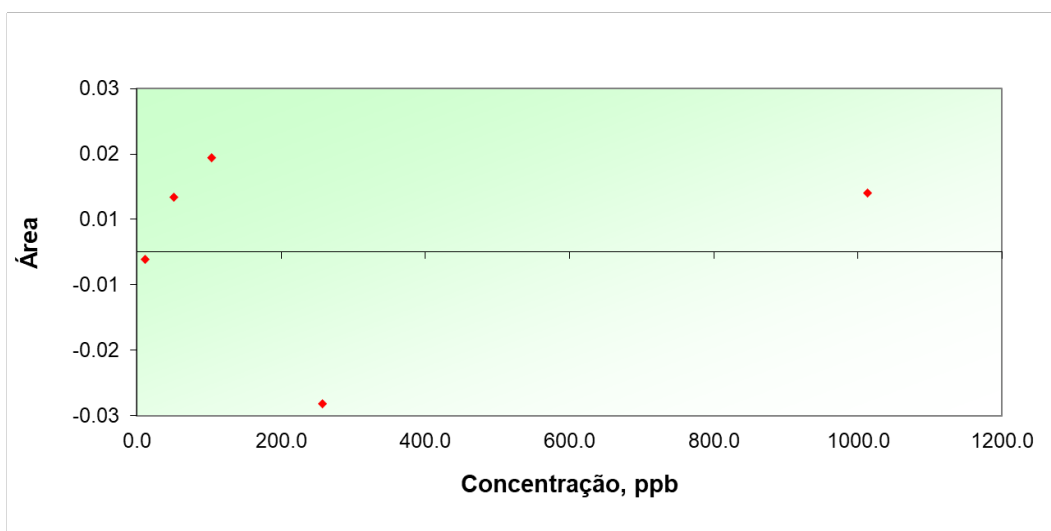


Figura 4.12- Distribuição dos resíduos da reta de calibração de concentrações baixas de metanol.

A calibração de concentrações baixas de metanol apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0.999 (Figura 4.11). Como é possível observar na Figura 4.12, a distribuição dos resíduos é aleatória e com o aumento de concentração não se verifica um aumento de variância.

Na Tabela 4.7 estão representados os padrões com as concentrações utilizadas para a calibração de concentrações altas de metanol.

Tabela 4.7- Padrões utilizados para a reta de calibração de concentrações altas de metanol.

| Concentração, ppb | Área MeOH/Área PI | RSD, % |
|-------------------|-------------------|--------|
| 1013.54 | 1.854 | 0 |
| 2060.54 | 3.844 | 2.06 |
| 3064.67 | 5.931 | 0.22 |

Nas Figuras 4.13 e 4.14 estão representadas a reta de calibração de concentrações altas de metanol e a distribuição dos resíduos da mesma.

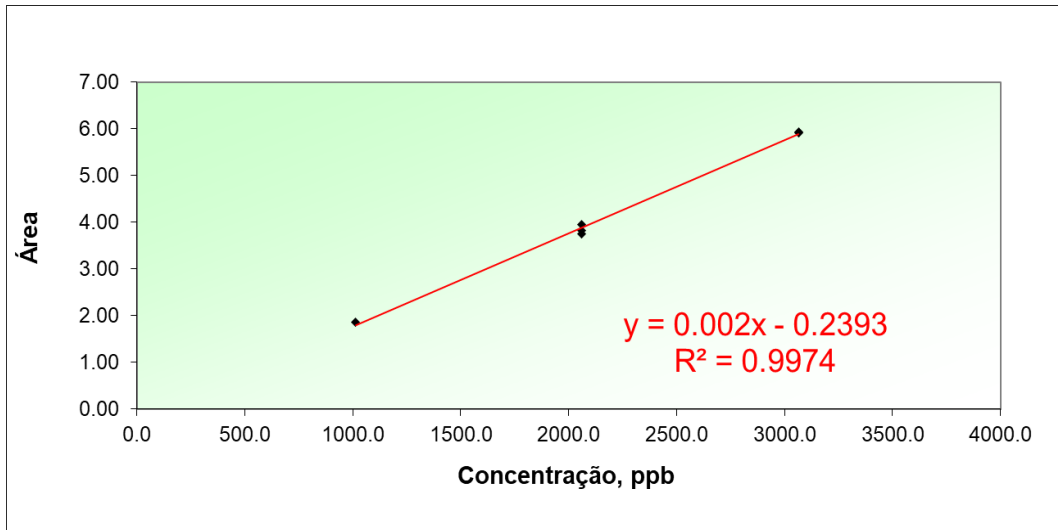


Figura 4.13- Reta de calibração de concentrações altas de metanol.

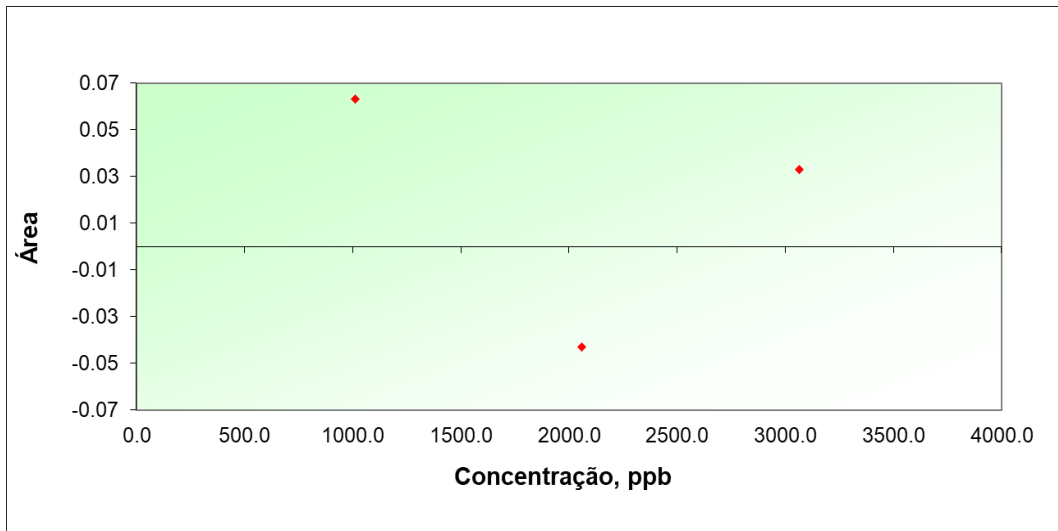


Figura 4.14- Distribuição dos resíduos da reta de calibração de concentrações altas de metanol.

A calibração de concentrações altas de metanol apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0.997 (Figura 4.13). Como é possível observar na Figura 4.14, a distribuição dos resíduos é aleatória e com o aumento de concentração não se verifica um aumento de variância.

Na Tabela 4.8 estão representadas as diferentes concentrações utilizadas para a calibração de concentrações baixas de etanol.

Tabela 4.8- Padrões utilizados para a reta de calibração de concentrações baixas de etanol.

| Concentração, ppb | Área EtOH/Área PI | RSD, % |
|-------------------|-------------------|--------|
| 12.05 | 0.045 | 0 |
| 51.14 | 0.092 | 5.38 |
| 104.07 | 0.166 | 0 |
| 256.87 | 0.311 | 1.66 |
| 824.22 | 0.944 | 0 |
| 1012.26 | 1.175 | 0 |

Nas Figuras 4.15 e 4.16 estão representadas a reta de calibração de concentrações baixas de etanol e a distribuição dos resíduos da mesma, respectivamente.

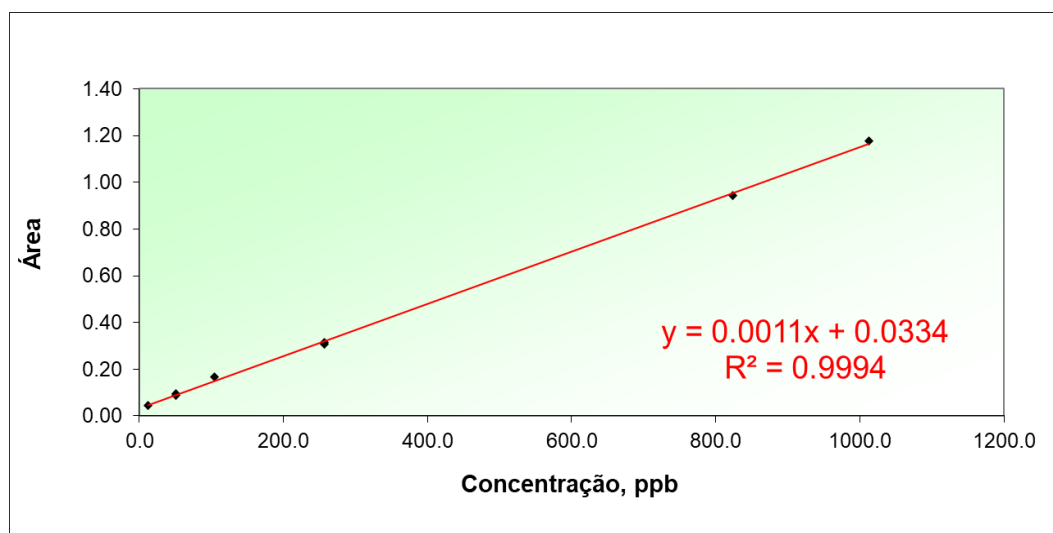


Figura 4.15- Reta de calibração de concentrações baixas de etanol.

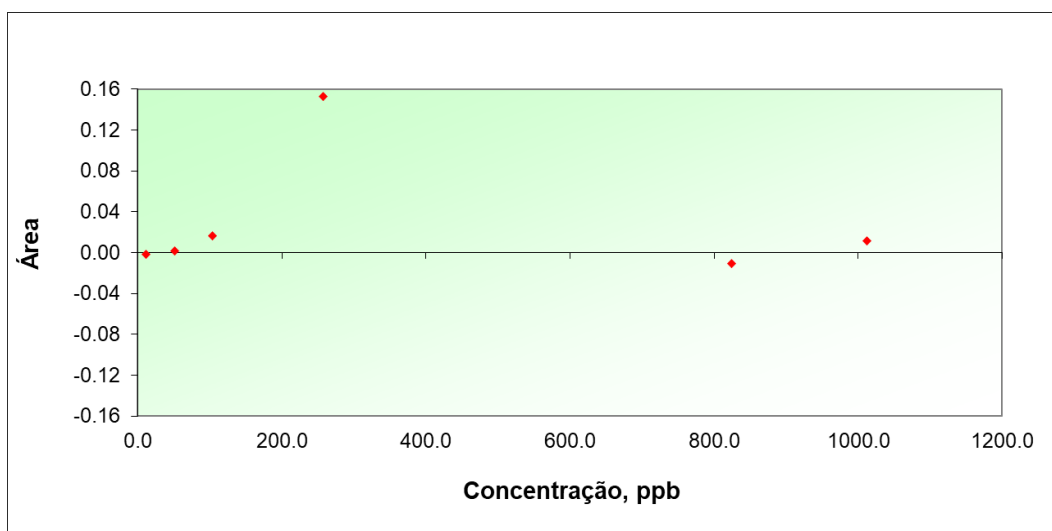


Figura 4.16- Distribuição dos resíduos da reta de calibração de concentrações baixas de etanol.

A calibração de concentrações baixas de etanol apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0.999 (Figura 4.15). Como é possível observar na Figura 4.16, a distribuição dos resíduos é aleatória e com o aumento de concentração não se verifica um aumento de variância.

Na Tabela 4.9 estão representadas as diferentes concentrações utilizadas para a calibração de concentrações altas de etanol.

Tabela 4.9- Padrões utilizados para a reta de calibração de concentrações altas de etanol.

| Concentração, ppb | Área EtOH/Área PI | RSD, % |
|-------------------|-------------------|--------|
| 1012.26 | 1.244 | 5.51 |
| 2057.93 | 2.898 | 2.05 |
| 3060.80 | 4.699 | 0.74 |

Nas Figuras 4.17 e 4.18 estão representadas a reta de calibração de concentrações altas de etanol e a distribuição dos resíduos da mesma, respectivamente.

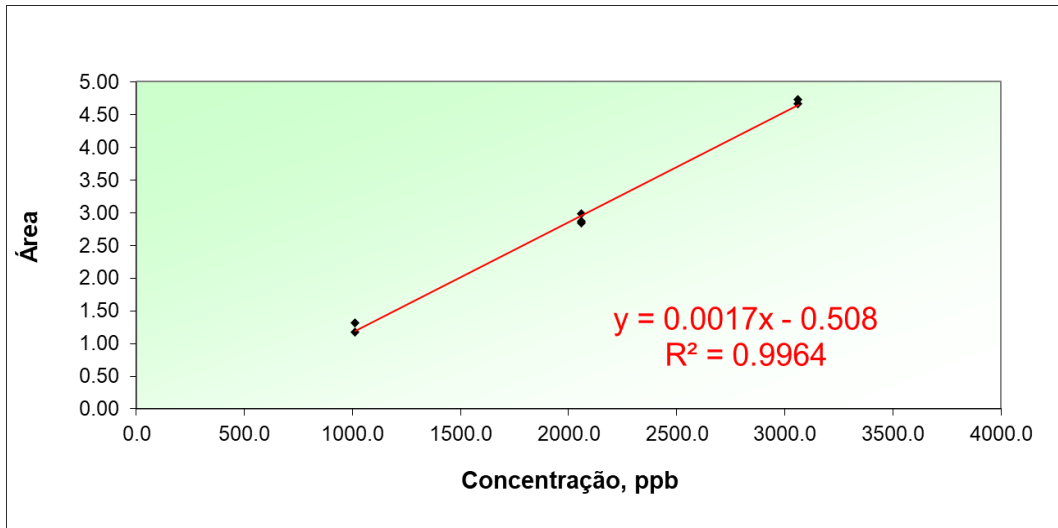


Figura 4.17- Reta de calibração de concentrações altas de etanol.

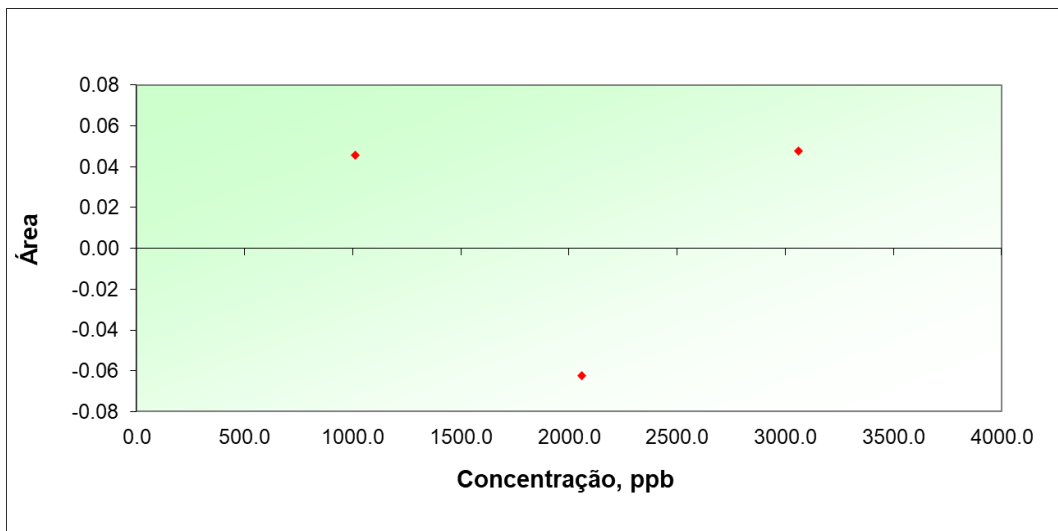


Figura 4.18- Distribuição dos resíduos da reta de calibração de concentrações altas de etanol.

A calibração de concentrações altas de etanol apresenta um coeficiente de determinação (R^2) de 0.996 (Figura 4.17). Como é possível observar na Figura 4.18, a distribuição dos resíduos é aleatória e com o aumento de concentração não se verifica um aumento de variância.

No momento de processar as amostras o operador terá que verificar a área medida pelo equipamento relativamente a cada pico, e comparar com o valor da área utilizada na calibração, a fim de classificar cada amostra na gama de concentrações devida (Tabela 4.5).

4.2.2.2. Linearidade

De modo a avaliar a linearidade do método, procedeu-se à realização do teste de Mandel e o método dos mínimos quadrados, como descritos no subcapítulo 3.2.2. Na Tabela 4.10 estão os resultados obtidos para cada um dos parâmetros necessários no teste de Mandel.

Tabela 4.10- Valores obtidos de PG e F para o teste de Mandel.

| Reta de Calibração | PG | Número de pontos, N | F _(1, N-3, 99%) |
|--------------------|--------|---------------------|----------------------------|
| MeOH - B | -5.997 | 9 | 13.745 |
| MeOH - A | -2.973 | 6 | 34.116 |
| EtOH - B | 2.835 | 8 | 16.258 |
| EtOH - A | 3.627 | 7 | 21.198 |

Pode concluir-se que, em nenhum dos casos, o ajuste polinomial é o mais indicado para a função de calibração, uma vez que o valor de $F_{(1, N-3, 99\%)}$ é sempre superior ao valor obtido de PG. Assim sendo, tanto para o metanol como para o etanol são utilizadas linearizações para a gama de concentrações altas e baixas, estando representados na Tabela 4.11 o resumo dos parâmetros das calibrações efetuadas anteriormente.

Tabela 4.11- Valores obtidos de cada reta de calibração para o método dos mínimos quadrados.

| Reta de Calibração | Declive da reta, m | Ordenada na origem, b | Coefficiente de determinação, R ² |
|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------------------------|
| MeOH - B | 0.0015 | 0.0169 | 0.999 |
| MeOH - A | 0.0020 | -0.2393 | 0.997 |
| EtOH - B | 0.0011 | 0.0334 | 0.999 |
| EtOH - A | 0.0017 | -0.5080 | 0.996 |

Pelo método dos mínimos quadrados, cada uma das retas de calibração apresenta um coeficiente de determinação (R²) superior a 0.995, o que indica que o melhor ajuste das retas de calibração é efetivamente o ajuste linear, como concluído pela aplicação do teste de Mandel.

Deste modo é possível concluir que nas duas gamas de concentrações de metanol e de etanol, entre as concentrações de 10 ppb e 3000 ppb, o método é linear.

4.2.2.3. Limite de Detecção

Para o limite de deteção (L.D.) utilizou-se a Equação 3.5 descrita no subcapítulo 3.2.3 e os valores apresentados na Tabela 4.12, a fim de obter os valores deste limite com recurso às calibrações efetuadas na gama de concentrações baixas dos analitos considerados.

Tabela 4.12- Parâmetros utilizados para obtenção dos valores de L.D. segundo a calibração.

| Espécie | Desvio-padrão, $S_{y/x}$ | Declive, b | L.D., ppb |
|----------------|--------------------------------------------|-------------------|------------------|
| Metanol | 0.0031 | 0.0017 | 6.02 |
| Etanol | 0.0040 | 0.0018 | 7.33 |

Foram preparadas 10 amostras de um padrão de concentração baixa, com o intuito de demonstrar que o mesmo valor deste limite se obtinha através de métodos analíticos. Os valores das 10 amostras estão apresentados na Tabela 4.13, em relação à concentração de ambas as espécies, metanol e etanol.

Tabela 4.13- Valores do padrão preparado de 10 ppb para o cálculo analítico do L.D.

| Amostra | Metanol, ppb | Etanol, ppb |
|----------------------|---------------------|--------------------|
| 1 | 16.19 | 26.52 |
| 2 | 18.46 | 25.92 |
| 3 | 19.11 | 24.53 |
| 4 | 19.67 | 21.78 |
| 5 | 18.91 | 23.69 |
| 6 | 20.03 | 25.73 |
| 7 | 22.79 | 26.03 |
| 8 | 18.74 | 28.12 |
| 9 | 18.24 | 24.28 |
| 10 | 17.94 | 27.64 |
| Média | 19.01 | 25.42 |
| Desvio-padrão | 1.61 | 1.80 |
| CV, % | 8.46 | 7.09 |

Para o cálculo analítico do limite de deteção, utilizaram-se os valores de desvio-padrão apresentados na Tabela 4.13 e a Equação 3.6 do subcapítulo 3.2.3.

Tabela 4.14- Valores de L.D. obtidos analiticamente, e desvio face aos valores obtidos pela calibração.

| Espécie | L.D. obtido analiticamente, ppb | Desvio face ao valor obtido pela calibração, ppb |
|----------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Metanol | 5.31 | -0.71 |
| Etanol | 5.95 | -1.38 |

É possível verificar uma diferença entre valores do limite de detecção das retas de calibração e do método analítico. Esta pode ser devido à concentração reduzida do padrão preparado, apesar dos valores serem da mesma ordem de grandeza. Os limites considerados para a validação do método são os valores de 5.31 ppb para o metanol e 5.95 ppb para o etanol, uma vez que são valores que foram comprovados analiticamente.

4.2.2.4. Limite de Quantificação

Para o limite de quantificação (L.Q.) utilizou-se a Equação 3.7 descrita no subcapítulo 3.2.4 e os valores apresentados na Tabela 4.15 para obter os valores deste limite com recurso às calibrações efetuadas de concentrações baixas dos analitos considerados.

Tabela 4.15- Parâmetros utilizados para obtenção dos valores de L.Q. segundo a calibração.

| Espécie | Desvio-padrão, $S_{y/x}$ | Declive, b | L.Q., ppb |
|----------------|--------------------------------------------|-------------------|------------------|
| Metanol | 0.0031 | 0.0017 | 18.21 |
| Etanol | 0.0040 | 0.0018 | 22.48 |

Para o cálculo do limite de quantificação é possível utilizar o padrão preparado para averiguar analiticamente o L.D. (Tabela 4.13). Na Tabela 4.16 estão representados os valores do limite de quantificação obtidos analiticamente com recurso à Equação 3.8 do subcapítulo 3.2.4, assim como o desvio face aos valores obtidos pelas retas de calibração.

Tabela 4.16- Valores de L.Q. obtidos analiticamente, e desvio face aos valores obtidos pela calibração.

| Espécie | Limite obtido analiticamente, ppb | Desvio face ao valor obtido pela calibração, ppb |
|----------------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Metanol | 16.09 | -2.12 |
| Etanol | 18.03 | -4.45 |

No caso do limite de quantificação, os valores obtidos estão na mesma ordem de grandeza e o desvio entre os valores é semelhante ao desvio encontrado no caso do limite de detecção. Os valores considerados para os limites de quantificação são os valores obtidos analiticamente, que tomam o valor de 16.09 ppb para o metanol e 18.03 ppb para o etanol.

4.2.3. Precisão

Para determinar a precisão do método foram efetuados testes de repetibilidade com diferentes amostras, assim como um estudo de precisão intermédia com amostras de óleo de um transformador em funcionamento.

4.2.3.1. Repetibilidade do método

Foi estudada a repetibilidade do método em três amostras de concentrações diferentes dos analitos e foram utilizadas as Equações 3.9 e 3.10 do subcapítulo 3.2.5 para tal.

O valor absoluto da diferença entre uma injeção e a injeção anterior (colunas mais à direita da Tabela 4.17) tem que ser inferior ao valor do limite de repetibilidade, r . Verifica-se que este critério referido no subcapítulo 3.2.5 é cumprido para todas as injeções da amostra A.

Tabela 4.17- Resultados obtidos do estudo da repetibilidade efetuado à amostra A.

| Injeção | Concentração, ppb | | Metanol | Etanol |
|-------------------------------------------------|-------------------|--------|-------------------|-------------------|
| | Metanol | Etanol | $ A_i - A_{i-1} $ | $ A_i - A_{i-1} $ |
| A - 1 | 324.03 | 84.58 | - | - |
| A - 2 | 312.19 | 91.00 | 11.84 | 6.42 |
| A - 3 | 296.60 | 89.89 | 15.59 | 1.11 |
| A - 4 | 300.93 | 88.54 | 4.33 | 1.35 |
| A - 5 | 321.45 | 96.20 | 20.52 | 7.66 |
| A - 6 | 305.69 | 94.65 | 15.76 | 1.55 |
| A - 7 | 309.24 | 98.05 | 3.55 | 3.40 |
| A - 8 | 304.97 | 92.34 | 4.26 | 5.71 |
| A - 9 | 321.79 | 96.34 | 16.82 | 4.01 |
| A - 10 | 324.63 | 97.63 | 2.84 | 1.29 |
| Média, \bar{x} | 312.15 | 84.58 | | |
| Variância, S^2 | 94.57 | 17.59 | | |
| Limite de Repetibilidade, r | 27.23 | 11.74 | | |

Os valores de coeficiente de variação da repetibilidade, CV_r (Tabela 4.18), apresentam valores inferiores aos valores limite do método (IECDTR, 2020), revelando que a reprodutibilidade efetuada à amostra A foi bem-sucedida.

Tabela 4.18- Resultados obtidos de CV_r da amostra A. Foi considerado o valor limite para concentrações inferiores a 1000 ppb dos analitos.

| Espécie | CV_r obtido analiticamente | CV_r limite do método |
|----------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Metanol | 3.12 % | 15 % |
| Etanol | 4.51 % | 20 % |

Seguem-se os resultados obtidos do estudo da repetibilidade para a amostra B, indicados na Tabela 4.19. A amostra cumpre o primeiro critério, pois para todas as injeções de ambas as espécies o valor da diferença absoluta entre uma medição e a medição anterior é inferior ao valor da repetibilidade, 72,61 para o metanol e 14,99 para o etanol.

Tabela 4.19- Resultados obtidos do estudo da repetibilidade efetuado à amostra B.

| Injeção | Concentração, ppb | | Metanol | Etanol |
|------------------------------------|--------------------------|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | Metanol | Etanol | $A_i - A_{i-1}$ | $A_i - A_{i-1}$ |
| B - 1 | 647.72 | 82.48 | - | - |
| B - 2 | 657.87 | 92.50 | 10.15 | 10.02 |
| B - 3 | 693.37 | 99.76 | 35.50 | 7.26 |
| B - 4 | 636.33 | 94.25 | 57.04 | 5.51 |
| B - 5 | 629.21 | 89.32 | 7.12 | 4.93 |
| B - 6 | 615.92 | 90.29 | 13.29 | 0.97 |
| B - 7 | 685.66 | 99.51 | 69.74 | 9.22 |
| B - 8 | 655.19 | 96.43 | 30.48 | 3.09 |
| B - 9 | 650.57 | 97.97 | 4.62 | 1.54 |
| B - 10 | 608.31 | 87.65 | 42.25 | 10.32 |
| Média, \bar{x} | 648.02 | 93.01 | | |
| Variância, S^2 | 672.54 | 28.66 | | |
| Limite de Repetibilidade, r | 72.61 | 14.99 | | |

Na Tabela 4.20 é possível observar o coeficiente de variação de repetibilidade de ambas as espécies na amostra B. Os valores de CV_r são inferiores aos valores limite associados ao método, revelando que a repetibilidade efetuada à amostra B foi bem-sucedida.

Tabela 4.20- Resultados obtidos de CV_r da amostra B. Foi considerado o valor limite para concentrações inferiores a 1000 ppb dos analitos.

| Espécie | CV_r obtido analiticamente | CV_r limite do método |
|----------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|
| Metanol | 4.00 % | 15 % |
| Etanol | 5.76 % | 20 % |

Seguem-se os resultados obtidos do estudo da repetibilidade para a amostra C, estando representados na Tabela 4.21 os valores obtidos para ambas as espécies. Para a amostra de resultados C o primeiro critério para que a repetibilidade seja efetuada é cumprido, uma vez que os valores da diferença entre uma medição e a medição anterior são inferiores aos valores do limite de repetibilidade para o metanol e para o etanol.

Tabela 4.21- Resultados obtidos do estudo da repetibilidade efetuada à amostra C.

| Injeção | Concentração, ppb | | Metanol | Etanol |
|------------------------------------|--------------------------|---------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| | Metanol | Etanol | A_i-A_{i-1} | A_i-A_{i-1} |
| C - 1 | 1678.63 | 310.23 | - | - |
| C - 2 | 1869.91 | 353.09 | 191.29 | 42.86 |
| C - 3 | 1732.12 | 325.83 | 137.79 | 27.26 |
| C - 4 | 1738.06 | 331.12 | 5.94 | 5.29 |
| C - 5 | 1966.96 | 372.55 | 228.90 | 41.43 |
| C - 6 | 1825.29 | 346.63 | 141.67 | 25.92 |
| C - 7 | 1855.85 | 353.51 | 30.56 | 6.89 |
| C - 8 | 1733.50 | 330.42 | 122.36 | 23.10 |
| C - 9 | 1832.20 | 353.38 | 98.70 | 22.97 |
| C - 10 | 1725.55 | 329.66 | 106.65 | 23.72 |
| C - 11 | 1703.04 | 320.94 | 22.51 | 8.72 |
| C - 12 | 1885.97 | 359.45 | 182.94 | 38.50 |
| C - 13 | 1787.96 | 331.71 | 98.01 | 27.73 |
| C - 14 | 1874.16 | 355.30 | 86.20 | 23.59 |
| C - 15 | 1871.58 | 351.19 | 2.58 | 4.10 |
| C - 16 | 1885.34 | 349.69 | 13.76 | 1.50 |
| C - 17 | 1945.20 | 361.88 | 59.87 | 12.19 |
| C - 18 | 1915.20 | 358.89 | 30.01 | 2.99 |
| C - 19 | 1826.28 | 337.32 | 88.92 | 21.57 |
| Média, \bar{x} | 1823.83 | 343.83 | | |
| Variância, S² | 6831.56 | 254.10 | | |
| Limite de Repetibilidade, r | 231.43 | 44.63 | | |

Na Tabela 4.22 estão representados os valores obtidos do coeficiente de variação da repetibilidade, CV_r , para cada espécie, assim como os valores limite dados pelo Draft Técnico do IEC (IECDTR, 2020). Os valores obtidos de CV_r estão dentro dos intervalos de aceitação para o método utilizado.

Tabela 4.22- Resultados obtidos de CV_r da amostra C. Relativamente ao metanol, foi considerado o valor limite para concentrações superiores a 1000 ppb, enquanto para o etanol foi considerado o valor para concentrações inferiores a 1000 ppb.

| Espécie | CV_r obtido analiticamente | CV_r limite do método |
|----------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Metanol | 4.53 % | 10 % |
| Etanol | 4.64 % | 20 % |

Com a análise das três amostras a que o ensaio da repetibilidade foi efetuado, verifica-se que todas cumprem os critérios de aceitação, dado que cada amostra apresenta uma diferença em módulo entre cada injeção e a injeção anterior inferior ao limite de repetibilidade. O valor do coeficiente de variação da repetibilidade é inferior ao limite (IECDTR, 2020), pelo que é possível concluir que o método é repetível.

4.2.3.2. Precisão Intermédia

Para estudar a precisão intermédia do método tendo em conta a mudança de operador e de dia numa mesma amostra, utilizou-se a Equação 3.11, apresentada no subcapítulo 3.2.6.

Tabela 4.23- Valores obtidos pelo Operador A para o estudo da precisão intermédia.

| Condições da amostra | Concentração, ppb | |
|---------------------------------------------|--------------------------|---------------|
| | Metanol | Etanol |
| Operador A, 1º dia | 1732.45 | 333.73 |
| | 1758.14 | 332.93 |
| | 1730.74 | 337.12 |
| Operador A, 2º dia | 1734.78 | 331.65 |
| | 1765.14 | 338.69 |
| | 1691.81 | 317.00 |
| Média, \bar{x} | 1735.51 | 331.85 |
| Desvio-Padrão, $S_{i(T)}$ | 23.57 | 7.07 |
| RSD, % | 1.36 | 2.13 |

Tabela 4.24- Valores obtidos pelo Aluno para o estudo da precisão intermédia.

| Condições da amostra | Concentração, ppb | |
|------------------------------------------------|-------------------|--------|
| | Metanol | Etanol |
| Aluno, 1º dia | 1725.55 | 329.66 |
| | 1733.50 | 330.42 |
| | 1703.04 | 320.94 |
| Aluno, 2º dia | 1707.91 | 324.71 |
| | 1704.87 | 328.09 |
| | 1656.46 | 316.75 |
| Média, \bar{x} | 1705.22 | 325.10 |
| Desvio-Padrão, $S_{i(\tau)}$ | 24.50 | 4.92 |
| RSD, % | 1.44 | 1.51 |

Tabela 4.25- Valores obtidos do estudo da precisão intermédia do método, considerando tempo e operadores diferentes.

| Condições da amostra | Concentração, ppb | |
|---------------------------------------------------|-------------------|--------|
| | Metanol | Etanol |
| Operador A, 1º dia do estudo | 1732.45 | 333.73 |
| | 1758.14 | 332.93 |
| | 1730.74 | 337.12 |
| Aluno, 1º dia do estudo | 1725.55 | 329.66 |
| | 1733.50 | 330.42 |
| | 1703.04 | 320.94 |
| Operador A, 2º dia do estudo | 1734.78 | 331.65 |
| | 1765.14 | 338.69 |
| | 1691.81 | 317.00 |
| Aluno, 2º dia do estudo | 1707.91 | 324.71 |
| | 1704.87 | 328.09 |
| | 1656.46 | 316.75 |
| Média, \bar{x} | 1720.37 | 328.47 |
| Desvio-Padrão, $S_{i(\tau.o.)}$ | 28.41 | 6.96 |
| RSD, % | 1.44 | 2.12 |

Dado ainda não existir valor limite de desvio padrão relativo (RSD) para este método, dado não estar normalizado, foram utilizados os valores limite da repetibilidade do método, apenas para comparação das diferentes condições entre medições, apesar de não ser o valor devido (IECDTR, 2020). Esses limites apresentam o valor de 10% no caso do metanol e 20% no caso do etanol, uma vez que os valores de concentração apresentados pela amostra são superiores a $1000 \mu\text{g}_{\text{MeOH}}/\text{kg}_{\text{óleo}}$ e inferiores a $1000 \mu\text{g}_{\text{EtOH}}/\text{kg}_{\text{óleo}}$, respetivamente (Tabela 4.26).

Tabela 4.26- Comparação de RSD dos diferentes casos de precisão intermédia.

| Espécie | RSD da Tabela 4.23 | RSD da Tabela 4.24 | RSD da Tabela 4.25 | RSD limite do método |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Metanol | 1.36 % | 1.44 % | 1.44 % | 10 % |
| Etanol | 2.13 % | 1.51 % | 2.12 % | 20 % |

Considerando estes valores limite, o método cumpre com o critério estabelecido no que toca à precisão dos valores obtidos por operadores diferentes, e em dias diferentes. Com base nestes valores, é possível afirmar que a precisão intermédia do Laboratório é da mesma ordem de grandeza da repetibilidade.

4.2.4. Exatidão

Para avaliar a exatidão do método, procederam-se a ensaios de recuperação com amostras de concentrações desconhecidas e padrões de concentração alta e concentração baixa.

4.2.4.1. Ensaio de Recuperação

Para efetuar o cálculo da percentagem de recuperação foi utilizada a Equação 3.12 do subcapítulo 3.2.7. Seguem-se os resultados de ambos os ensaios nas Tabelas 4.27 e 4.28.

Tabela 4.27- Resultados do ensaio de recuperação utilizando uma amostra de concentração desconhecida e um padrão de concentração elevada, 1º caso.

| Ensaio de Recuperação, 1º caso | Concentração, ppb | |
|-------------------------------------------|--------------------------|---------------|
| | Metanol | Etanol |
| Valor calculado | 1187.00 | 1610.73 |
| Valor experimental | 1286.41 | 1474.20 |
| Recuperação, % | 108 | 92 |

Após utilizar um padrão de concentração elevada, a taxa de recuperação de ambos os compostos situa-se no intervalo de aceitação (90%-110%).

Tabela 4.28- Resultados do ensaio de recuperação utilizando uma amostra de concentração desconhecida e um padrão de concentração reduzida, 2º caso.

| Ensaio de Recuperação, 2º caso | Concentração, ppb | |
|-------------------------------------------|--------------------------|---------------|
| | Metanol | Etanol |
| Valor calculado | 713.22 | 1017.75 |
| Valor experimental | 700.53 | 980.80 |
| Recuperação, % | 98 | 96 |

Após análise do ensaio de recuperação com padrão de concentração inferior, verificou-se que quando se utiliza um padrão de concentração mais próxima da concentração da amostra obtiveram-se percentagens de recuperação maiores (98% para o metanol e 96% para o etanol) do que utilizando um padrão de concentração superior à concentração da amostra (108% para o metanol e 92% para o etanol).

Posto isto, quer para um caso quer para o outro, obtêm-se percentagens de recuperação dentro dos limites aceitáveis (90% - 110%), pelo que se pode concluir que este método é exato.

4.2.5. Estabilidade do armazenamento

Foi efetuado um estudo da estabilidade dos recipientes utilizados pela empresa e do tempo de armazenamento dos mesmos, com o intuito de verificar se a utilização indiferenciada de recipientes de armazenamento influencia a concentração obtida dos analitos.

4.2.5.1. Estabilidade das condições de armazenamento das amostras

As amostras de óleo podem ser armazenadas em seringas de vidro, ou em frascos de plástico, metal ou vidro. Este teste foi efetuado para verificar se estes recipientes de recolha são igualmente estanques e previnem a contaminação de qualquer uma das espécies para o exterior.

Deste modo, o recipiente onde a amostra residia foi variado, com o intuito de verificar se o recipiente afetava a quantidade medida das espécies em questão devido a perdas para o exterior. Foi analisada a influência do tempo de armazenamento, para ver se e em que medida estas espécies se perdiam para o exterior ao longo do tempo. A Tabela 4.29 mostra os resultados obtidos pelo equipamento ao processar uma amostra colhida no próprio dia, sendo uma amostra sem tempo de armazenamento prévio, assim como os resultados da mesma amostra armazenada durante um período de 7 e 14 dias. A amostra foi recolhida em terreno, onde o transformador em questão se encontrava em funcionamento, e o aluno acompanhou todo o processo de recolha de amostra.

Tabela 4.29- Resultados obtidos pela alteração do meio de armazenamento das amostras, tendo influência do tempo de armazenamento das mesmas. Nota: A seringa pouco estanque tem origem noutra ensaio, pelo que a amostra analisada não é a mesma das restantes, mas o tempo de armazenamento foi o mesmo, 14 dias.

| Armazenamento das amostras | Dia de colheita | | 7 dias de armazenamento | | 14 dias de armazenamento | |
|----------------------------|-----------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------|-------------|
| | Metanol, ppb | Etanol, ppb | Metanol, ppb | Etanol, ppb | Metanol, ppb | Etanol, ppb |
| Seringa | 1645.37 | 308.58 | 1646.07 | 314.57 | 1516.63 | 289.70 |
| Frasco de Vidro | 1755.17 | 332.64 | 1696.99 | 316.89 | 1737.99 | 329.61 |
| Frasco de Plástico | 1756.17 | 329.12 | 1332.88 | 308.91 | 1112.98 | 296.31 |
| Frasco de Metal | 1730.18 | 327.95 | 1708.11 | 330.85 | 1709.10 | 323.65 |
| Seringa pouco estanque | 187.99 | 261.87 | - | - | 123.91 | 176.49 |

Na Tabela 4.30, estão representadas as perdas, em percentagem, de ambas as espécies desde o dia da colheita, com uma e duas semanas de armazenamento.

Tabela 4.30- Resultados obtidos relativos às perdas de metanol e etanol.

| Armazenamento das amostras | Perdas após 1 semana, % de perdas | | Perdas após 2 semanas, % de perdas | |
|----------------------------|-----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| | Metanol | Etanol | Metanol | Etanol |
| Seringa | 0 | 0 | 7.82 | 6.12 |
| Frasco de Vidro | 3.32 | 4.74 | 0.98 | 0.91 |
| Frasco de Plástico | 24.10 | 6.14 | 36.63 | 9.97 |
| Frasco de Metal | 1.28 | 0 | 1.22 | 1.31 |
| Seringa pouco estanque | - | - | 34.09 | 32.60 |

É possível concluir-se que a utilização de frascos de plástico deve ser evitada pois apresentam maior quantidade de perdas de ambas as espécies (principalmente metanol), independentemente do tempo de armazenamento. Relativamente ao uso de seringas, estas apresentam perdas significativas caso sejam pouco estanques, ou mal-acondicionadas (neste contexto é uma seringa com uma quantidade de óleo superior à quantidade nominal da mesma).

Tanto as seringas estanques como os frascos de vidro e metal devem ser os recipientes utilizados pois as perdas que apresentam estão dentro do valor considerado na precisão intermédia do método (10% para o metanol, 20% para o etanol), mesmo para o período máximo de armazenamento testado de duas semanas.

4.3. Envelhecimento acelerado do papel isolante

Para estudar a degradação do papel isolante foram efetuados ensaios de envelhecimento acelerado, variando condições como a temperatura e o teor de água inicial do papel e do óleo, através do estudo do aparecimento de marcadores específicos. Foram realizados ensaios a temperaturas entre os 80°C e os 160°C, seguindo a metodologia descrita no Capítulo 3.3. Um resumo das condições dos ensaios está representado na Tabela 4.31.

Tabela 4.31- Tabela-resumo com informação relativa aos ensaios realizados. Notas: * - ensaio ainda a decorrer; 1 - ensaio com variação das condições iniciais, à mesma temperatura; 2 - ensaio realizado em condições iniciais equivalentes, à mesma temperatura.

| Temperatura do ensaio, °C | Teor de água inicial do papel, % | Teor de água inicial do óleo, ppm | Número de pontos | Duração do ensaio, dias |
|---------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------|
| 80* | 2.07 | 3.65 | 10 | 54 |
| 105 | 1.82 | 3.68 | 8 | 55 |
| 120 | 0.89 | 2.58 | 8 | 30 |
| 120 ¹ | 1.67 | 3.00 | 7 | 33 |
| 140 | 1.56 | 5.13 | 8 | 27 |
| 140 ² | 1.32 | 4.23 | 7 | 28 |
| 160 | 1.00 | 2.00 | 8 | 17 |

Seguidamente serão apresentados gráficos com os valores obtidos para cada ensaio, assim como as conclusões de cada teste.

4.3.1. Apresentação e discussão de resultados obtidos

Em primeiro lugar serão apresentados os gráficos onde os ensaios diferem nas condições iniciais e na temperatura a que o ensaio decorreu. Seguidamente, serão apresentados os dois conjuntos de ensaios realizados às mesmas temperaturas, um conjunto (a 120°C) com condições iniciais de teor de água do papel e óleo diferentes e o outro conjunto (a 140°C) com condições iniciais semelhantes.

4.3.1.1. Teor de água

Como é possível observar na Figura 4.19, à medida que as temperaturas dos ensaios aumentam, são atingidos patamares mais elevados relativamente à presença de água em cada ensaio.

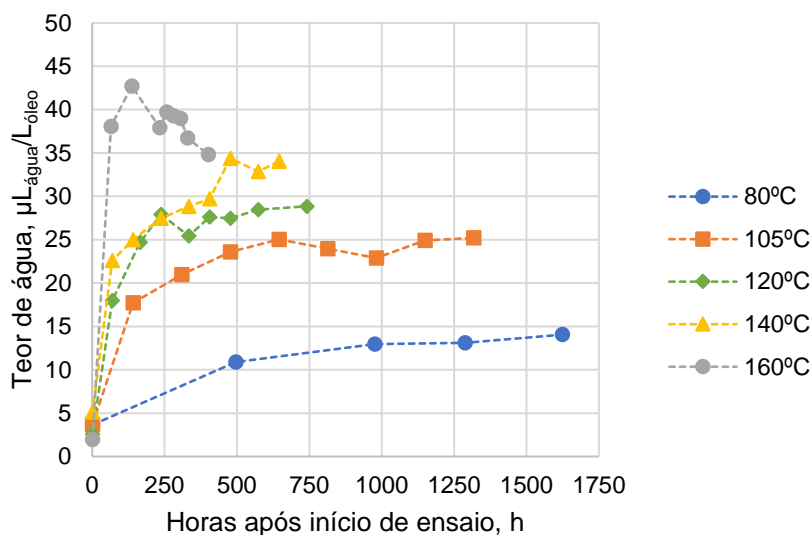


Figura 4.19- Resultados obtidos para o teor de água no óleo a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 12%.

Em todos os estudos verificou-se que o aumento mais significativo do valor do teor de água do óleo é observado entre o início da experiência e a primeira abertura de ampolas. A irregularidade observada no espaçamento de pontos observados para a temperatura de 160°C foi devido à rápida degradação do papel, sendo que após uma semana de amostragens regulares das ampolas, tiveram que ser feitas amostragens diárias no sentido de ainda observar evolução nos resultados dos testes realizados. Na Figura 4.20 estão apresentados os gráficos individuais dos ensaios apresentados anteriormente, assim como a evolução das ampolas “branco”, onde foi estudado o efeito da degradação do óleo isolante.

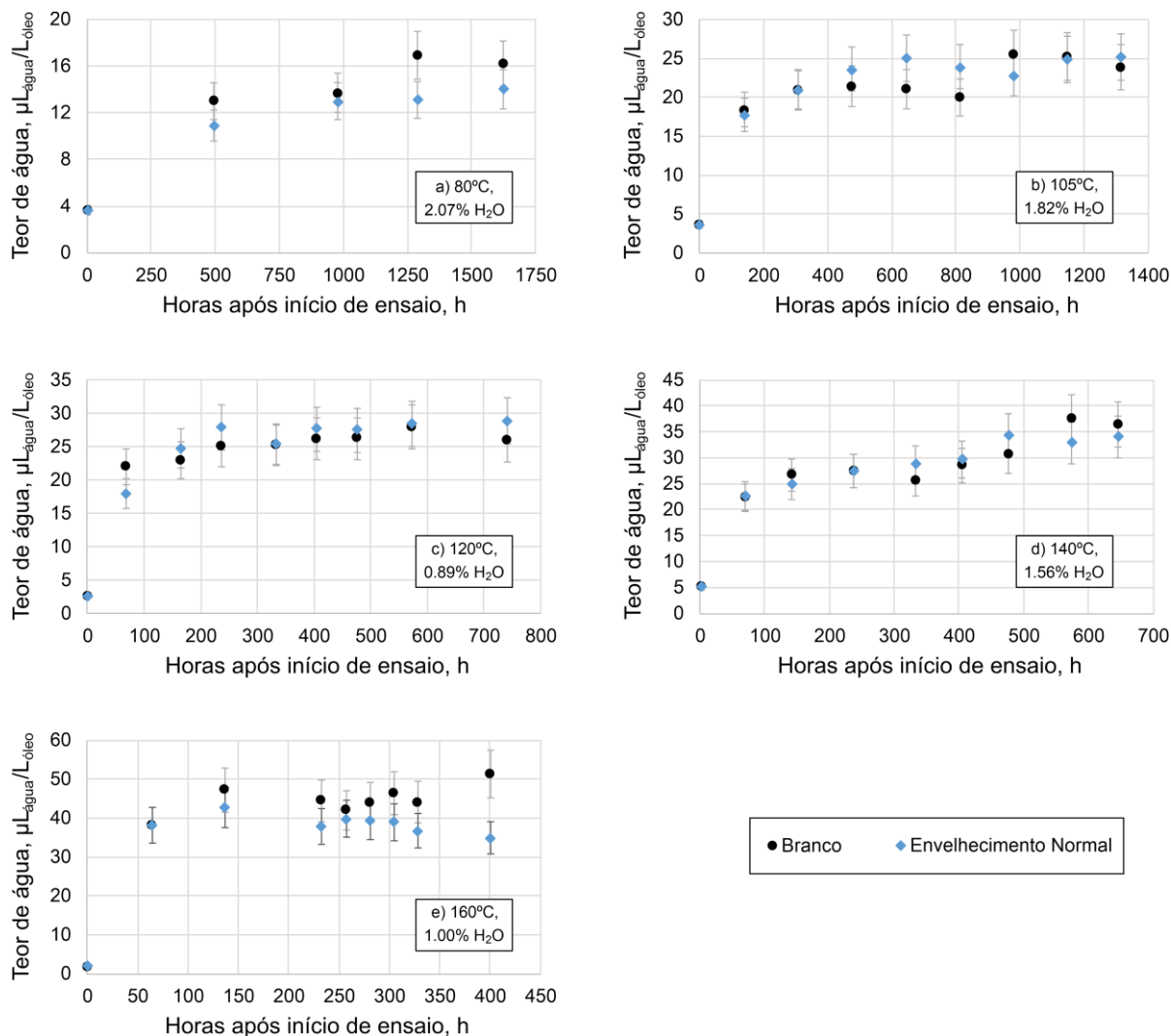


Figura 4.20- Resultados obtidos do teor de água no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste método é de 12%.

Para os ensaios realizados às temperaturas de 105°C e 120°C, a tendência verificada foi de um valor superior de teor de água no óleo no sistema papel/óleo do que nas ampolas “branco”, o que sugere que a diferença entre valores resulta da degradação do papel. Nos restantes ensaios, o comportamento é invertido, o que sugere que ainda não houve libertação significativa de água decorrente da degradação do papel, ou que a alguma água presente no óleo da degradação do sistema papel/óleo migrou para o papel.

A Figura 4.21 representa os resultados obtidos pela realização de dois ensaios à mesma temperatura (120°C), onde o elemento diferenciador entre eles é o teor de água inicial do papel.

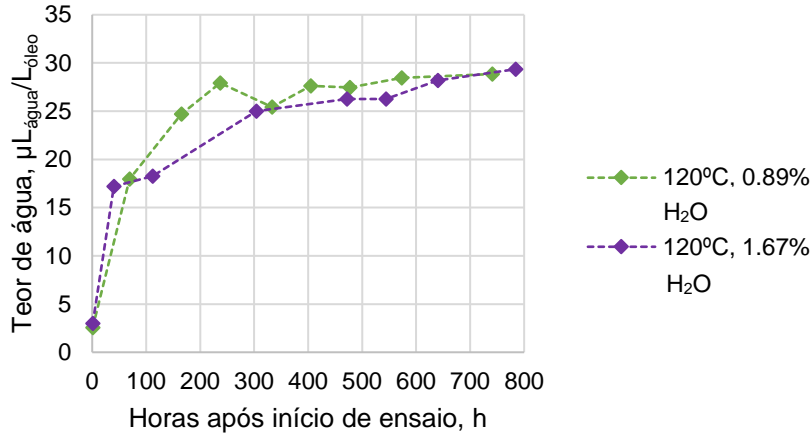


Figura 4.21- Resultados obtidos para o teor de água no óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 12%.

O comportamento observado pelo papel Kraft quando o teor de água deste apresenta valores diferentes não apresenta diferenças estatisticamente significativas no que toca ao teor de água medido no óleo no decorrer do ensaio, uma vez que os pontos dos diferentes ensaios apresentam valores semelhantes para tempos semelhantes. A Figura 4.22 apresenta os gráficos de ambos os ensaios realizados à temperatura de 120°C, com teor de água do papel de 0.89% e 1.67%.

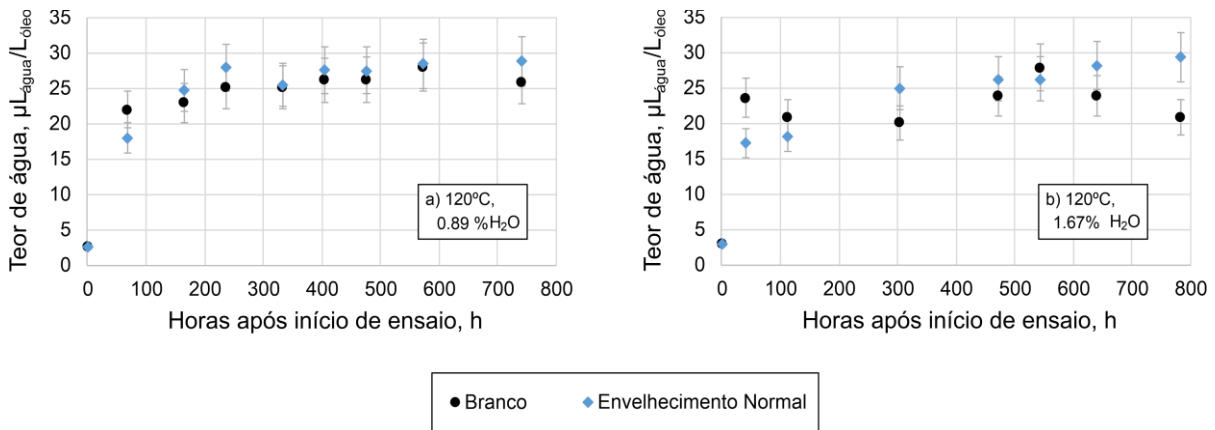


Figura 4.22- Teor de água no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 12%.

Os ensaios realizados a 120°C apresentam comportamentos semelhantes no decorrer do ensaio, independentemente do teor de água inicial do papel. O teor de água no óleo não parece variar significativamente com o teor de água inicial do papel, onde em ambos os ensaios, o teor de água no óleo final do ensaio é cerca de 30 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$.

Seguidamente, na Figura 4.23, estão representados os ensaios realizados à temperatura de 140°C, com teores de água iniciais do papel semelhantes.

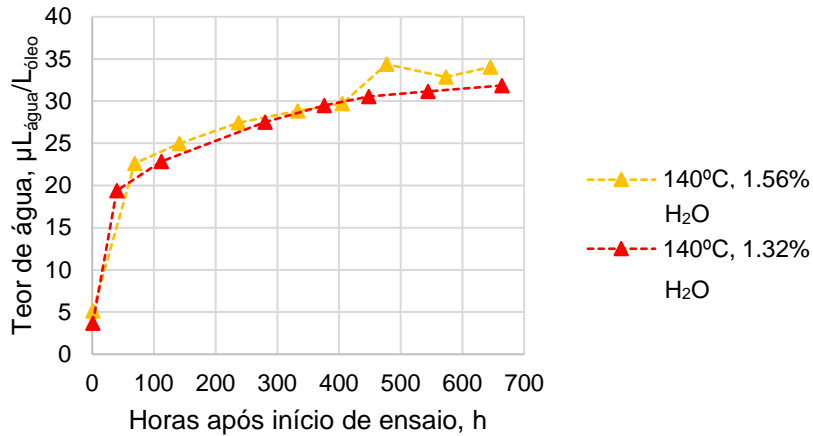


Figura 4.23- Resultados obtidos para o teor de água no óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 12%.

O perfil de formação de moléculas de água presentes no óleo isolante segue o mesmo comportamento nos ensaios realizados em condições equivalentes, como seria de esperar. Na Figura 4.24 estão as séries de pontos com teor de água de 1.56% e 1.32%.

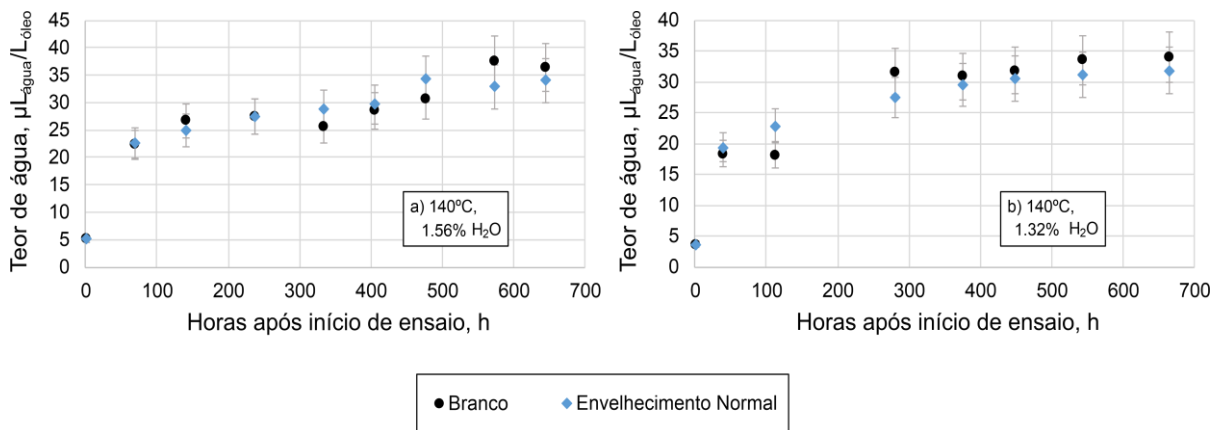


Figura 4.24- Teor de água no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 12%.

O comportamento das séries de ampolas “branco” e ampolas envelhecidas normalmente é semelhante, e ambas tendem para o mesmo valor, cerca de 35 µL_{água}/L_{óleo}.

Ao aumentar a temperatura à qual se efetuam os ensaios, observa-se um aumento na concentração de água no óleo, o que comprova a dependência da formação de água com a temperatura. É possível observar pelos ensaios a 120°C que o teor de água inicial do papel não afeta significativamente o valor do teor de água do óleo. Nos ensaios a 140°C é possível verificar que são obtidos valores semelhantes de teor de água no óleo ao efetuar o ensaio de envelhecimento em condições iniciais semelhantes.

4.3.1.2. Acidez

Como está representado na Figura 4.25, relativa à acidez do óleo, a acidez é coincidente com o limite de quantificação do método ($0.02 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$), pelo que os valores obtidos encontram-se numa zona de incerteza, o que leva a que as conclusões obtidas sejam pouco claras. Os valores obtidos são inferiores aos presentes na base de dados da empresa, observação verificada aquando do estudo estatístico da mesma.

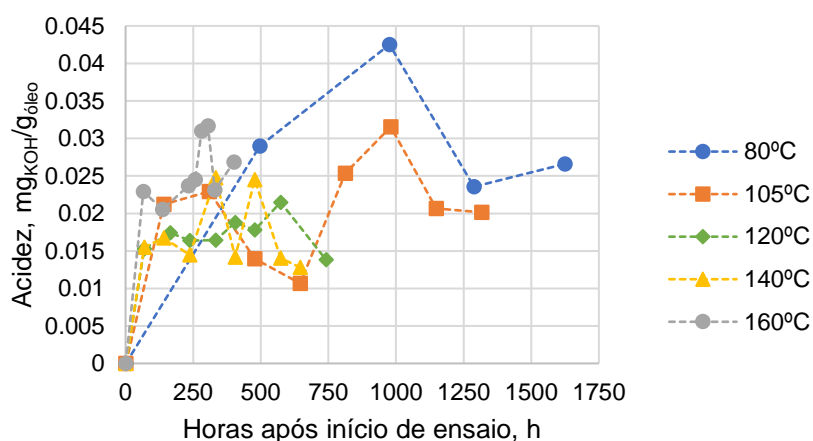


Figura 4.25- Resultados obtidos para acidez do óleo a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 23%.

Não aparenta haver distinção clara entre pontos de ensaios a temperaturas diferentes como pode ser observado no caso do teor de água no óleo, daí que relativamente a este ensaio não podem ser retiradas conclusões relevantes no que toca à diferença entre temperaturas dos ensaios. A Figura 4.26 apresenta os gráficos individuais das temperaturas representadas na Figura 4.25.

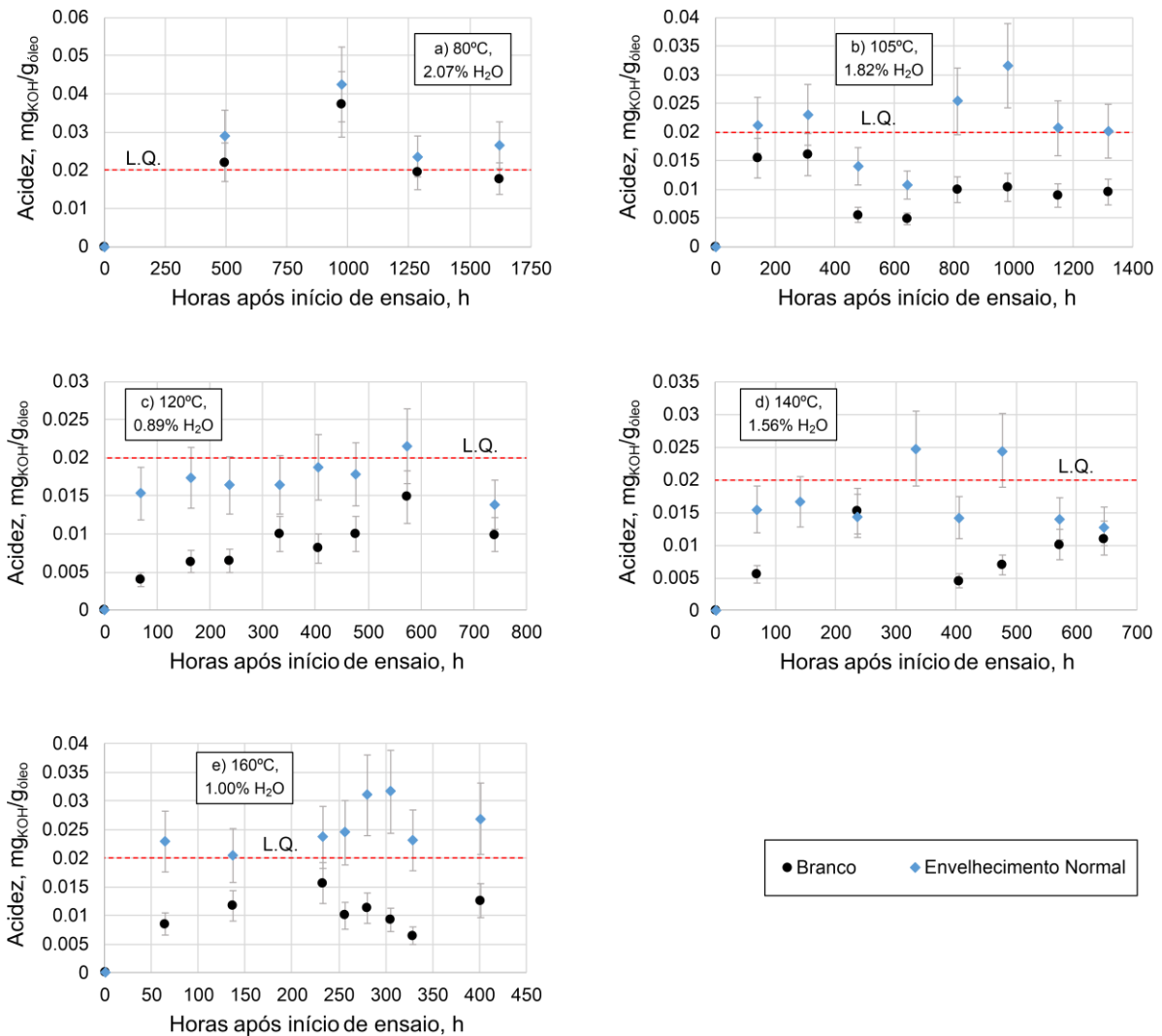


Figura 4.26- Resultados obtidos da acidez do óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste método é de 23%.

Relativamente à acidez do óleo, os valores obtidos são muito baixos. É possível verificar que em todas as temperaturas existe uma formação significativamente maior de ácidos nas séries de ampolas envelhecidas com papel face às ampolas “branco”. Dada a quantidade de pontos inferiores ao limite de quantificação do método ($0.02 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{óleo}}$), é possível afirmar que este marcador não é o mais indicado para avaliar em estudos de envelhecimento acelerado, uma vez que não apresenta tendências definitivas ao variar a temperatura.

Na Figura 4.27 estão apresentados os ensaios a 120°C com diferentes teores de água inicial do papel.

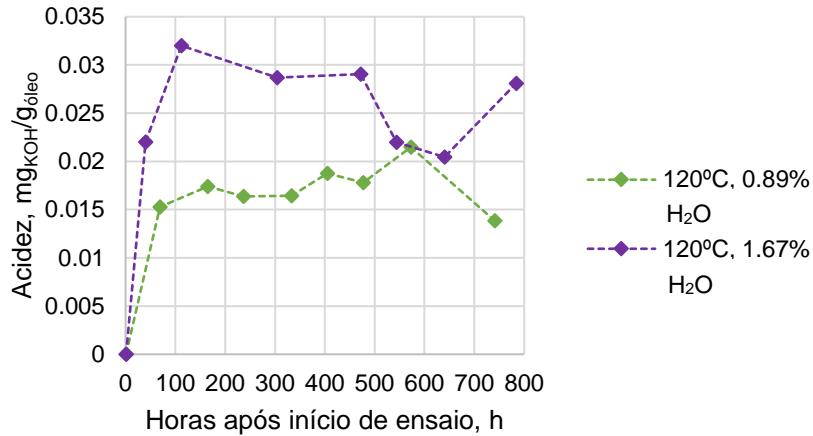


Figura 4.27- Resultados obtidos para a acidez do óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 23%.

Podem ser observados valores mais elevados de acidez no ensaio com um valor de teor de água do papel inicial mais elevado, uma possível explicação para a diferença entre ambos os ensaios. A Figura 4.28 apresenta as séries de pontos dos gráficos de ambos os ensaios realizados à temperatura de 120°C, com teores de água do papel diferentes.

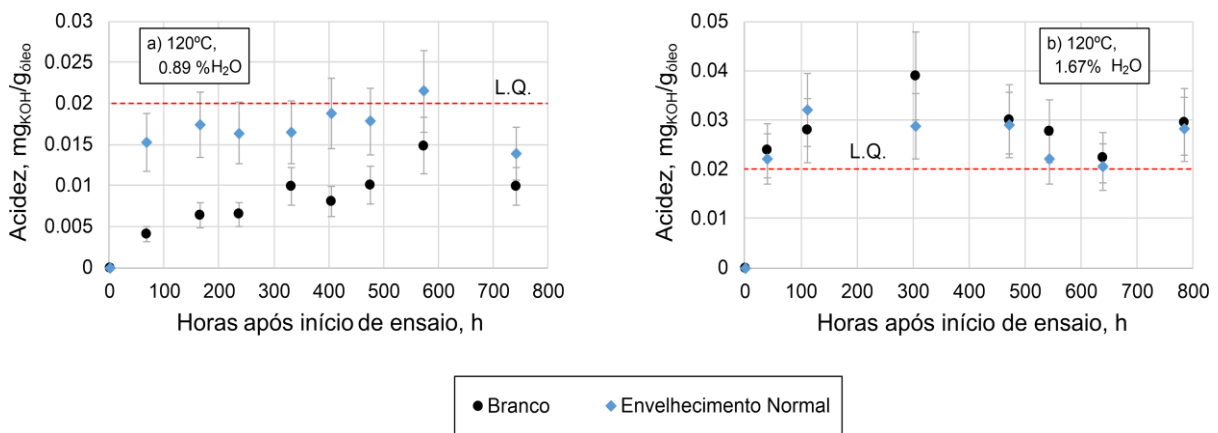


Figura 4.28- Acidez do óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 23%.

Dos ensaios realizados a 120°C, o ensaio com teor de água inicial de 1.67% apresenta valores de acidez mais elevados, incluindo as ampolas “branco” desse ensaio. As ampolas envelhecidas normalmente da Figura 4.28-b) apresentam um valor de 0.03 mg ácidos/g óleo, enquanto no ensaio da Figura 4.28-a) apresentam um valor de 0.015 mg ácidos/g óleo, inferior ao limite de quantificação do método.

Na Figura 4.29 podem ser observados os ensaios realizados à mesma temperatura (140°C) com condições iniciais semelhantes de teor de água do papel (1.56% e 1.32%).

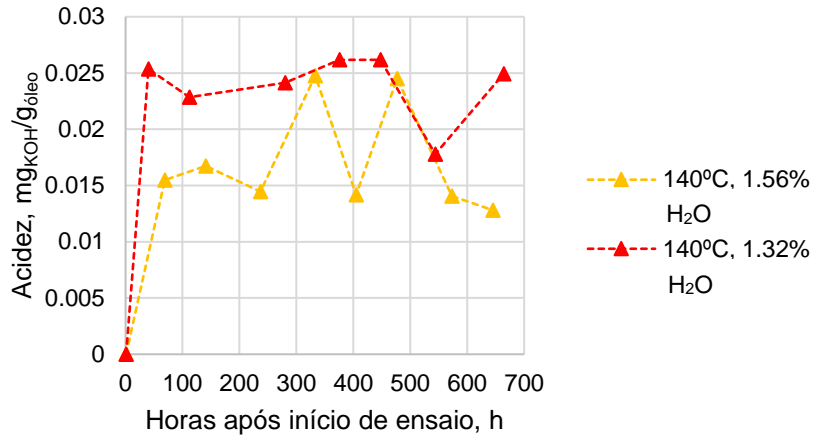


Figura 4.29- Resultados obtidos para a acidez do óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 23%.

Pela Figura 4.29, um ensaio apresenta maioritariamente valores superiores ao L.Q. (1.32% H₂O) e o outro ensaio (1.56% H₂O) apresenta valores maioritariamente inferiores ao L.Q.. Esta diferença pode ser devido a uma troca de equipamento de medição. O equipamento utilizado para as leituras do primeiro ensaio foi calibrado e outro equipamento entrou em uso para efetuar as medições do segundo ensaio. Na Figura 4.30 estão as séries de pontos com teor de água de 1.56% e 1.32%.

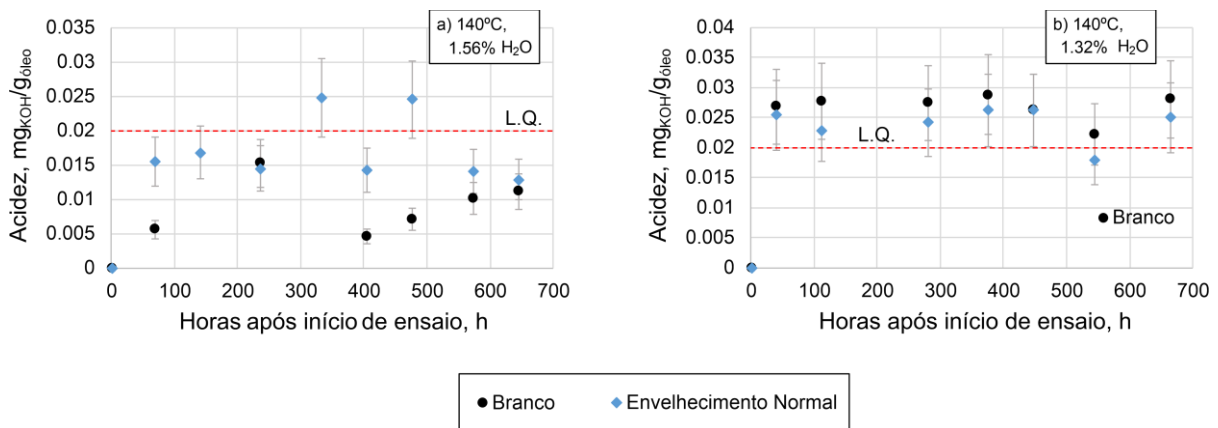


Figura 4.30- Acidez do óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 23%.

No envelhecimento realizado a 140°C com um teor de água do papel de 1.32%, as ampolas “branco” apresentam o mesmo comportamento no decorrer do ensaio que as ampolas contendo papel Kraft, apesar de serem ligeiramente superiores às ampolas envelhecidas com papel.

Relativamente à acidez do óleo nos ensaios de envelhecimento acelerado, é possível afirmar que não se trata do marcador mais indicado para estudar a degradação do papel, uma vez que os

valores que decorrem dos ensaios, independentemente da temperatura ou teor de água inicial do papel, são reduzidos e sujeitos a oscilações, não tendo um comportamento previsível.

4.3.1.3. Análise dos gases dissolvidos

Relativamente à concentração de gases dissolvidos no óleo, nem todas as espécies presentes são formadas pela degradação do papel isolante, como foi referido anteriormente. A degradação do papel em condições normais origina CO_2 e CO , enquanto defeitos térmicos do papel originam H_2 , O_2 e CH_4 . Será apresentada a concentração dos gases formados pela ocorrência de defeitos térmicos no papel, sendo de seguida apresentados os gráficos com a evolução da razão entre CO_2 e CO .

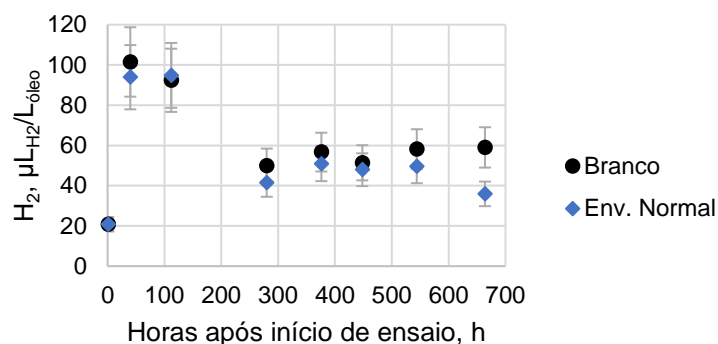


Figura 4.31- Concentração de H_2 no óleo no ensaio a 140°C , com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 17%.

No caso do hidrogénio não é possível observar uma evolução da concentração desta espécie no decorrer do ensaio, nem uma distinção significativa entre a sua concentração nas ampolas envelhecidas normalmente e nas ampolas “branco”. Pelo contrário, é possível observar uma concentração ligeiramente superior deste gás nas ampolas contendo apenas com óleo isolante.

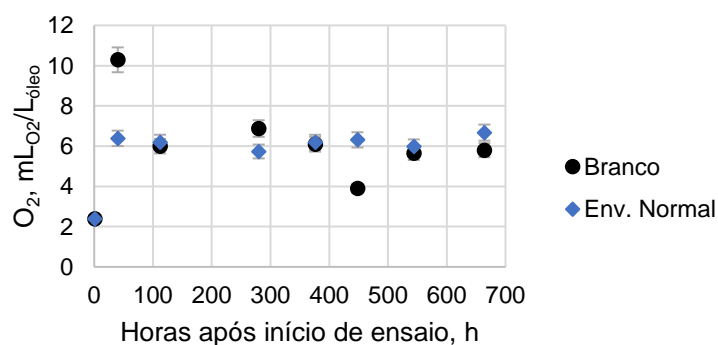


Figura 4.32- Concentração de O_2 no óleo no ensaio a 140°C , com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 6%.

Analisando a concentração de oxigênio, é possível observar que esta espécie não parece aumentar nas ampolas envelhecidas com papel Kraft. A concentração de oxigênio nas ampolas “branco”, apesar de apresentar variação no decorrer do ensaio, não parece ser significativa ao ponto de associar a presença de oxigênio à degradação do óleo isolante.

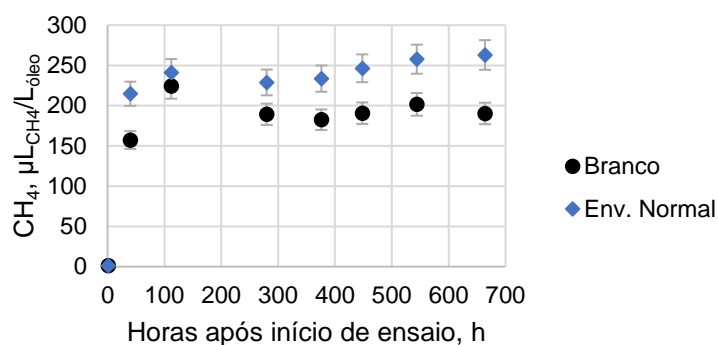


Figura 4.33- Concentração de CH_4 no óleo no ensaio a 140°C , com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 16%.

A concentração de metano é ligeiramente superior nas ampolas envelhecidas normalmente que nas ampolas “branco”. Existe formação deste gás devido à degradação do óleo para além da degradação do papel. Não é possível retirar conclusões sobre a degradação do papel analisando estes marcadores nem as outras espécies gasosas presentes no óleo isolante. Os gráficos destes gases, assim como os restantes (N_2 , CO_2 , CO , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2) estão representados nos Anexos.

Seguidamente, será estudada a evolução da razão CO_2/CO , pois ambas estas espécies são formadas pela degradação do papel. Será apresentado o valor da razão entre dióxido e monóxido de carbono dos ensaios realizados às temperaturas de 80°C , 105°C , 120°C e 140°C .

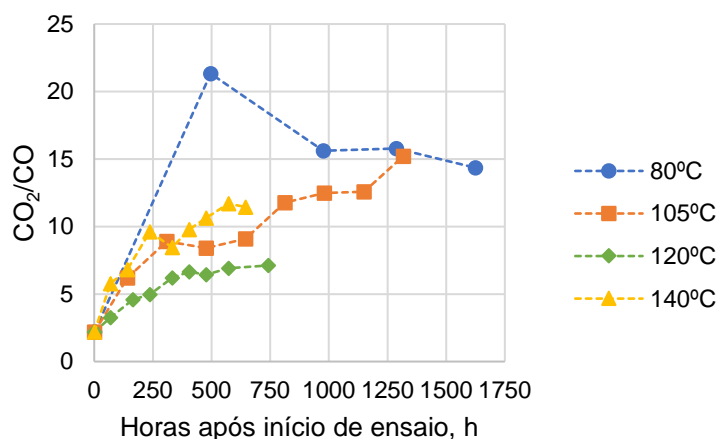


Figura 4.34- Resultados obtidos para a razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no óleo a diferentes temperaturas.

É possível verificar na Figura 4.34 que cada série de pontos apresenta valores que seguem uma tendência crescente com o avançar do tempo, mas não seguem nenhuma ordem em relação a patamares atingidos por diferenças entre temperaturas de realização dos ensaios diferentes. Não se encontra apresentado o ensaio realizado a 160°C, pois as seringas onde as amostras estavam armazenadas foram descartadas. A Figura 4.35 apresenta os valores da razão para as diferentes temperaturas individualmente, assim como os valores da razão das séries de ampolas “branco” de cada temperatura.

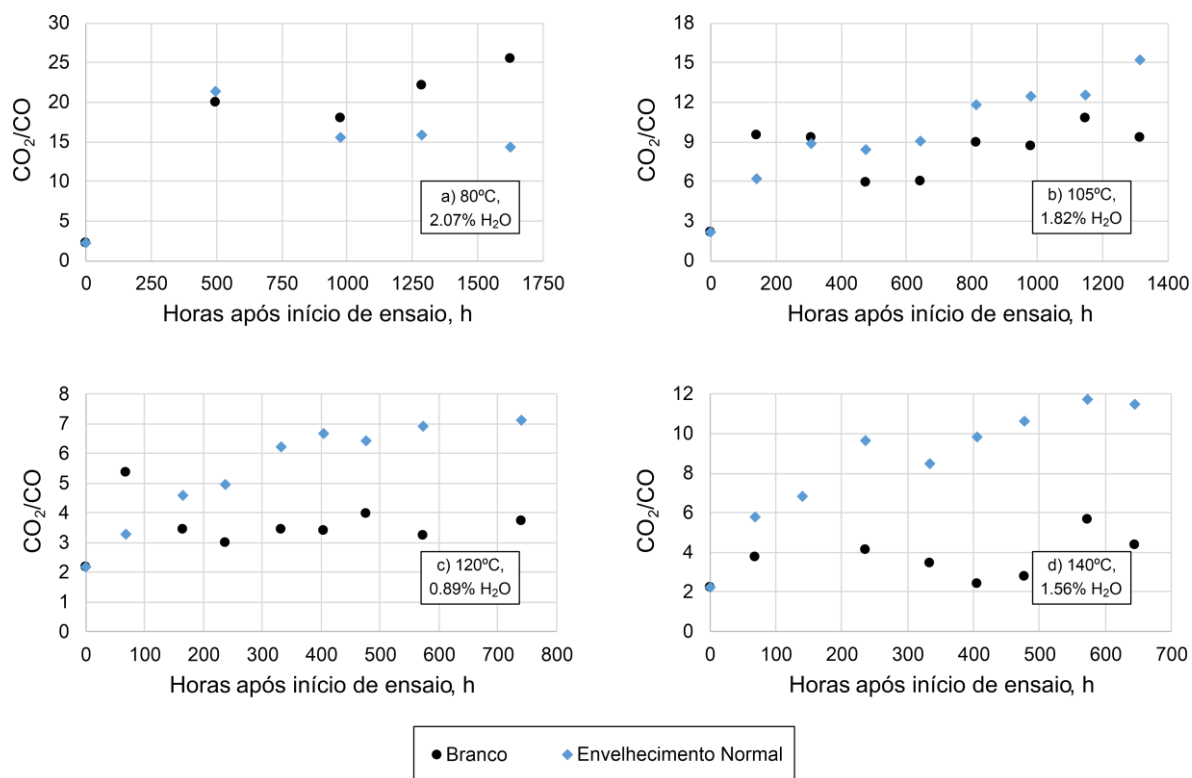


Figura 4.35- Resultados obtidos da razão CO₂/CO do óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%.

A 80°C, pela observação da evolução de ambas as séries de pontos, parece haver maior formação destas espécies pela degradação do óleo do que pela degradação do papel. Às temperaturas de 105°C e 120°C, os valores das ampolas “branco” são inferiores aos observados nas ampolas envelhecidas normalmente, e parece haver uma tendência crescente da razão CO₂/CO nas ampolas envelhecidas normalmente. A 140°C, a razão apresenta valores superiores no envelhecimento acelerado normal face ao envelhecimento das ampolas “branco”. Em todos os gráficos, pode ser observada a influência da degradação do papel no aparecimento destes gases, e consequente aumento no valor calculado da razão entre eles.

Estudando ambos os ensaios realizados a 120°C, é possível observar o efeito da diferença entre teores de água iniciais no valor da razão entre CO₂ e CO na Figura 4.36.

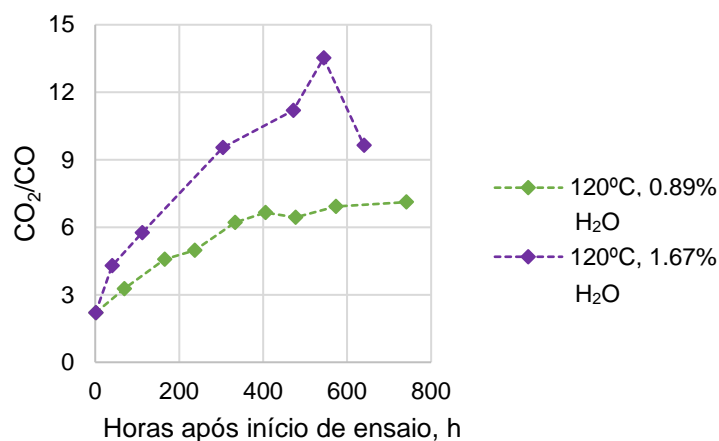


Figure 4.36- Resultados obtidos para a razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais.

Como pode ser verificado pela análise da Figura 4.36, o aumento do teor de água do papel faz com que o mesmo degrade a um ritmo superior, o que origina valores superiores de razão entre dióxido e monóxido de carbono. Apresentado na Figura 4.37, estão ambos os ensaios realizados a 120°C.

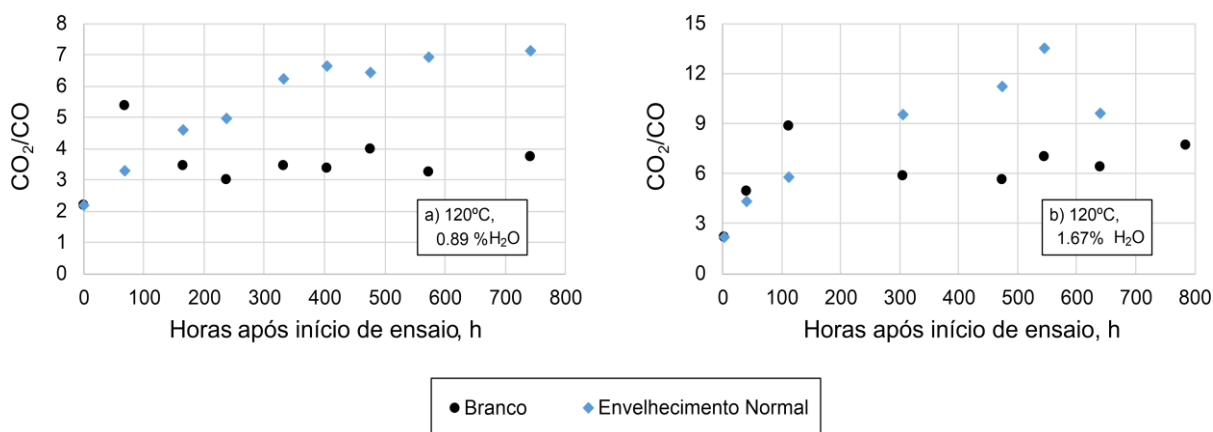


Figura 4.37- Razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%.

A razão CO₂/CO apresenta valores superiores quando as ampolas foram envelhecidas com papel com um teor de água inicial superior, tanto nas ampolas envelhecidas com papel como nas ampolas envelhecidas apenas com óleo.

Prosseguindo o estudo dos gases dissolvidos no envelhecimento do papel para os casos realizados em condições semelhantes, o gráfico da comparação dos ensaios pode ser observado na Figura 4.38.

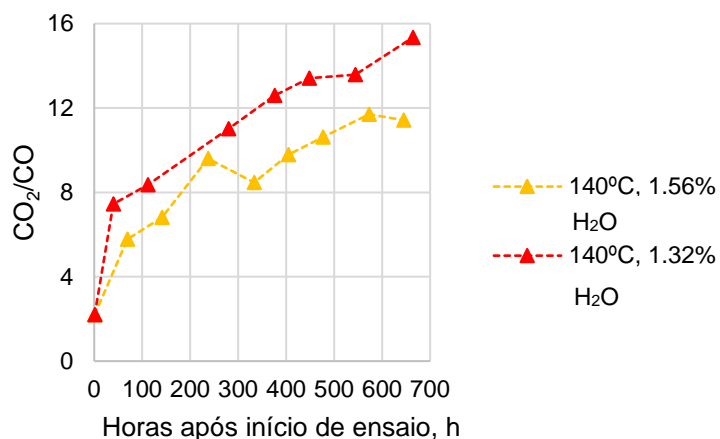


Figura 4.38- Resultados obtidos para a razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes.

Apesar das séries de valores não se encontrarem sobrepostas, apresentam o mesmo comportamento de aumento gradual, onde os comportamentos divergem a partir das 250 horas. A comparação do aumento da razão entre as séries com valor de teor de água inicial de 1.32% e de 1.56% pode ser visto em maior detalhe na Figura 4.39.

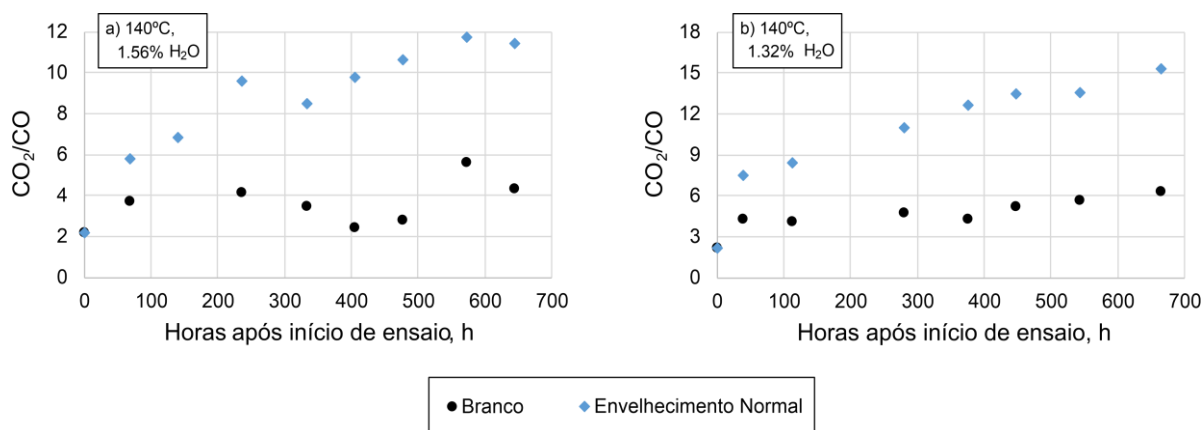


Figura 4.39- Razão entre o dióxido e o monóxido de carbono dissolvido no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%.

A diferença entre as séries de valores reafirma o que se tinha verificado anteriormente relativamente à diferença entre o valor da razão quando existe papel nas ampolas e quando não existe.

No caso onde o ensaio de envelhecimento ocorre sem papel, são obtidos valores inferiores da razão CO_2/CO face ao caso com degradação de papel.

Foi possível observar o efeito do aumento do teor de água do papel na formação dos gases CO_2 e CO nos ensaios realizados a $120^\circ C$, onde novamente se verificou que um aumento no teor de água do papel leva a um aumento na formação de marcadores decorrentes da degradação do papel.

4.3.1.4. Compostos furânicos

Pode ser observado um aumento brusco da concentração deste composto no ensaio realizado a $160^\circ C$, como pode ser observado na Figura 4.40. O comportamento típico do aparecimento do 2-FAL, um aparecimento exponencial, não apresenta um coeficiente de determinação (R^2) elevado em nenhum dos ensaios realizados a temperaturas diferentes. Seriam necessários ensaios mais demorados para serem obtidos valores onde se poderia verificar o comportamento observado em transformadores reais e em estudos de envelhecimento semelhantes ao realizado.

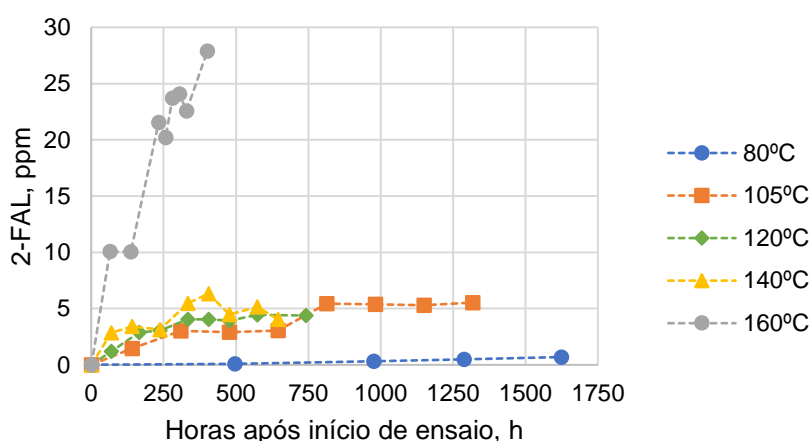


Figura 4.40- Resultados obtidos para a concentração de 2-FAL no óleo a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 8%.

A Figura 4.40 permite ver a diferença entre a concentração obtida de 2-FAL nos ensaios realizados a 80 e $160^\circ C$. Nas temperaturas intermédias não existe variação tão evidente (havendo sobreposição de pontos entre ensaios), pois não foi possível obter teores de água do papel iguais, para que a comparação entre ensaios fosse mais simplificada. Idealmente, teriam sido realizados ensaios com um valor fixo de teor de água, mas dada a dificuldade da obtenção dos mesmos valores laboratorialmente, não foi possível. Na Figura 4.41 é possível observar o comportamento de cada um dos ensaios individualmente.

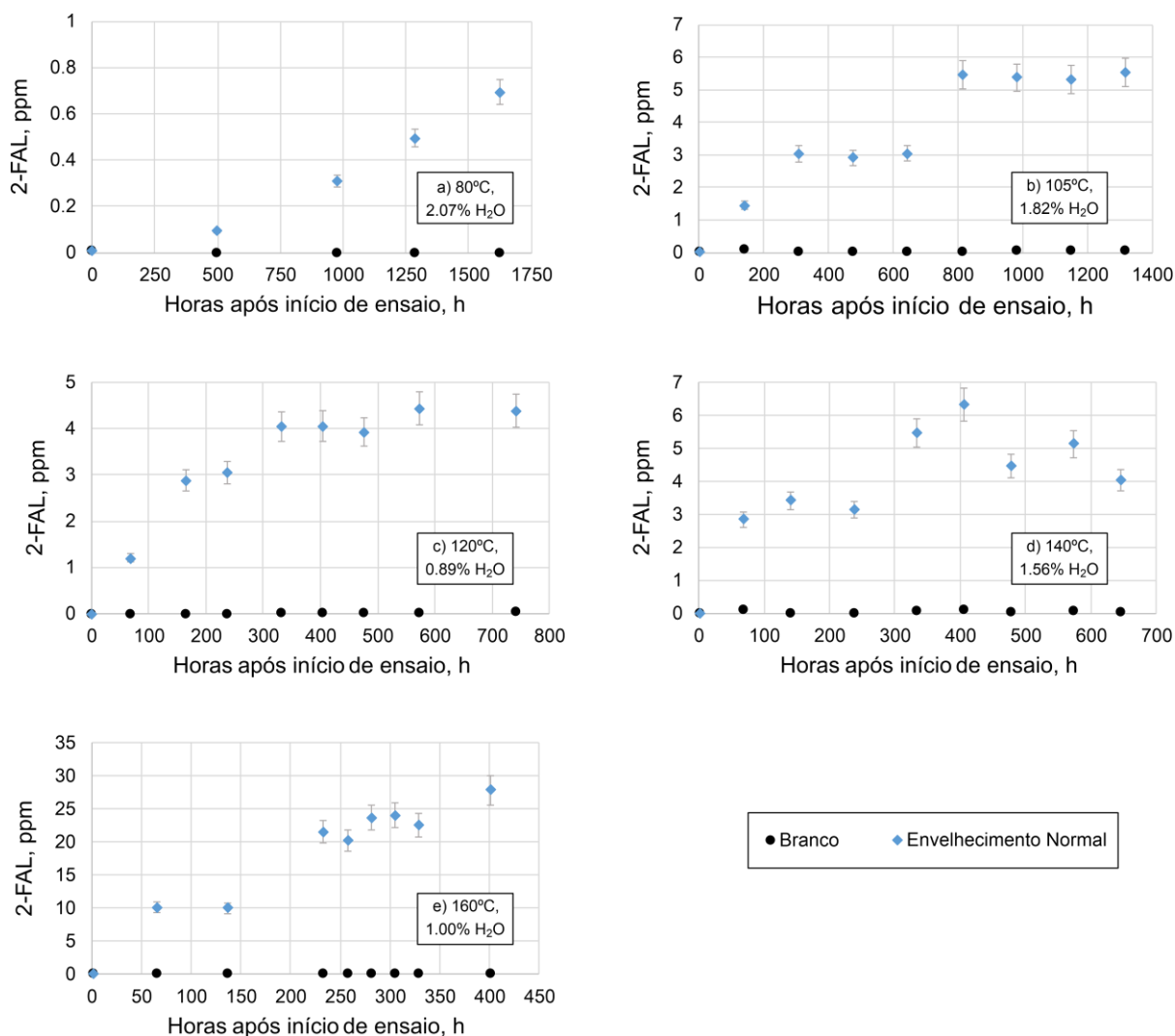


Figura 4.41- Resultados obtidos da concentração de 2-FAL no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste método é de 8%.

Não existe formação de 2-FAL nas ampolas “branco”, pois este composto não é formado a partir da degradação de óleo isolante. Apenas no ensaio realizado a 80°C, é possível observar um comportamento exponencial de aparecimento do 2-FAL, o que pode ser devido às restantes temperaturas serem demasiado agressivas para o estudo deste marcador. Nos ensaios realizados a 105 e 120°C, a concentração de 2-FAL parece aumentar faseadamente, atingindo diferentes concentrações durante o ensaio. A 140°C, a concentração deste marcador aumenta até cerca de 400 horas, apresentando concentrações menores com o decorrer do ensaio a partir desse ponto. À temperatura de 160°C, com 1% de teor de água inicial, foram obtidos valores superiores a 25 ppm de 2-FAL no óleo isolante, pelo que se procedeu a uma amostragem mais rápida, terminando este ensaio passadas 400 horas.

A Figura 4.42 representa a comparação do aparecimento do 2-FAL em ensaios a 120°C onde o teor de água inicial tomou valores diferentes.

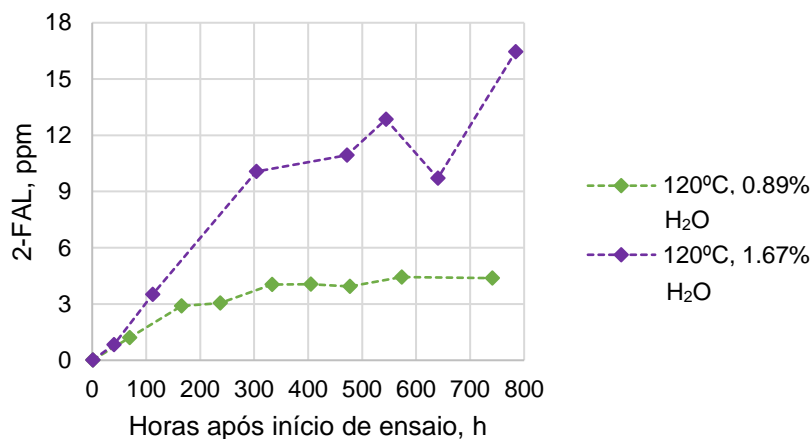


Figura 4.42- Resultados obtidos para a concentração de 2-FAL no óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 8%.

Relativamente aos ensaios realizados à temperatura de 120°C com diferentes valores iniciais de teor de água no papel, é possível verificar a influência que este parâmetro tem na degradação do papel com conseqüente formação de 2-FAL. O ensaio realizado com um teor de água inferior originou valores inferiores de 2-FAL ao longo do ensaio. É possível observar o comportamento de ambos os ensaios na Figura 4.43.

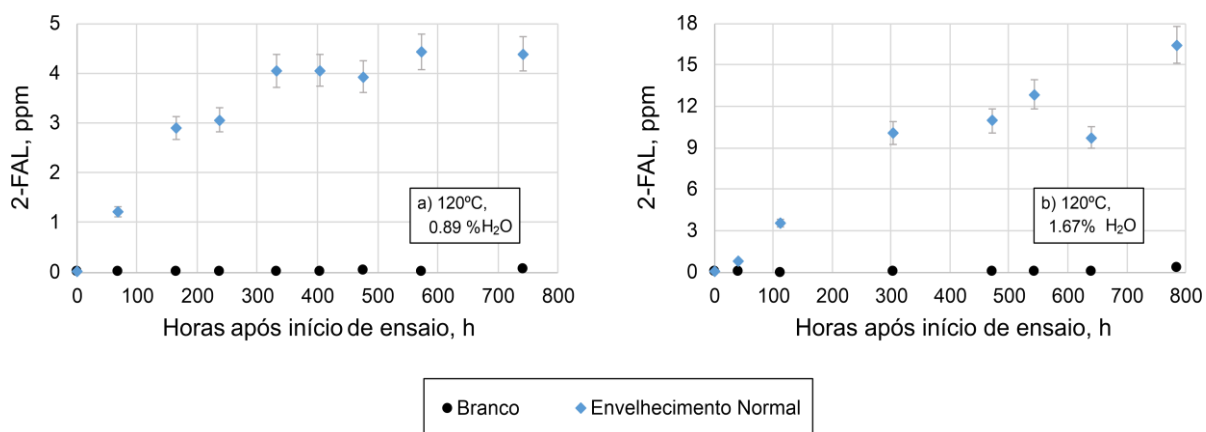


Figura 4.43- Concentração de 2-FAL no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0,89%. b) Teor de água inicial do papel de 1,67%. A incerteza deste método é de 8%.

Novamente é evidente que o 2-FAL não é formado a partir da degradação do óleo isolante, pois as ampolas “branco” apresentam sempre um valor de concentração deste marcador inferior ao limite de quantificação do mesmo (0,05 ppm).

Analisando os ensaios realizados a 140°C em condições iniciais semelhantes, a Figura 4.44 demonstra ambas as séries de pontos.

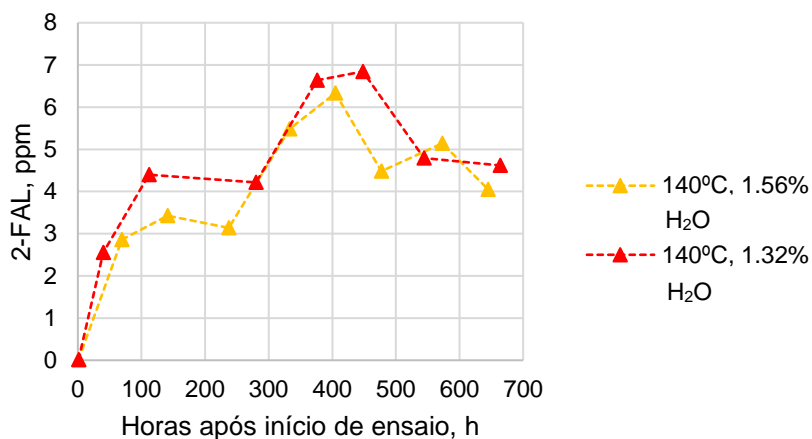


Figure 4.44- Resultados obtidos para a concentração de 2-FAL no óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 8%.

À temperatura de 140°C, em condições equivalentes, ambas as séries de resultados apresentam um comportamento idêntico em relação à concentração do 2-FAL. A concentração de 2-FAL parece aumentar até cerca de metade do ensaio, e depois apresenta uma tendência decrescente, o que pode indicar degradação deste composto por ação de temperatura elevada. A Figura 4.45 apresenta ambos os gráficos obtidos em ensaios realizados a 140°C.

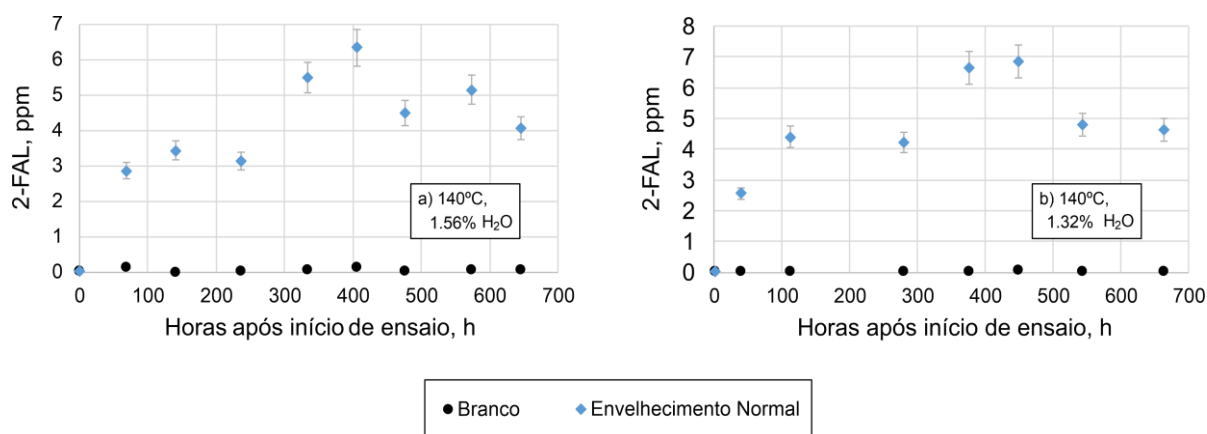


Figura 4.45- Concentração de 2-FAL no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 8%.

Ambos os ensaios realizados a 140°C apresentam comportamento semelhante em relação ao aparecimento deste marcador, o que revela que ao realizar ensaios em condições semelhantes, são obtidos os mesmos resultados.

Mesmo não se tendo verificado o comportamento esperado face ao aparecimento do 2-FAL (um comportamento exponencial), verificou-se que realizando um ensaio com cerca do dobro do teor de água no papel (ensaios realizados a 120°C) se obtinha uma resposta superior relativamente à concentração obtida de 2-FAL, e ensaios com condições equivalentes (ensaios realizados a 140°C) reportaram concentrações idênticas deste marcador.

Os comportamentos das séries de pontos dos ensaios efetuados levam à possibilidade do 2-FAL se degradar em simultâneo com a sua formação. Isto porque algumas temperaturas apresentam períodos de queda de concentração (140°C), indicando uma velocidade de degradação superior à velocidade de formação, enquanto outras apresentam patamares de concentração de 2-FAL (120°C e 105°C), o que demonstra períodos onde as velocidades de formação e degradação se igualam.

4.3.1.5. Metanol e etanol

É possível observar no gráfico de concentração de metanol (Figura 4.46) que são atingidos valores distintos de concentração, conforme o aumento da temperatura do ensaio.

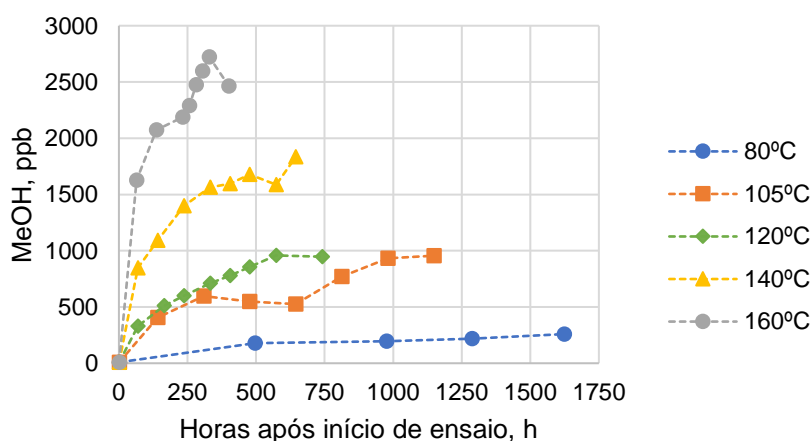


Figura 4.46- Resultados obtidos para a concentração de metanol no óleo a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 10%.

A velocidade de formação desta espécie aparenta estar associada à temperatura do ensaio, o que permite transpor uma conclusão para casos reais, de que o aparecimento de metanol num transformador é tanto maior quanto maior a temperatura atingida no seu interior. O metanol apresenta um aparecimento logarítmico, estando apresentado na Figura 4.47 a regressão aplicada nas ampolas envelhecidas com papel Kraft.

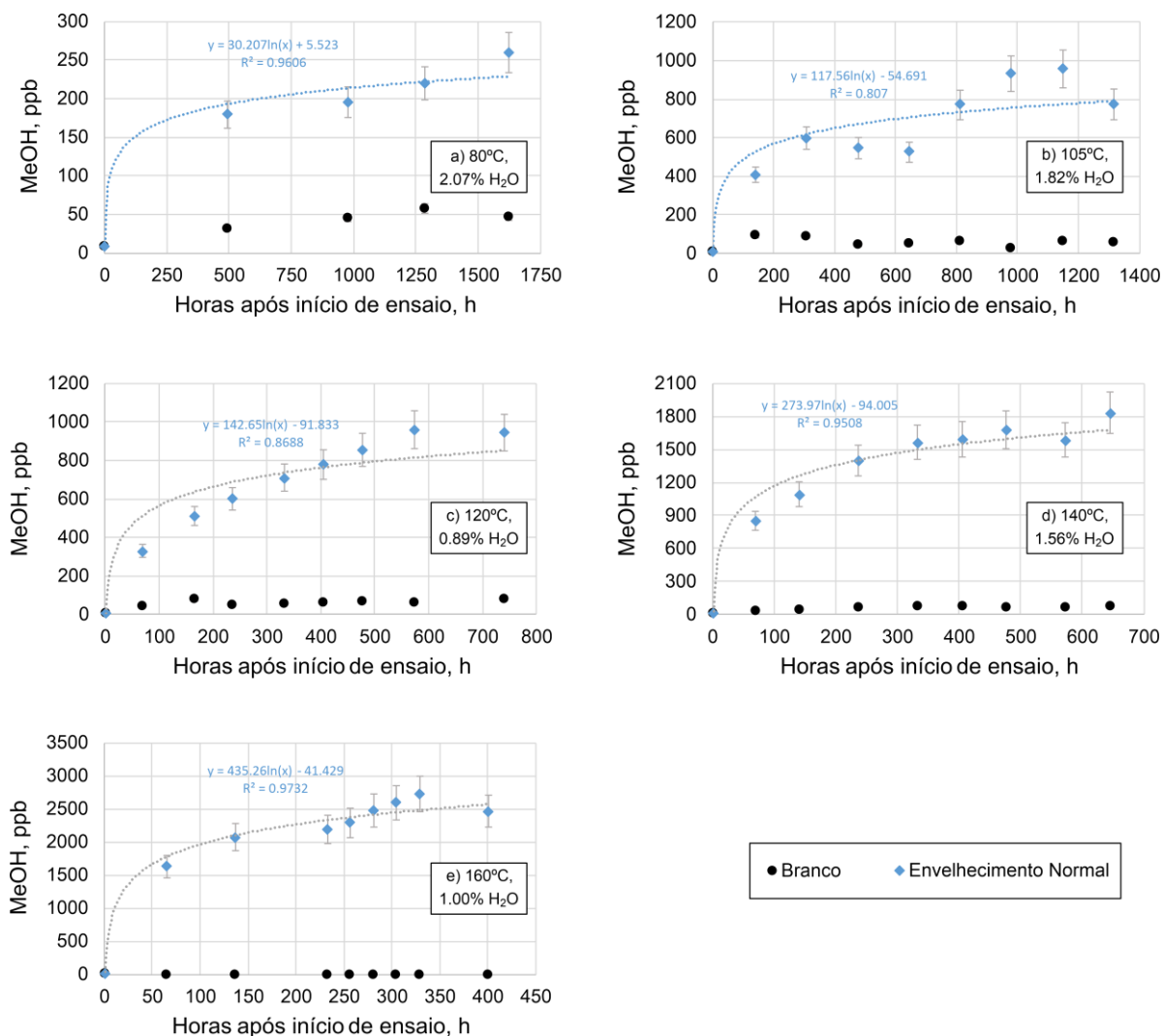


Figura 4.47- Resultados obtidos da concentração de metanol no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste método é de 10%.

As ampolas “branco” não apresentam aumento significativo de concentração, pelo que é possível concluir que o metanol não está associado à degradação do óleo. Nas ampolas contendo papel Kraft é possível observar o aparecimento logarítmico esperado, sendo atingidos valores superiores no final de cada ensaio realizado (260 ppb a 80°C, 800ppb a 105°C, 1000 ppb a 120°C, 1800 ppb a 140°C e 2500 ppb a 160°C).

Relativamente à evolução da concentração de etanol nos ensaios efetuados às temperaturas de 80°C, 105°C, 120°C, 140°C e 160°C, a Figura 4.48 permite observar os resultados obtidos.

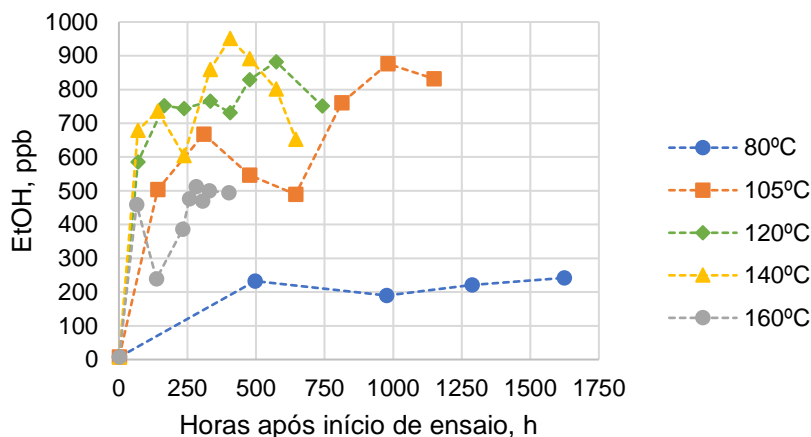


Figura 4.48- Resultados obtidos para a concentração de etanol no óleo a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 20%.

É possível notar duas diferenças essenciais entre estas espécies de álcoois, que o etanol não apresenta uma relação entre o aumento de temperatura de ensaio e o aumento da concentração desta espécie, e não parece haver diferenciação clara entre concentrações atingidas em ensaios efetuados a temperaturas diferentes. Na Figura 4.49 é possível visualizar os resultados obtidos da evolução da concentração de etanol no ensaios efetuados.

Os valores de etanol quantificados nas ampolas “branco” apresentam-se superiores ao limite de quantificação, o que indica que possivelmente possa ser formado pela degradação do óleo, ou que possa ter surgido contaminação aquando da preparação ou abertura das ampolas. À temperatura de 80°C, o etanol aparenta rondar a concentração de 220 ppb. O valor atingido no ensaio a 120°C é de 800 ppb e visto ser um valor inferior ao observado à temperatura de 105°C, é possível concluir que a formação de etanol está dependente do teor de água inicial do papel, não apenas da temperatura do ensaio. O modelo logarítmico aplicado para a evolução da concentração de metanol não é tão representativo do comportamento dos dados no caso do etanol.

Estas observações permitem confirmar as conclusões verificadas na literatura: o metanol permite estudar a degradação do papel em condições normais de funcionamento de um transformador, enquanto o etanol permite estudar a degradação em situações de funcionamento a temperaturas elevadas localizadas, como *hotspots* (Rodriguez-Celis et al., 2015).

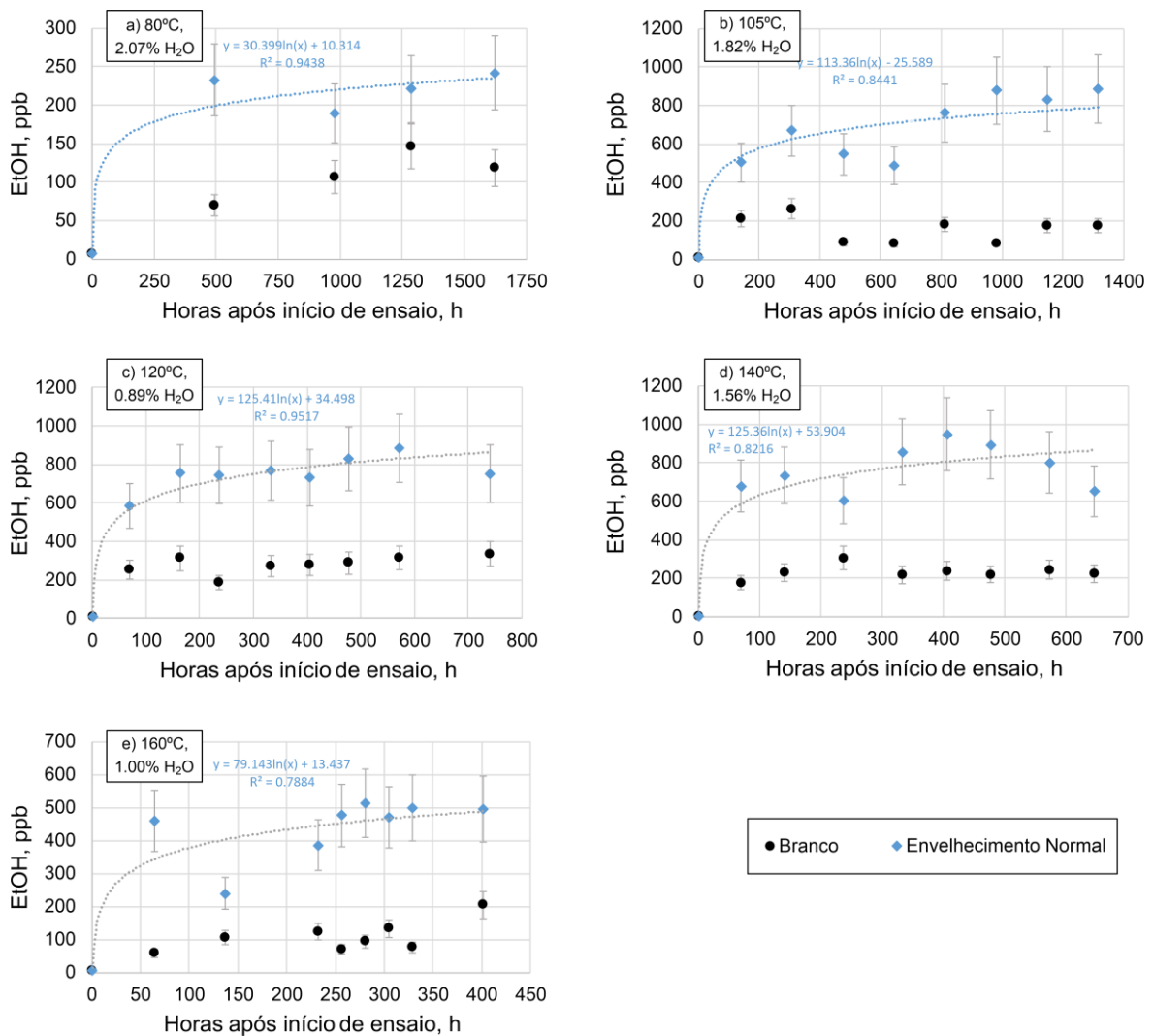


Figura 4.49- Resultados obtidos da concentração de etanol no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; e) Envelhecimento acelerado a 160°C, com teor de água inicial do papel de 1.00%. A incerteza deste método é de 20%.

Seguidamente, será estudada a influência de diferentes valores de teor de água inicial do papel na formação de metanol e etanol, nas Figuras 4.50 e 4.51.

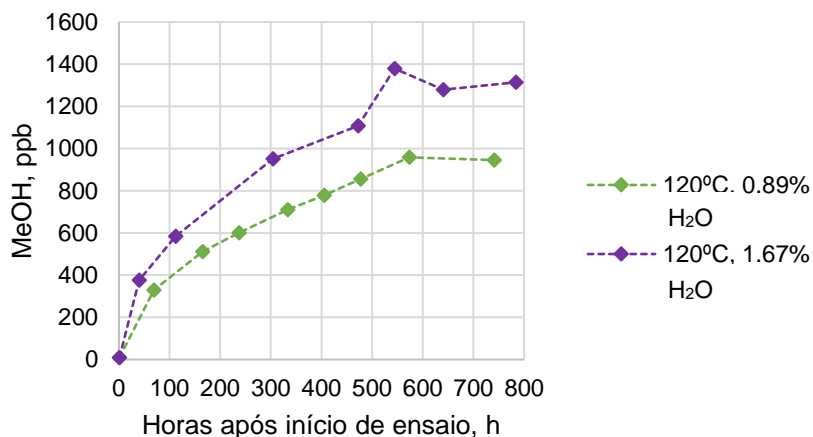


Figura 4.50- Resultados obtidos para a concentração de metanol no óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 10%.

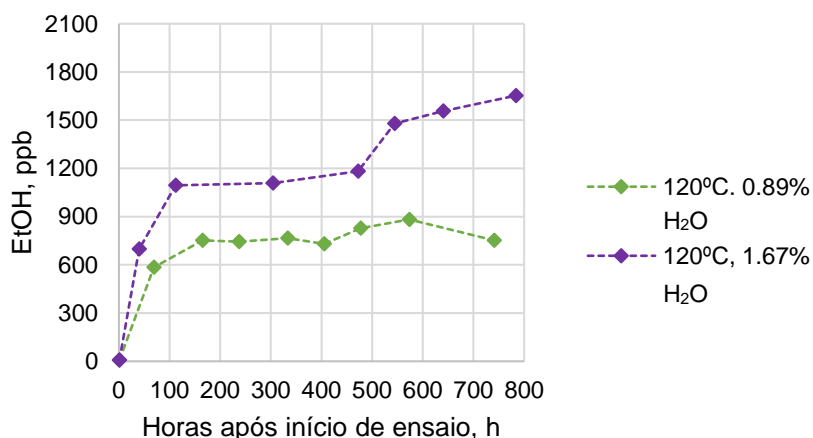


Figura 4.51- Resultados obtidos para a concentração de etanol no óleo nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 20%.

Verifica-se uma maior formação de ambas as espécies quando o teor de água inicial do papel apresenta um valor mais elevado. Esta diferença é particularmente notada no gráfico do etanol, onde o último ponto da série de pontos do ensaio com 1.67% de teor de água tem uma concentração cerca de duas vezes superior ao ponto final da série com um teor de água inicial inferior, de apenas 0.89% (1600 ppb, comparativamente a 800 ppb). Esta diferença também é verificada no gráfico relativo ao metanol, se bem que em evidência menor. Seguidamente serão apresentados os gráficos individuais das séries com teor de água superior, tanto do metanol como do etanol, onde é possível verificar o aumento destas espécies nas séries de ampolas envelhecidas normalmente e de ampolas “branco”.

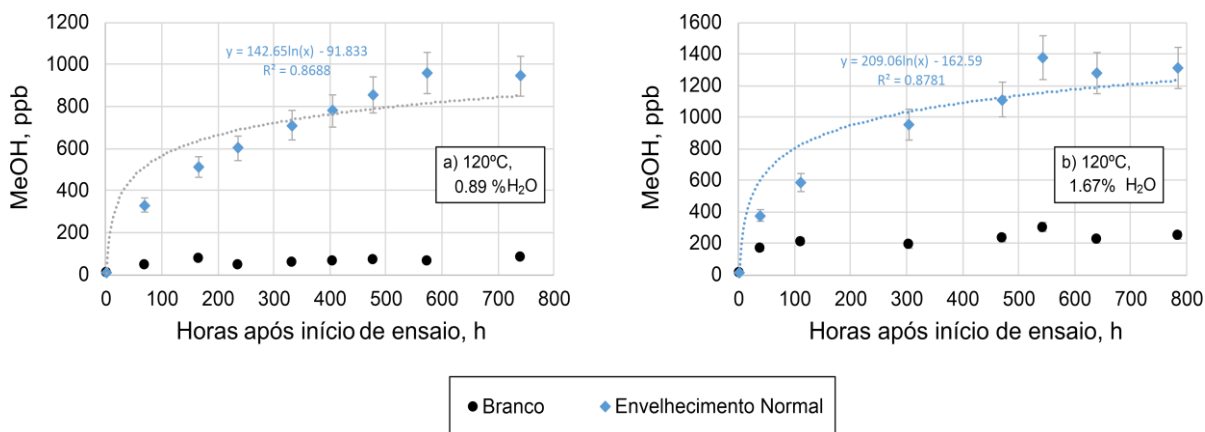


Figura 4.52- Concentração de metanol no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 10%.

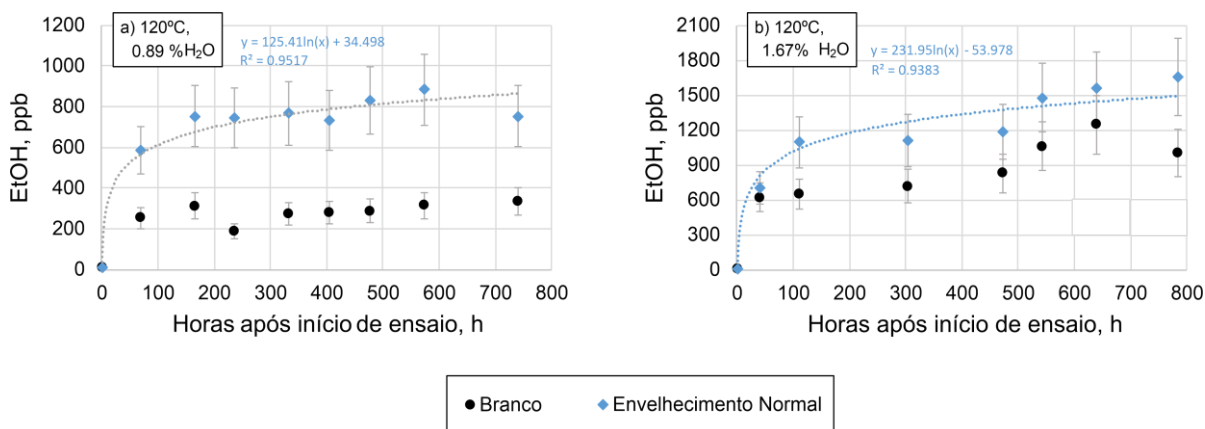


Figura 4.53- Concentração de etanol no óleo nos ensaios a 120°C. a) Teor de água inicial do papel de 0.89%. b) Teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza deste método é de 20%.

É possível verificar que para além da temperatura aumentar a velocidade de formação destas espécies, também uma maior presença de água no papel leva a uma maior formação de metanol e etanol.

Após verificação do efeito do teor de água na formação destas espécies, serão apresentados os resultados dos ensaios realizados em condições semelhantes, nas Figuras 4.54 e 4.55.

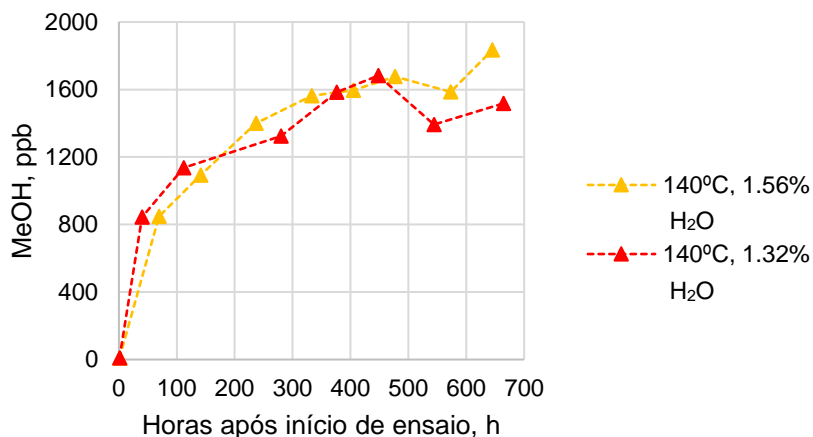


Figura 4.54- Resultados obtidos para a concentração de metanol no óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 10%.

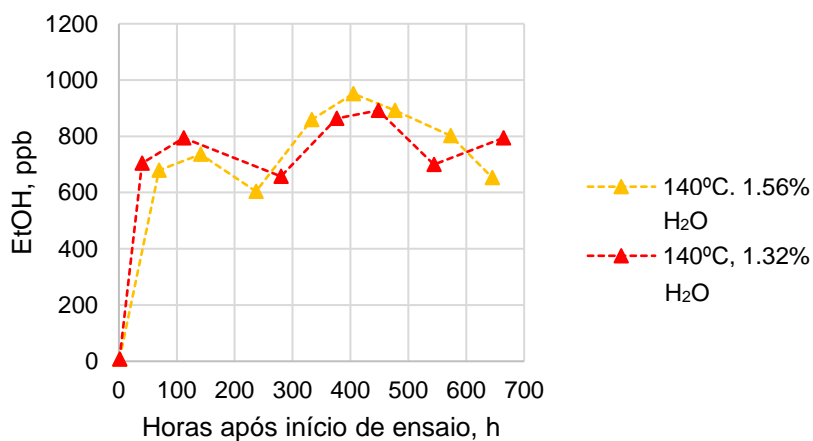


Figura 4.55- Resultados obtidos para a concentração de etanol no óleo nos ensaios a 140°C, com valores de teor de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 20%.

Considerando a formação de metanol e etanol nos ensaios realizados à temperatura de 140°C, é evidente que ambos os ensaios originam valores semelhantes ao longo do ensaio. Reproduzindo as condições de um ensaio, é possível verificar a obtenção de resultados idênticos, pelo que o comportamento é constante quando são realizados ensaios como nas condições dos ensaios apresentados anteriormente, a 140°C. De seguida, é possível observar os gráficos de formação de metanol e etanol dos ensaios realizados a 140°C, com diferentes teores de água do papel.

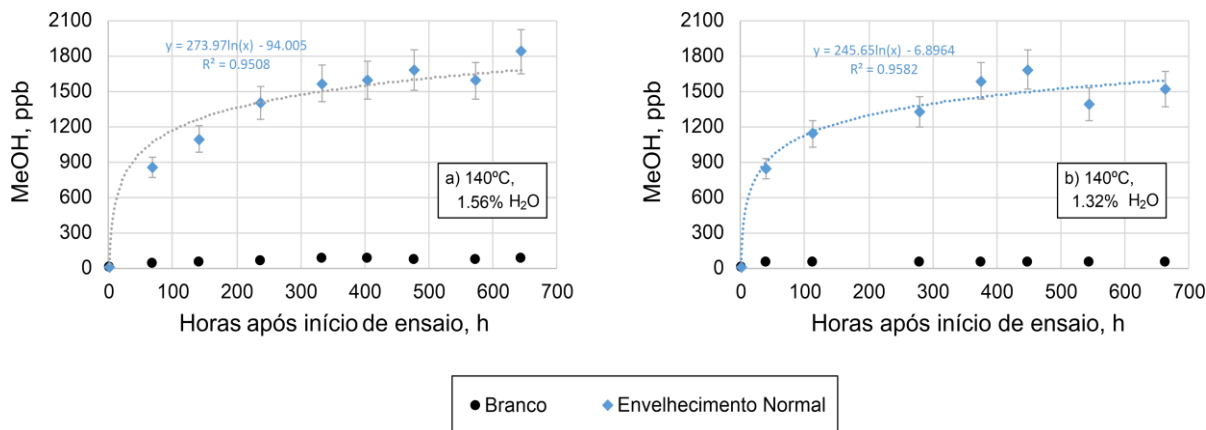


Figura 4.56- Concentração de metanol no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 10%.

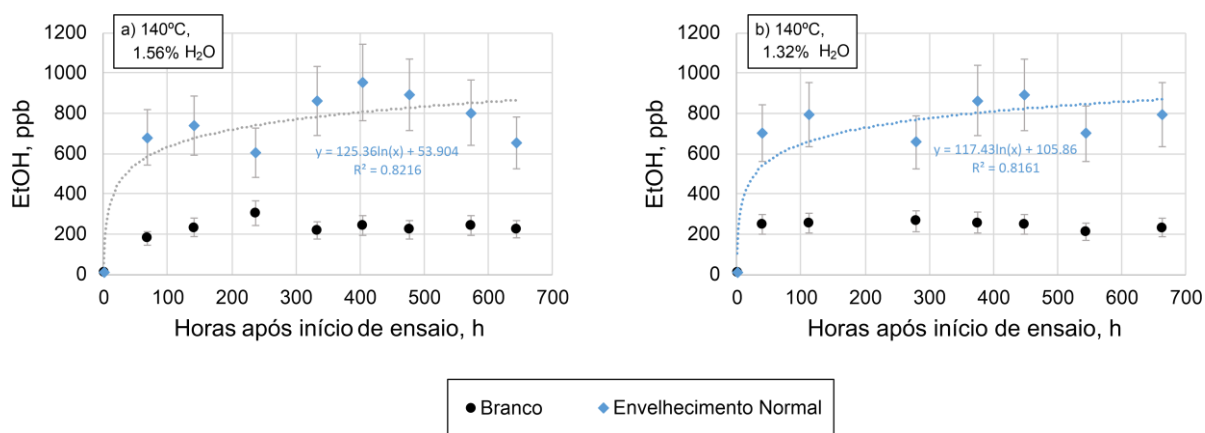


Figura 4.57- Concentração de etanol no óleo nos ensaios a 140°C. a) Teor de água inicial do papel de 1.56%. b) Teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 20%.

É possível verificar a dependência da formação de ambas estas espécies com a temperatura a que se efetua o ensaio de envelhecimento, assim como com o teor de água do papel.

Analisando os resultados apresentados anteriormente, é evidente a importância de secar o papel em transformadores reais com o intuito de minimizar o teor de água presente, pois um teor de água superior no arranque dos ensaios realizados levou a diferenças significativas na concentração final de ambas estas espécies.

4.3.1.6. DPv do papel isolante

Foi medido o grau de polimerização viscosimétrico do papel isolante das ampolas envelhecidas normalmente, nos ensaios realizados às temperaturas de 80°C a 160°C (80°C, 105°C, 120°C, 140°C e 160°C), apresentados na Figura 4.58.

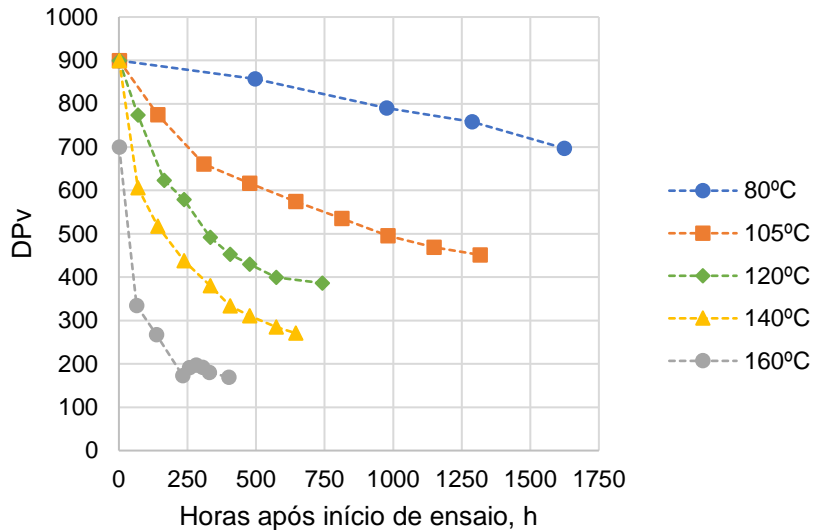


Figura 4.58- Resultados obtidos para o grau de polimerização do papel a diferentes temperaturas. A incerteza deste método é de 7%.

À medida que os valores de temperatura de ensaio vão diminuindo, a diminuição do valor de DPv vai sendo cada vez menos acentuada, como pode ser observado ao comparar dois valores diferentes de temperatura. Por exemplo, a 120°C e 140°C, do início do ensaio ao primeiro ponto, o DPv do papel diminuiu para 600 a 140°C, enquanto diminuiu para cerca de 750 a 120°C, sensivelmente metade da degradação para uma variação de temperaturas de 20°C.

O papel da experiência de envelhecimento realizada a 160°C atingiu o valor de fim de vida de 200 cerca de uma semana após o início da experiência, o que revela a ação de temperatura elevada na degradação do papel Kraft sem tratamento térmico. É importante referir que o papel utilizado para este ensaio tinha grau de polimerização inicial de 700, um valor inferior ao valor inicial dos restantes ensaios, uma vez que fora utilizado papel com valor de DPv igual a 900.

O papel Kraft sem tratamento térmico está preparado para suportar temperaturas até 105°C, embora pontualmente. Pelos resultados obtidos, verifica-se que a 80°C, a queda dos valores de DPv é ligeira quando comparada com as restantes temperaturas estudadas.

Seguidamente, irá ser demonstrada a comparação entre ensaios efetuados à mesma temperatura (120°C), com diferentes valores de teor de água iniciais (0.89% e 1.67%), na Figura 4.59.

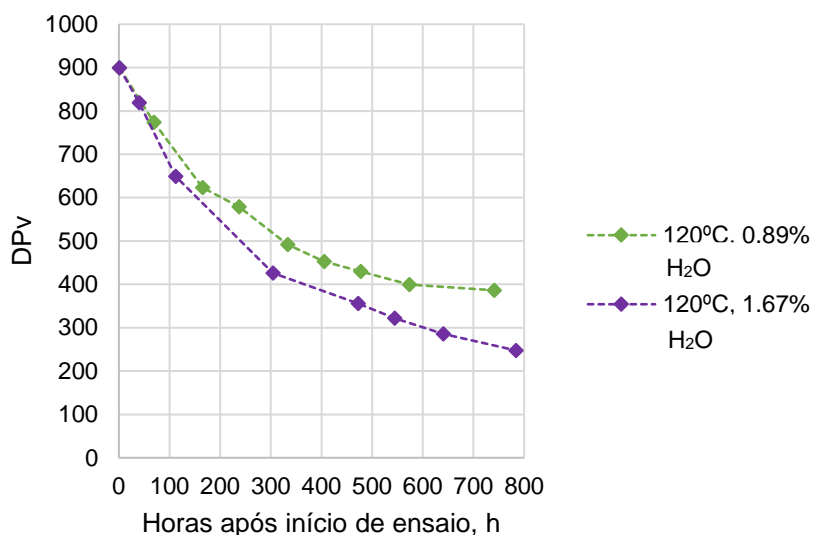


Figura 4.59- Resultados obtidos para o grau de polimerização do papel nos ensaios a 120°C, com diferentes valores de teor de água iniciais. A incerteza deste método é de 7%.

Relativamente ao representado para os ensaios para a temperatura de 120°C, é evidente a diferença entre degradações sentidas pelo papel. Para a amostra de papel com valor superior de teor de água, no fim do ensaio o valor de DPv ronda 250, um valor próximo do valor considerado como fim de vida. O valor obtido de DPv é cerca de 400 para papel com teor de água inicial inferior, o que demonstra a relação verificada entre o teor de água do papel e o tempo de vida do papel, como observado na literatura (Lundgaard et al., 2005). Na Figura 4.60 pode ser observada a comparação de ensaios realizados em condições equivalentes.

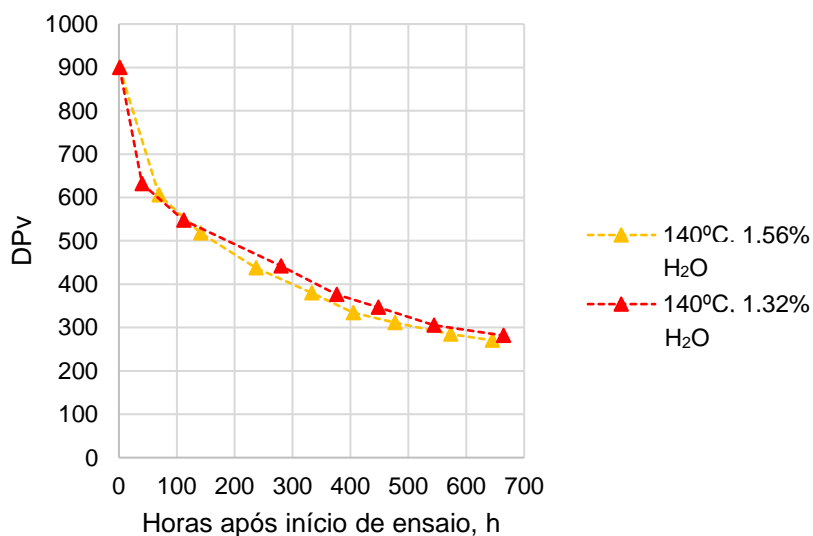


Figura 4.60- Resultados obtidos para o grau de polimerização do papel nos ensaios a 140°C, com teores de água iniciais semelhantes. A incerteza deste método é de 7%.

No que toca aos ensaios realizados em condições equivalentes, os valores de DPv obtidos são semelhantes, uma vez que é possível observar que os ensaios realizados a 140°C apresentam os pontos praticamente sobrepostos.

Através da análise dos dados de DPv do papel dos ensaios de envelhecimento acelerado realizados, é possível confirmar as conclusões verificadas pela análise efetuada aos restantes marcadores: as conjugações das temperaturas com os valores de teor de água inicial do papel apresentam um efeito significativo na velocidade de degradação do papel isolante.

4.3.2. Estudo cinético do envelhecimento acelerado do papel isolante

A cinética de degradação do papel e a cinética de formação de metanol foram estudadas, variando os parâmetros da temperatura dos ensaios e o teor de água inicial do papel utilizado.

4.3.2.1. Estudo cinético da influência da temperatura

A Figura 4.61 apresenta os pontos escolhidos para aplicação do modelo de Ekenstam. Os pontos escolhidos apresentam valores de DPv do papel superiores a 300 (Gilbert et al., 2009a).

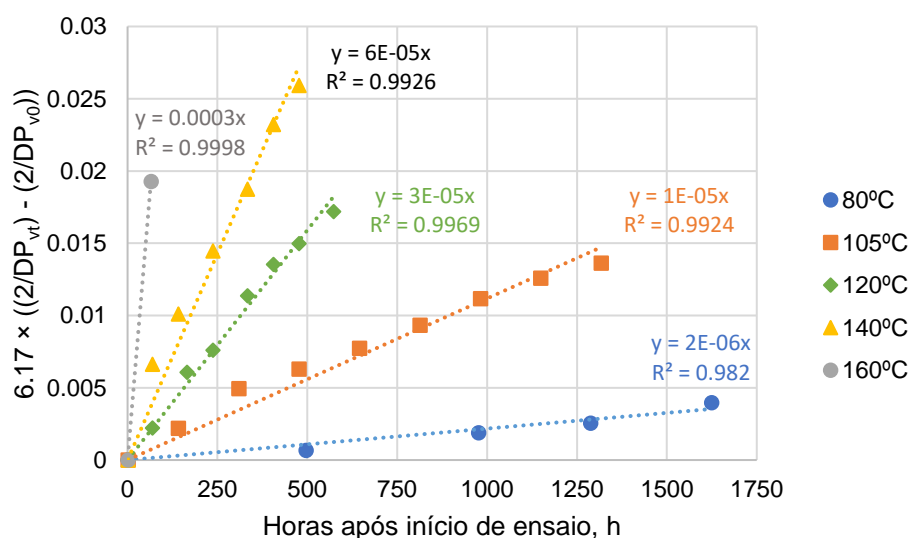


Figura 4.61- Aplicação do modelo de Ekenstam às séries de resultados de DPv das diferentes temperaturas.

Dado que as regressões aplicadas desta forma originam valores elevados de coeficiente de determinação (R²), conclui-se que a aproximação de pseudo-ordem zero de Ekenstam para degradação inicial do papel pode ser aplicada aos pontos escolhidos dos resultados obtidos.

O valor do declive de cada uma das regressões lineares é igual à constante cinética da reação de degradação do papel a essa temperatura. Seguidamente é apresentado um gráfico com três séries de constantes cinéticas. Duas séries foram obtidas pela literatura em condições semelhantes às realizadas e a terceira série é a representação das constantes obtidas experimentalmente, variando a temperatura dos ensaios. Os ensaios da literatura foram realizados em atmosfera de azoto, com papel Munksjö E.G. e óleo Shell Diala S (Gilbert et al., 2009a).

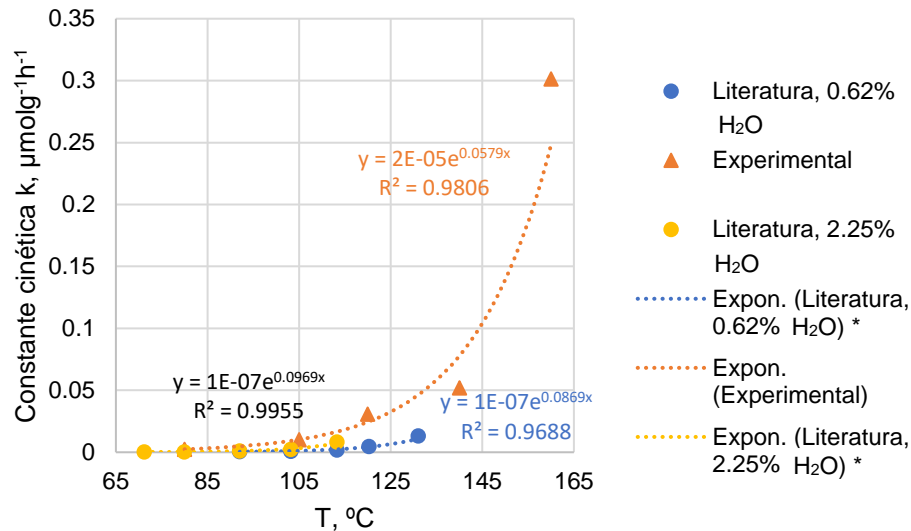


Figura 4.62- Comparação de constantes cinéticas obtidas experimentalmente com valores obtidos pela literatura. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Os valores das constantes cinéticas obtidos em ensaios experimentais realizados a temperaturas semelhantes às temperaturas observadas na literatura são muito próximas das constantes obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Com a representação da Figura 4.63, é possível obter os parâmetros de energia de ativação e fator pré-exponencial pela equação de Arrhenius.

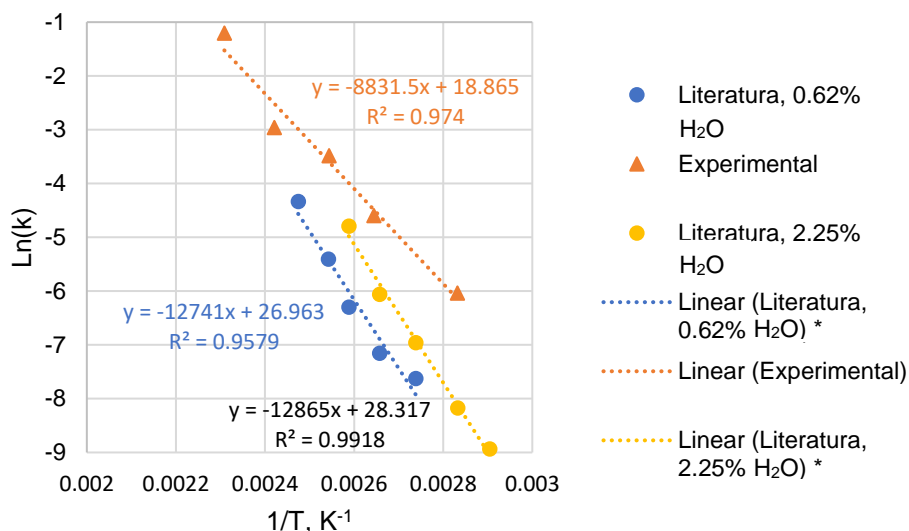


Figura 4.63- Representação gráfica das equações de Arrhenius para a degradação do papel isolante das séries consideradas. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

A energia de ativação neste caso é a energia necessária para que ocorra a quebra aleatória de uma ligação glicosídica da macromolécula de celulose e está dependente do mecanismo de degradação (hidrólise, oxidação ou pirólise). O fator pré-exponencial ou fator de frequência engloba outras variáveis experimentais como a humidade, a acidez, ou a estrutura do papel utilizado, segundo Calvini (Calvini & Gorassini, 2006). A Tabela 4.32 indica os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos experimentalmente e os valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Tabela 4.32- Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da degradação do papel. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

| Série de resultados | Energia de Ativação (kJ/mol) | Fator pré-exponencial |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Valores experimentais | 73.43 | 1.56×10^8 |
| Literatura, 0.65% H ₂ O * | 105.93 | 5.13×10^{11} |
| Literatura, 2.25% H ₂ O * | 106.96 | 1.99×10^{12} |

Existe uma variação entre os resultados obtidos. A energia de ativação da série de valores experimentais, de aproximadamente 75 kJ/mol, é inferior aos valores apresentados por Gilbert e a diferença entre valores deve-se a diferenças entre condições experimentais (Gilbert et al., 2009a).

Gilbert utilizou uma razão massa de papel/massa de óleo de 18, enquanto a razão experimental utilizada foi de 110. Gilbert realizou os ensaios com a adição de um agente inibidor de oxidação no óleo isolante (DBPC), enquanto os ensaios realizados neste trabalho não utilizaram óleo inibido. O papel e óleo utilizados também foram diferentes em ambos os casos, pois o material descrito no subcapítulo 3.3.1 é diferente do material utilizado por Gilbert (óleo Nynas Nytro 10CX e papel

Munksjö Thermo 70 com DPv inicial de 1175), o que reforça as diferenças obtidas entre energias de ativação e fatores pré-exponenciais (Gilbert et al., 2009a).

Face à cinética de formação de moléculas de metanol, foi necessário escolher pontos das séries de resultados que apresentem comportamento linear (Figura 4.64), para aplicar a cinética de pseudo-ordem zero descrita na literatura (Gilbert et al., 2009a).

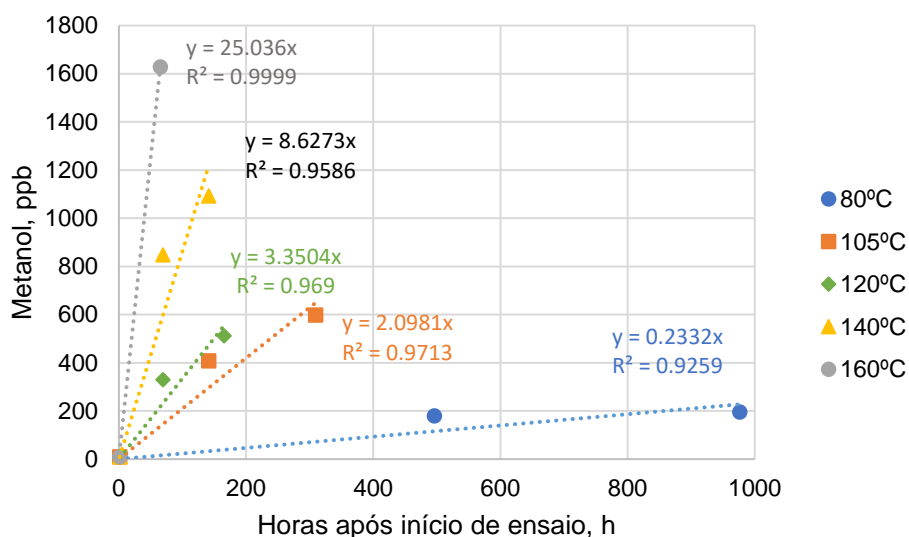


Figura 4.64- Pontos iniciais das diferentes temperaturas que seguem uma cinética de pseudo-ordem zero.

As regressões aplicadas desta forma originaram valores elevados de R^2 . O valor do declive de cada uma das regressões lineares é igual à constante cinética da reação de formação do metanol. Seguidamente está apresentado um gráfico com as constantes cinéticas dadas pela literatura, com condições diferentes e outra série independente constituída pelos valores obtidos experimentalmente.

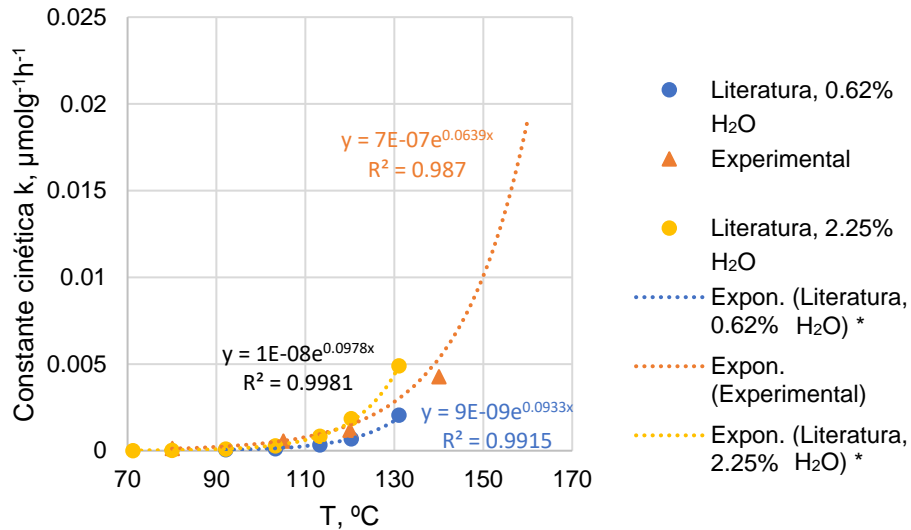


Figura 4.65- Comparação de constantes cinéticas obtidas experimentalmente com valores obtidos pela literatura. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Para valores de temperatura até 120°C é possível observar que a série de pontos experimentais apresenta os seus pontos próximos dos valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a). Aplicando o logaritmo natural aos pontos da Figura 4.65, é possível obter as equações de Arrhenius apresentadas na Figura 4.66.

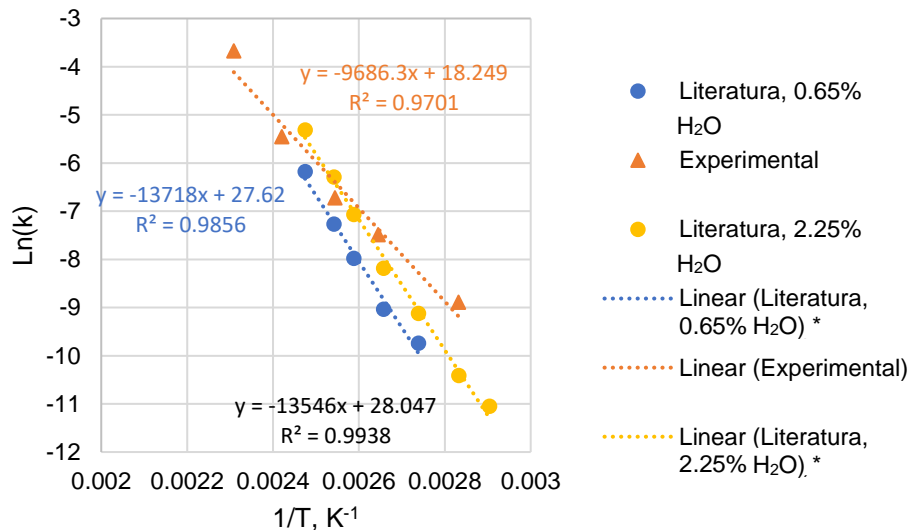


Figura 4.66- Representação gráfica das equações de Arrhenius para a degradação do papel isolante das séries consideradas. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Tal como anteriormente, foi calculada a energia de ativação e o fator pré-exponencial para a formação de metanol das séries de pontos apresentados no gráfico anterior, com recurso aos declives e às ordenadas na origem das mesmas (Tabela 4.33).

Tabela 4.33- Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da formação de metanol. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

| Série de resultados | Energia de Ativação (kJ/mol) | Fator pré-exponencial |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Valores experimentais | 80.53 | 8.42×10^7 |
| Literatura, 0.65% H ₂ O * | 114.05 | 9.89×10^{11} |
| Literatura, 2.25% H ₂ O * | 112.63 | 1.52×10^{12} |

Foi verificada discrepância entre valores experimentais e valores da literatura da energia de ativação de formação de metanol. Contudo, a ordem de grandeza do valor experimental é a mesma da ordem de grandeza da degradação do papel. Relativamente aos valores obtidos por Gilbert, é possível observar que é necessária uma energia de ativação superior para que ocorra formação de metanol do que para a degradação do papel (114.05 kJ/mol para a formação de metanol e 105.93 kJ/mol para degradação do papel, com 0.62% teor de água, e 112.63 kJ/mol para a formação de metanol e 106.96 kJ para a degradação do papel quando este apresenta um teor de água de 2.25%)(Gilbert et al., 2009a).

Experimentalmente, apesar de se terem obtido valores inferiores em ambas as reações do que os valores apresentados por Gilbert (Gilbert et al., 2009a), é necessária uma energia de ativação superior para que se forme metanol do que para haver quebra de ligações glicosídicas no papel.

4.3.2.2. Estudo cinético da influência da humidade inicial

Seguidamente, estão evidenciados os resultados obtidos para a cinética de degradação do papel para os ensaios realizados à mesma temperatura (120°C), onde os valores de teor de água do papel inicial são diferentes, de modo a estudar o efeito do teor de água em ambas as reações.

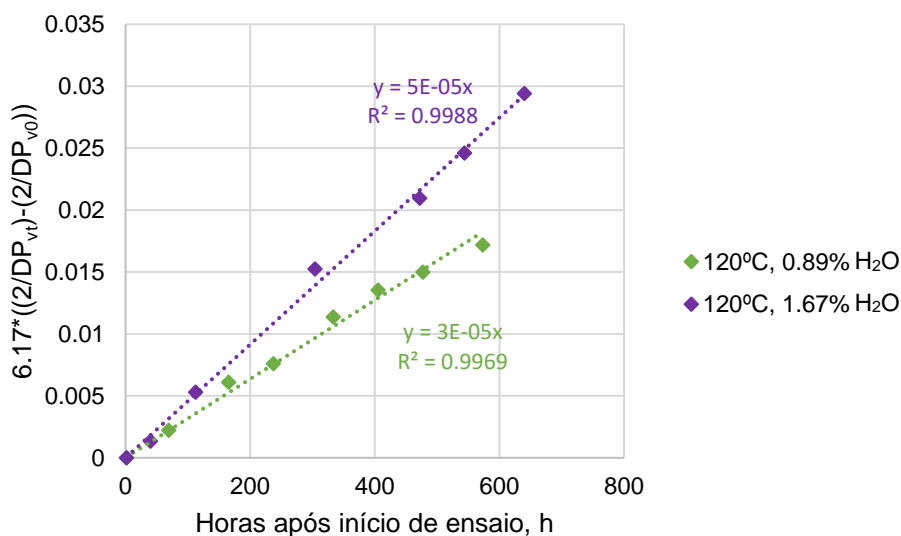


Figura 4.67- Aplicação do modelo de Ekenstam às séries de resultados de DPv a 120°C com diferentes teores de água iniciais.

Apenas foram utilizados os pontos que respeitassem a aplicação do modelo de Ekenstam previamente utilizado. Foram obtidos valores de coeficiente de determinação elevados, o que novamente revela a aplicabilidade da cinética de pseudo-ordem zero de Ekenstam em relação às ligações glicosídicas disponíveis, para valores de DPv do papel superiores a 300. A Figura 4.68 mostra os valores de ambos os declives inseridos no gráfico enquanto constantes cinéticas experimentais, assim como as constantes obtidas por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

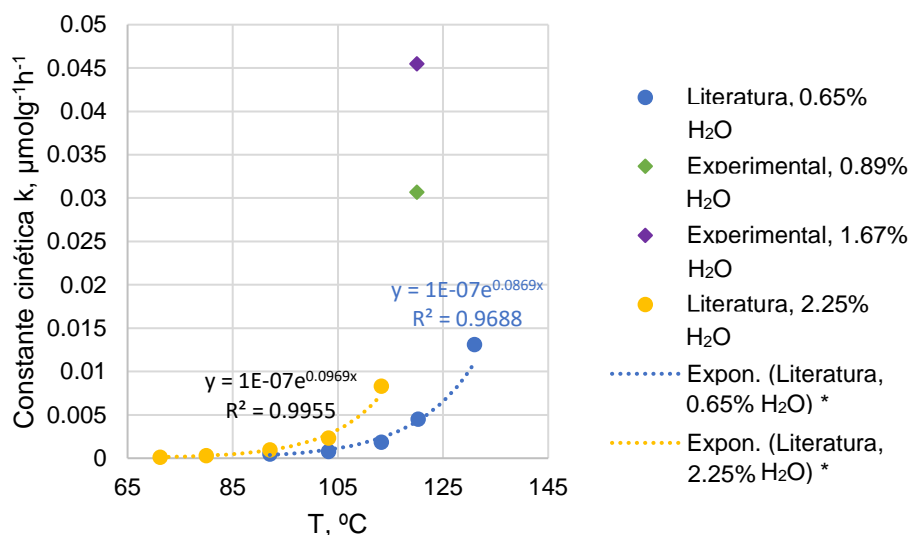


Figura 4.68- Comparação de constantes cinéticas obtidas experimentalmente com valores obtidos pela literatura. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Uma vez que só está representado um único ensaio realizado para cada valor diferente de teor de água do papel à temperatura de 120°C, não podem ser tiradas conclusões referentes aos valores de energia de ativação das séries experimentais. Gilbert realizou diversos ensaios a temperaturas diferentes, com um mesmo valor de teor de água, o que permite o cálculo de energia de ativação para a reação de degradação do papel fixando esse valor de humidade do papel (Gilbert et al., 2009a).

Porém, podem ser observados os comportamentos das séries de valores obtidas pela literatura e extrapoladas conclusões relativamente às séries de valores experimentais. Para um mesmo valor de temperatura nos ensaios realizados por Gilbert, a série com valor de teor de água inferior apresenta valores de constante cinética inferiores (Gilbert et al., 2009a). Esta observação também é verificada nos ensaios experimentais, uma vez que o ensaio com valor de teor de água inferior (0.89%) apresenta um menor valor de constante cinética, para a temperatura considerada de 120°C, do que o ensaio realizado com teor de água superior (1.67%) à mesma temperatura.

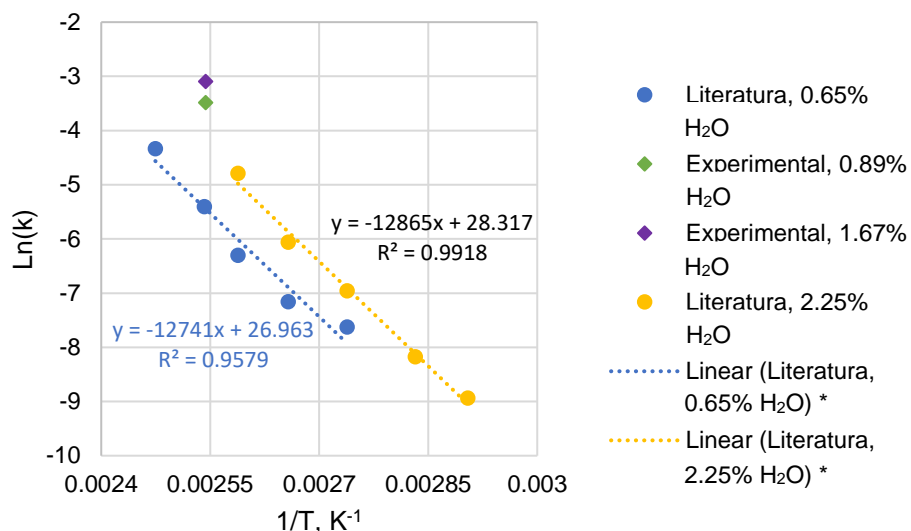


Figura 4.69- Representação gráfica das equações de Arrhenius para a degradação do papel isolante das séries consideradas. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Na Figura 4.69, é possível verificar que a série da literatura com menor teor de água inicial apresenta um valor de fator pré-exponencial inferior, comparativamente com a série da literatura com um maior teor de água inicial (Gilbert et al., 2009a). Um teor de água inferior no ensaio de envelhecimento apresenta uma energia de ativação inferior, o que ser observado na Tabela 4.34. Relativamente aos valores experimentais não é possível tirar conclusões, uma vez que não foi possível a elaboração de ensaios a diferentes temperaturas nas mesmas condições de teor de água do papel.

Tabela 4.34- Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da degradação do papel. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

| Série de resultados | Energia de Ativação (kJ/mol) | Fator pré-exponencial |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Literatura, 0.65% H ₂ O * | 105.93 | 5.13×10^{11} |
| Literatura, 2.25% H ₂ O * | 106.96 | 1.99×10^{12} |

Para o estudo cinético da formação do metanol em diferentes condições de teor de água inicial é necessário selecionar os pontos que façam parte da seção linear do aparecimento do metanol como anteriormente, estando apresentados na Figura 4.70 os pontos selecionados.

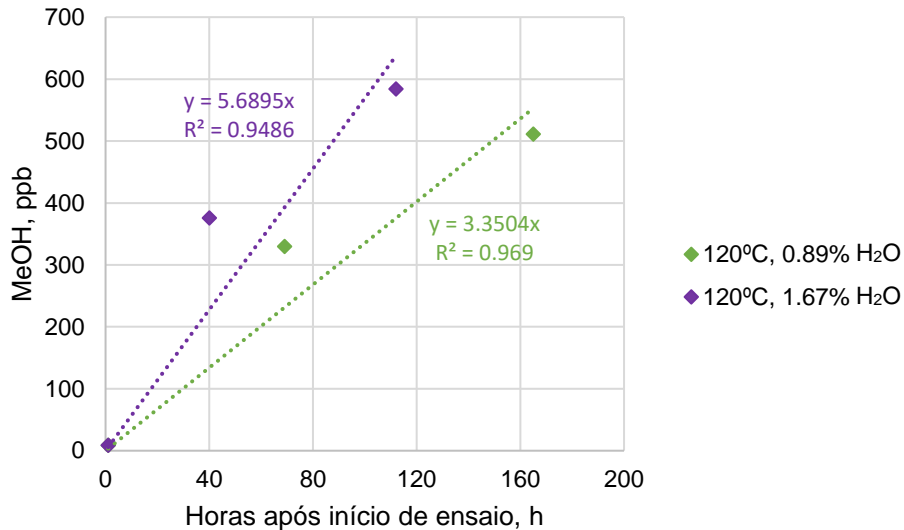


Figura 4.70- Pontos iniciais dos diferentes teores de água que seguem uma cinética de pseudo-ordem zero.

Utilizando os valores das constantes cinéticas das séries anteriores, é possível comparar entre constantes cinéticas obtidas experimentalmente e pela literatura, representadas na Figura 4.71.

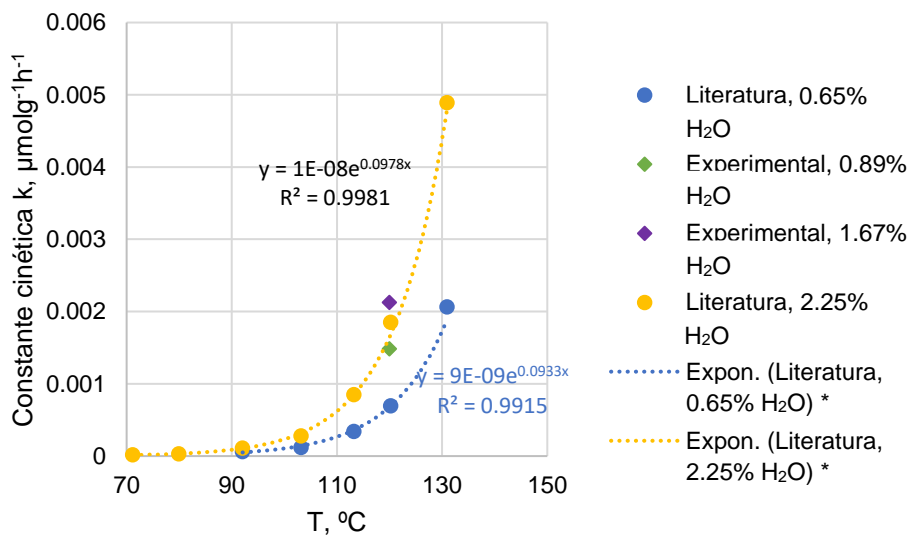


Figura 4.71- Comparação de constantes cinéticas obtidas experimentalmente com valores obtidos pela literatura.
* - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Como observado para a degradação do papel, para uma mesma temperatura, a série de resultados da literatura com valor inferior de teor de água apresenta valores inferiores de constante cinética. Tal observação também é verificada nos resultados obtidos experimentalmente, podendo-se verificar a influência do teor de água na velocidade de formação de metanol.

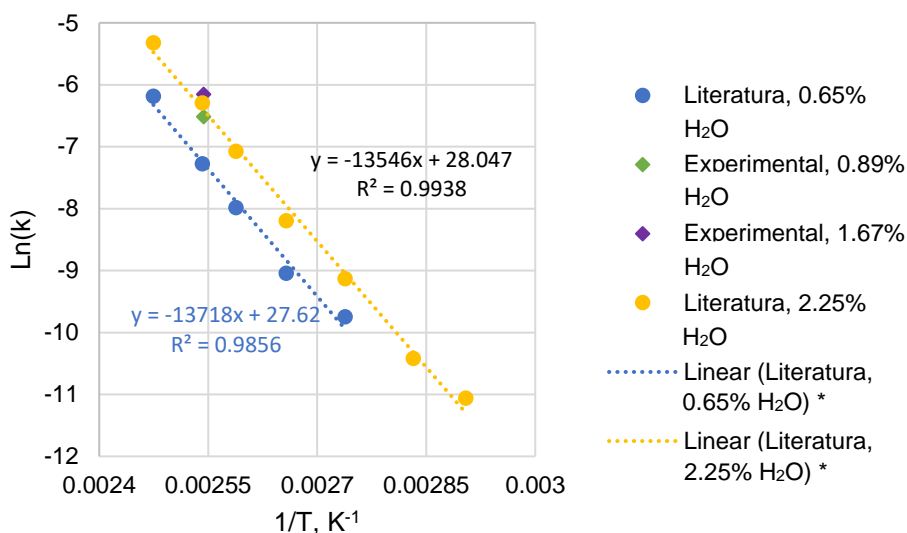


Figura 4.72- Representação gráfica das equações de Arrhenius para a degradação do papel isolante das séries consideradas. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

Para um mesmo valor de temperatura, a série com teor de água inferior apresenta os seus pontos situados abaixo dos pontos da série com teor de água superior (Gilbert et al., 2009a). A série que apresenta valor de fator pré-exponencial mais reduzido é a série com teor de água inferior. Relativamente aos valores do declive utilizados para o cálculo da energia de ativação, a série com teor de água do papel superior apresenta o valor inferior. Na Tabela 4.35 está o resumo das energias de ativação das séries de valores da literatura.

Tabela 4.35- Valores de energia de ativação e fator pré-exponencial da formação de metanol. * - Valores obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

| Série de resultados | Energia de Ativação (kJ/mol) | Fator pré-exponencial |
|--------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Literatura, 0.65% H ₂ O * | 114.05 | 9.89×10^{11} |
| Literatura, 2.25% H ₂ O * | 112.63 | 1.52×10^{12} |

Comparando os valores de energia de ativação para a formação do metanol e a degradação do papel, a série da literatura com teor de água inferior apresenta um valor superior de energia de formação do metanol (114.05 kJ/mol) que a energia necessária para a degradação do papel (105.93 kJ/mol) (Gilbert et al., 2009a). Para a série de valores com teor de água superior os valores que surgem são mais próximos um do outro (106.96 kJ/mol para a degradação do papel e 112.63 kJ/mol para a formação do metanol) (Gilbert et al., 2009a). Assim, é possível verificar a influência do aumento da humidade presente no sistema, aumentando a degradação do papel pelo mecanismo de hidrólise.

Em ambos os casos estudados de cinética, considerando a influência da temperatura e a influência do teor de água do papel, foi possível a obtenção de valores de energia de ativação concordantes. Nos casos verificados por Gilbert, os ensaios foram realizados em condições

semelhantes, uma vez que o valor de fator pré-exponencial em ambos os casos foi semelhante. Relativamente à diferença entre valores de fator pré-exponencial entre os ensaios da literatura e os ensaios experimentais, pode justificar as diferenças observadas entre os valores de energia de ativação experimentais e obtidos por Gilbert (Gilbert et al., 2009a).

4.4. Envelhecimento acelerado do papel isolante com substituição de óleo

Paralelamente ao estudo do envelhecimento acelerado em ampolas a diferentes temperaturas, foi realizado um estudo complementar com substituição do óleo de ampolas. Esta substituição foi efetuada com o intuito de verificar a eficácia da manutenção aplicada aos transformadores aquando o seu funcionamento.

A substituição do óleo foi efetuada nos ensaios realizados às temperaturas de 80°C, 105°C, 120°C e 140°C. A 160°C não foi efetuada substituição, uma vez que o ensaio apresentou rápida degradação do papel, pois passados 10 dias do início do ensaio o valor de DPv era cerca de 200, papel em fim de vida. As ampolas “branco” dos ensaios não foram sujeitas a substituição de óleo.

Os marcadores estudados são os mesmos que no Capítulo 4.3, sendo estudados a evolução do teor de água no óleo, da acidez no óleo, os gases dissolvidos no óleo, com foco no CO₂ e CO, os compostos furânicos presentes no óleo, com foco no 2-FAL e a concentração de metanol e etanol no óleo. Em todas as ampolas foi efetuado o teste para determinação do grau de polimerização do papel presente nas amostras, DPv.

4.4.1. Teor de água

O teor de água no óleo foi medido seguindo a norma referida no subcapítulo 3.3.3.1. Na Figura 4.73 está representada a evolução do teor de água do óleo de ampolas envelhecidas normalmente e de ampolas sujeitas a substituição.

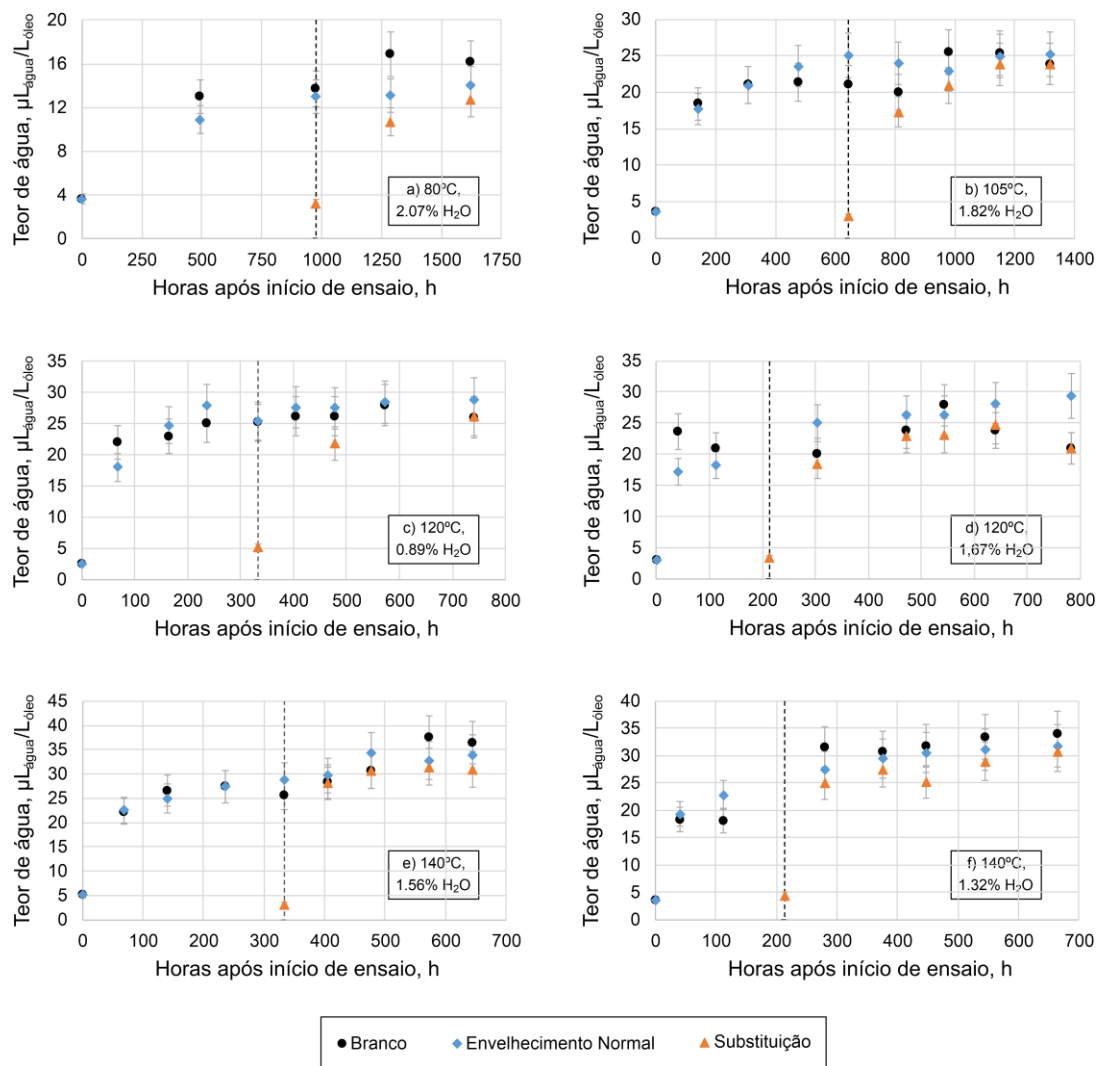


Figura 4.73- Resultados obtidos do teor de água no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

Após a substituição, este marcador segue a tendência de aumento de concentração verificada pelas ampolas envelhecidas desde o início do ensaio. As ampolas sujeitas a substituição apresentam valores próximos das ampolas envelhecidas normalmente no final dos ensaios (14 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$ a 80°C, 25 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$ a 105°C, 33 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$ em ambos os ensaios a 140°C e 27 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$ em ambas as séries a 120°C com 0.89% teor de água do papel). A 120°C, o ensaio efetuado com 1.67% de teor de água do papel originou valores de 30 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$ para o envelhecimento normal e 20 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$ para as ampolas substituídas. A temperaturas elevadas, não parece haver diferença estatística entre os valores apresentados pelas ampolas envelhecidas normalmente e as ampolas sujeitas a substituição.

Em nenhum dos ensaios realizados uma ampola sujeita a substituição de óleo apresentou um valor de teor de água superior a uma ampola que não tivesse sido sujeita a substituição. Com isto é

possível verificar a eficácia da aplicação de substituição do sistema isolante líquido dos transformadores elétricos.

4.4.2. Acidez

A acidez do óleo foi medida seguindo a norma referida no subcapítulo 3.3.3.2. Na Figura 4.74 está representada a evolução da acidez em ampolas envelhecidas normalmente e ampolas sujeitas a substituição de óleo.

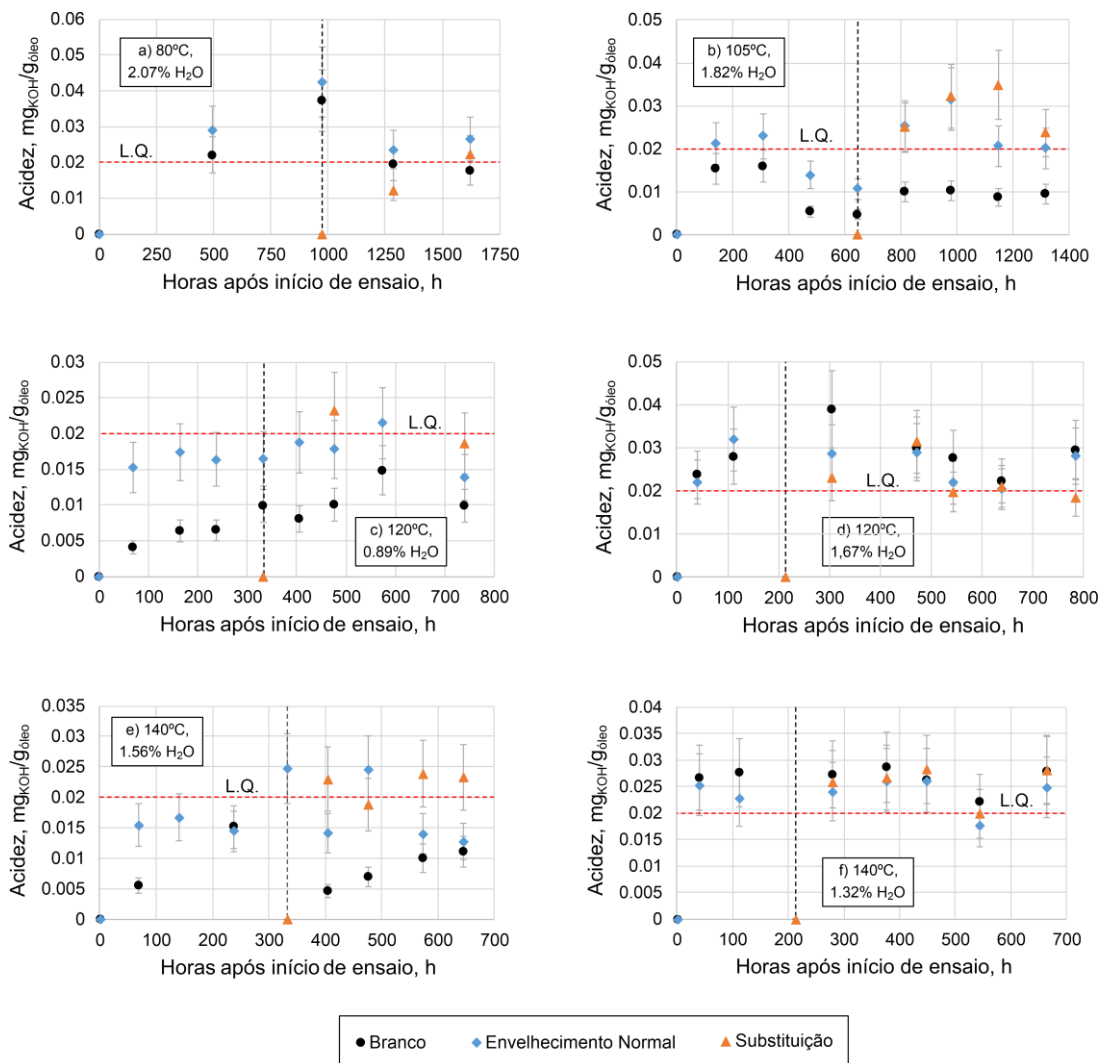


Figura 4.74- Resultados obtidos da acidez do óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 23%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

Após a substituição aos 80°C, a acidez das ampolas substituídas aumenta lentamente, atingindo um valor superior ao limite de quantificação, de 0.22 mg_{KOH}/g_{óleo}. A 105°C as ampolas com óleo substituído apresentam valores superiores aos verificados nas ampolas envelhecidas normalmente, o que indica que para esta temperatura a substituição não foi eficaz. No primeiro ensaio a 120°C (0.89% H₂O), a série de ampolas substituídas atinge um valor superior às ampolas envelhecidas normalmente, enquanto no segundo ensaio (1.67% H₂O), as séries invertem. Em ambos os ensaios realizados a 140°C, o valor de acidez das ampolas sujeitas a substituição é superior ao valor de acidez das ampolas com envelhecimento normal (0.025 mg_{KOH}/g_{óleo} comparativamente com 0.015 mg_{KOH}/g_{óleo} para 1.56% H₂O e 0.027 mg_{KOH}/g_{óleo} para 0.025 mg_{KOH}/g_{óleo} para 1.32% H₂O).

Porém, muitos valores apresentados são inferiores ou ligeiramente superiores ao limite de quantificação do método (0.02 mg_{ácidos}/g_{óleo}), indicando que a acidez não é um bom marcador a ser considerado em estudos de envelhecimento acelerado, pois apresenta valores baixos durante e no final do ensaio de envelhecimento acelerado.

4.4.3. Análise dos gases dissolvidos

Os gases dissolvidos no óleo foram medidos seguindo a norma referida no subcapítulo 3.3.3.3. A Figura 4.75 apresenta o valor da razão entre CO₂ e CO de ampolas sujeitas a substituição, ampolas envelhecidas normalmente e ampolas “branco”. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

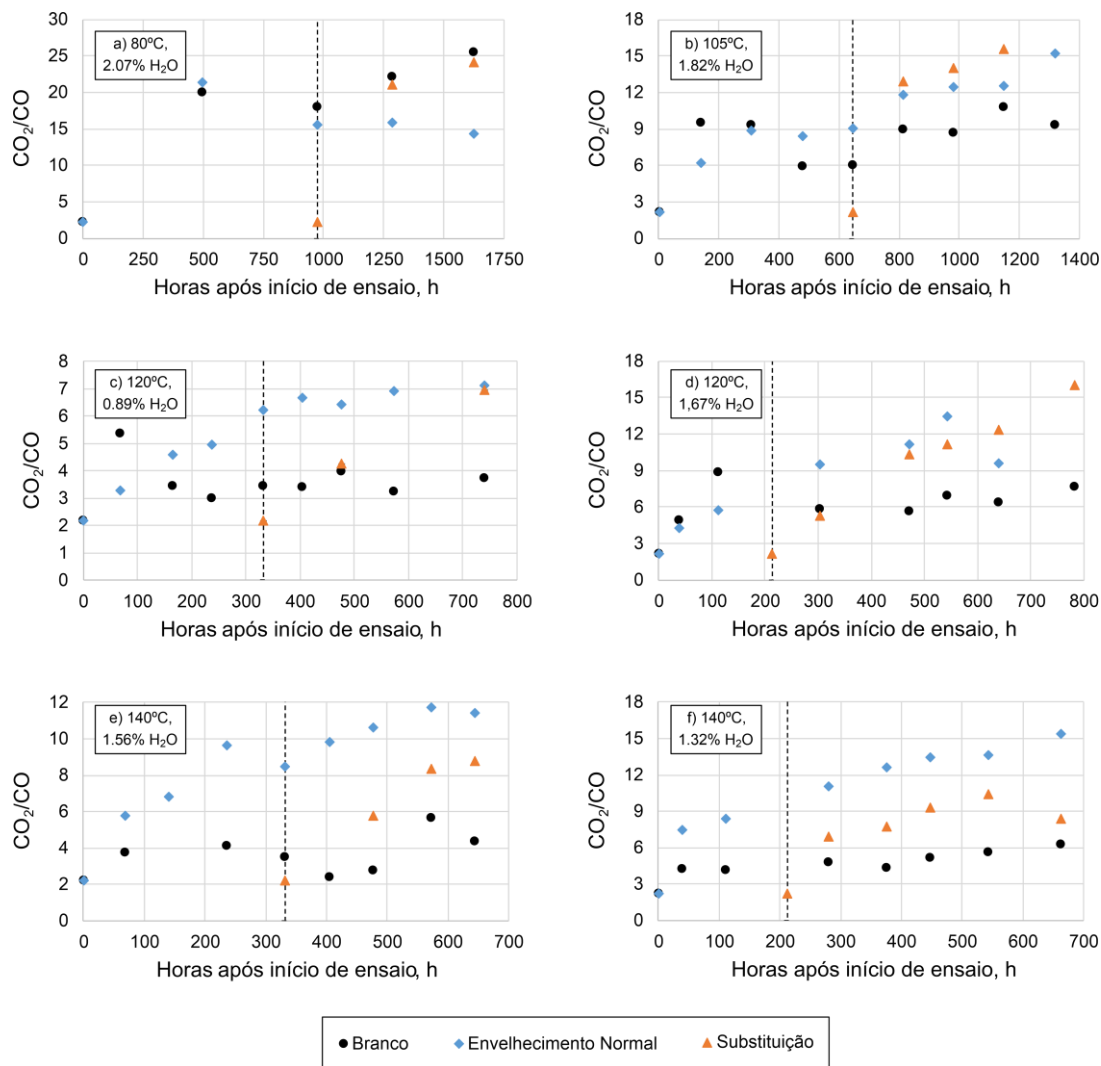


Figura 4.75- Resultados obtidos da razão CO₂/CO do óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

Aos 80°C, a série de ampolas sujeita a substituição de óleo apresenta valores de razão CO₂/CO superiores à série de ampolas envelhecidas normalmente, o que se verifica novamente no ensaio a 105°C. A 120°C e com 0.89% teor de água do papel é possível verificar que as ampolas substituídas apresentam valores inferiores à série de ampolas com papel envelhecidas normalmente. Com 1.67% H₂O, porém, apenas os últimos dois pontos apresentam valores superiores aos valores das ampolas envelhecidas normalmente. Ambos os ensaios realizados a 140°C apresentam valores inferiores de razão entre CO₂ e CO na série de ampolas sujeita a substituição, comparativamente com a série de ampolas envelhecidas normalmente no decorrer do ensaio, como seria de esperar.

É possível verificar a dificuldade em utilizar apenas este marcador para avaliar o estado de degradação do papel isolante, pelo que deve ser complementado com outro indicador sempre que possível. Ao analisar os valores da razão nas ampolas com envelhecimento normal e sujeitas a

substituição, após descontar o valor da razão das ampolas “branco”, nenhum dos ensaios apresenta valores superiores a 10, o que demonstra que o envelhecimento do papel isolante não foi um envelhecimento anormal – envelhecimento considerado anormal seria caso o valor da razão fosse inferior a 3 ou superior a 10, indicando a presença de *hotspot* ou a existência de uma descarga elétrica (Banovic et al., 2015).

4.4.4. Compostos furânicos

Os compostos furânicos presentes no óleo foram medidos seguindo a norma referida no subcapítulo 3.3.3.4. Na Figura 4.76 está representada a concentração de 2-FAL no óleo de ampolas envelhecidas normalmente e de ampolas sujeitas a substituição.

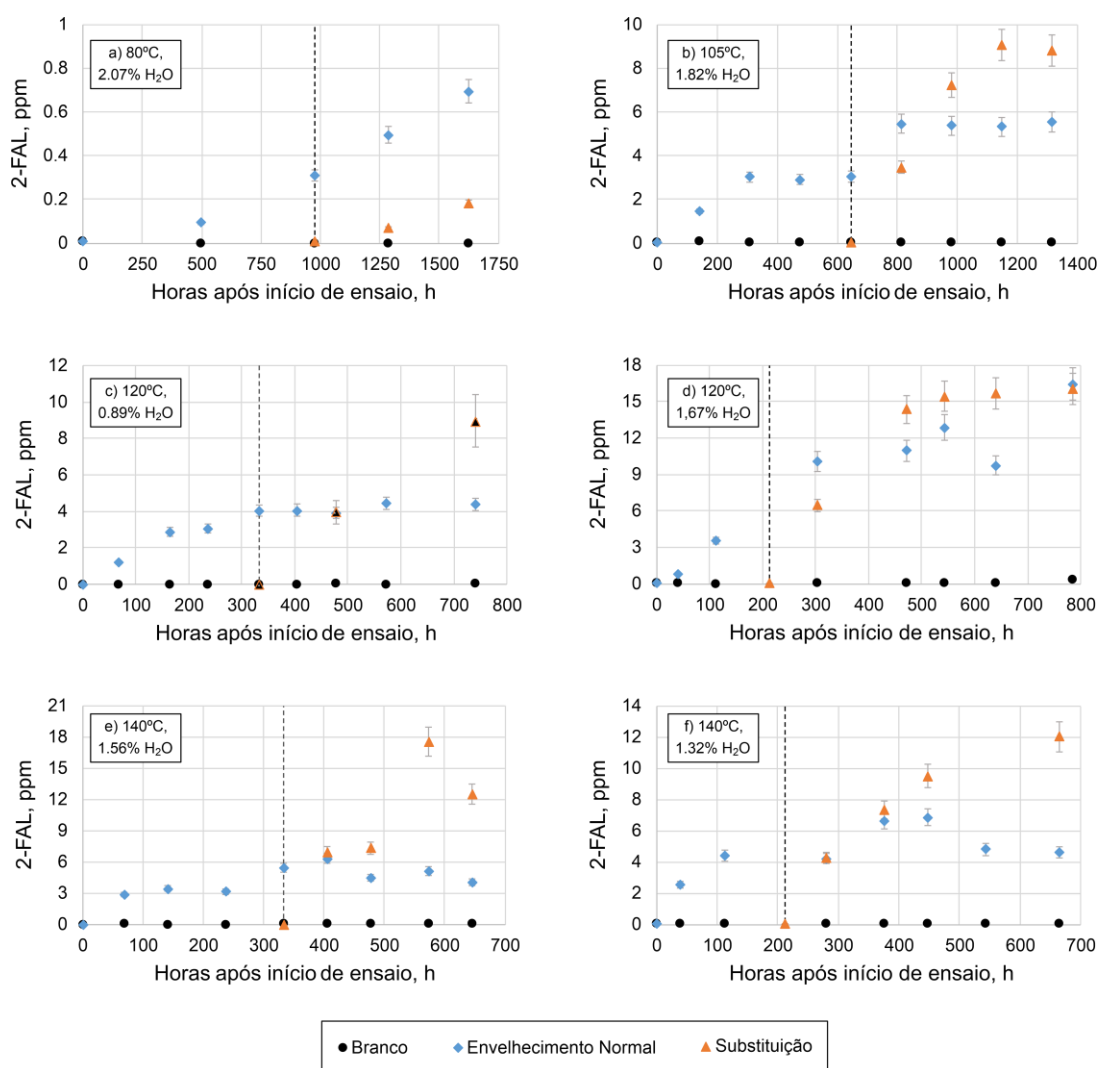


Figura 4.76- Resultados obtidos da concentração de 2-FAL no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor

de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 8%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

Tal como descrito por Jalbert, o aparecimento de 2-FAL apresenta um comportamento exponencial, apenas à temperatura de 80°C (Jalbert et al., 2007). Após a realização da substituição do óleo, esse comportamento foi mantido. Nos ensaios realizados às temperaturas de 105°C, 120°C e 140°C, o perfil exponencial do aparecimento do 2-FAL não é evidente.

Nos ensaios às temperaturas de 105°C, 120°C e 140°C, as ampolas sujeitas a substituição apresentam valores superiores de 2-FAL face aos valores obtidos pelas séries de ampolas envelhecidas normalmente. Não é possível a observação do comportamento exponencial em nenhuma série de ampolas envelhecidas com papel, contrariamente ao verificado em transformadores reais. Em transformadores reais sujeitos a manutenção (substituição ou regeneração de óleo), um transformador apresenta uma concentração inferior deste marcador após a manutenção, relativamente ao valor apresentado anterior ao momento de manutenção.

Algumas causas possíveis foram consideradas como sendo o motivo pelo qual a concentração de 2-FAL teria este comportamento e experiências para as validar foram efetuadas (Tabela 4.36).

Tabela 4.36- Causas potenciais do comportamento anormal da concentração de 2-FAL e ações tomadas para a sua verificação.

| Causa potencial | Ação tomada | Consequência |
|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Perdas devido a armazenamento antes do processamento | Abertura de ampolas imediatamente antes de pesagem para processamento | Sem melhorias |
| Entrada de contaminantes por contacto com a atmosfera durante a substituição | Abertura de ampolas para substituição e recolha de amostra efetuadas em saco de azoto | Sem melhorias |
| Presença de 2-FAL retido na superfície do papel | Papel imerso em óleo antes da colocação em nova ampola para verificar se ficou 2-FAL na sua superfície | Sem melhorias, e óleo utilizado na lavagem do papel apresentou quantidade insignificante de 2-FAL |
| Degradação do 2-FAL durante o envelhecimento acelerado | Estudo de degradação de compostos furânicos a condições utilizadas no ensaio | Resultados elaborados a seguir |

Foi estudada a degradação dos compostos furânicos de forma semelhante à da literatura, (Cheim et al., 2012) estando os resultados do estudo de degradação representados na Figura 4.77.

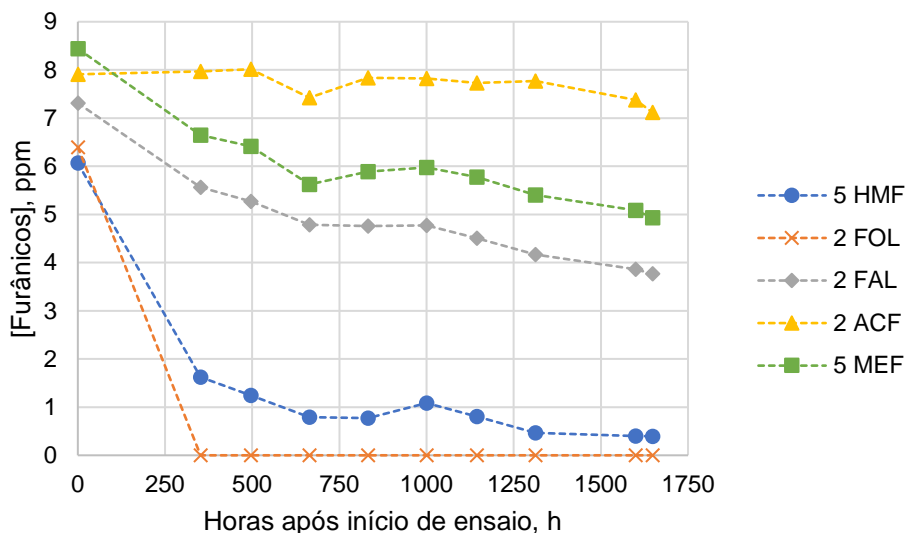


Figura 4.77- Gráfico do estudo da degradação dos compostos furânicos. Estudo realizado a 120°C, com teor de água inicial do óleo de 3,9 $\mu\text{L}_{\text{água}}/\text{L}_{\text{óleo}}$.

Como observado na Figura 4.77, os compostos furânicos apresentam estabilidades diferentes no óleo à temperatura de 120°C, sendo que o 2-FAL em específico apresenta degradação após duas semanas em estufa a esta temperatura. Esta degradação verificada pode ser o motivo do comportamento observado no estudo da degradação do papel por envelhecimento acelerado: o 2-FAL inicialmente formado nas ampolas começou a degradar-se próximo do momento da substituição do óleo nas restantes ampolas. A degradação do 2-FAL inicialmente formado leva a que os valores observados nas ampolas envelhecidas normalmente às temperaturas de 105°C, 120°C e 140°C apresentem valores inferiores aos verificados nas ampolas sujeitas a substituição.

Tal observação não foi verificada no ensaio realizado a 80°C, uma vez que é uma temperatura inferior, mais próxima da temperatura de funcionamento típica de um transformador, à qual os compostos furânicos não sofrem degradação por apresentarem estabilidade superior no óleo. O comportamento verificado nestas ampolas a temperaturas inferiores traduz melhor o comportamento real, onde a substituição do óleo é eficaz na redução do aparecimento deste e outros marcadores, apesar de em estudos de envelhecimento acelerado se verificarem valores superiores de 2-FAL (Mulej et al., 2003).

4.4.5. Metanol e etanol

A concentração de metanol e etanol no óleo foi quantificada segundo o procedimento referido no subcapítulo 3.3.3.6. Na Figura 4.78 está representada a evolução da concentração no óleo do metanol, às temperaturas de 80°C, 105°C, 120°C e 140°C, comparando ampolas envelhecidas normalmente com ampolas sujeitas a substituição.

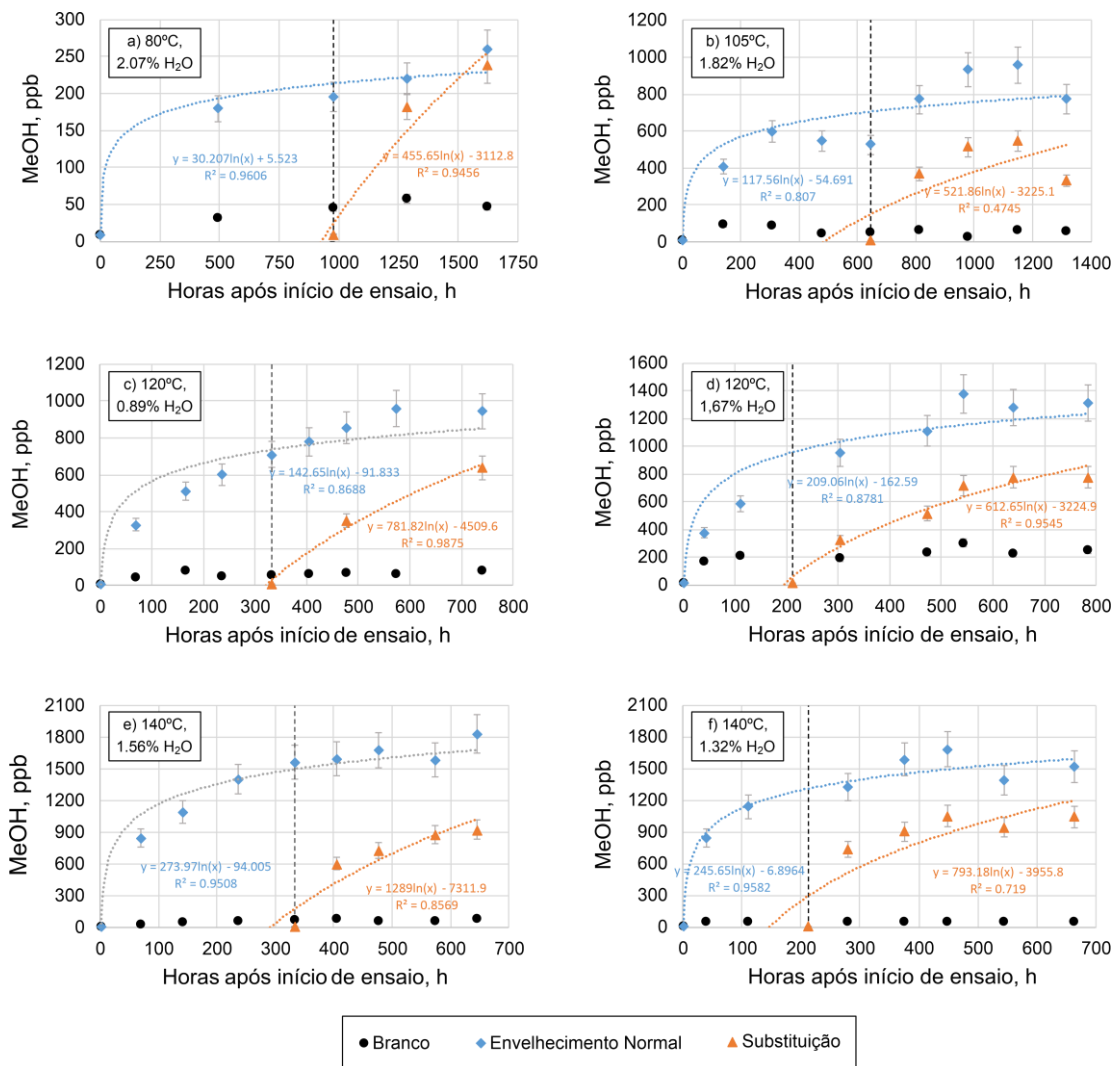


Figura 4.78- Resultados obtidos da concentração de metanol no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 10%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado

Em todos os ensaios sujeitos a substituição (80°C, 105°C, 120°C e 140°C), as ampolas sujeitas a substituição apresentam um aumento de concentração com perfil logarítmico (Jalbert et al, 2007), assim como valores de concentração inferiores aos valores das ampolas envelhecidas sem substituição de óleo. É possível verificar que o metanol mantém o ritmo de formação independentemente da existência de substituição do óleo ou não, uma vez que os comportamentos das curvas são semelhantes.

Aos 80°C, a formação de metanol aparenta estar ainda em estágios iniciais, uma vez que os valores não são muito elevados (cerca de 250 ppb). A 105°C é atingida uma concentração de metanol superior à verificada no ensaio anterior, apresentando um valor de cerca de 800 ppb. As ampolas

substituídas seguem o comportamento verificado pelas ampolas envelhecidas normalmente, no entanto, os valores apresentados são menores, cerca de 400 ppb.

Em ambos os ensaios realizados a 120°C, os valores de metanol das ampolas sujeitas a substituição são inferiores aos valores apresentados pelas ampolas envelhecidas com o mesmo óleo (600 ppb com 0.89% H₂O e 800 ppb com 1.67% H₂O). É possível observar a influência do teor de água inicial do papel nas concentrações de metanol atingidas, uma vez que com 0.89% de teor de água é atingida uma concentração de cerca de 1000 ppb e o com 1.67% de teor de água é atingida uma concentração de metanol mais elevada, cerca de 1400 ppb. A 140°C, são obtidos valores de 1800 e 1500 ppb para 1.56 e 1.32% H₂O respectivamente, pelas ampolas com envelhecimento normal. Relativamente às ampolas onde o óleo foi substituído, apresentam valores de 900 e 1000 ppb, para 1.56 e 1.32% H₂O respectivamente.

Nos ensaios realizados a temperaturas diferentes com valores de teor de água do papel semelhantes (105°C com 1.82%, 120°C com 1.67% e 140°C com 1.56%) é possível observar concentrações diferentes de metanol no final de cada ensaio, revelando a dependência da sua formação com o aumento de temperatura. Os valores de concentração atingidos apresentam são de 800 ppb à temperatura de 105°C, 1300 ppb a 120°C e 1800 ppb a 140°C.

A Figura 4.79 apresenta os resultados relativos à formação da molécula de etanol.

A 80°C, a quantidade de etanol é inferior após a substituição do óleo das ampolas, quando comparada com as ampolas não sujeitas a substituição, apresentando comportamento semelhante no ensaio a 105°C. A 120°C, os ensaios apresentam diferentes valores de concentração de etanol em ampolas que não sofreram substituição do óleo (800 ppb no ensaio com 0.89% teor de água e 1600 ppb no ensaio com 1.67% teor de água). Nas ampolas sujeitas a substituição, o ensaio efetuado com 1.67% de teor de água do papel apresenta uma concentração de 600 ppb, mas o ensaio efetuado com um teor de água de 0.89% apresenta uma concentração de 800 ppb, um valor próximo do apresentado pelas ampolas envelhecidas normalmente. Em ambos os ensaios realizados a 140°C, a concentração de etanol após substituição do óleo é próxima da concentração das ampolas que não sofreram substituição, o que demonstra que a substituição não foi eficaz.

A temperaturas inferiores, a substituição de óleo é eficaz, pois verifica-se que após a substituição as ampolas apresentam valores inferiores de etanol, quando comparadas com as ampolas que não foram sujeitas a substituição. Este comportamento vem confirmar o que outros autores concluíram, que o etanol não é um marcador indicado para a degradação normal do papel, sendo formado quando existem temperaturas elevadas localizadas (*hotspots*) (Rodriguez-Celis et al., 2015).

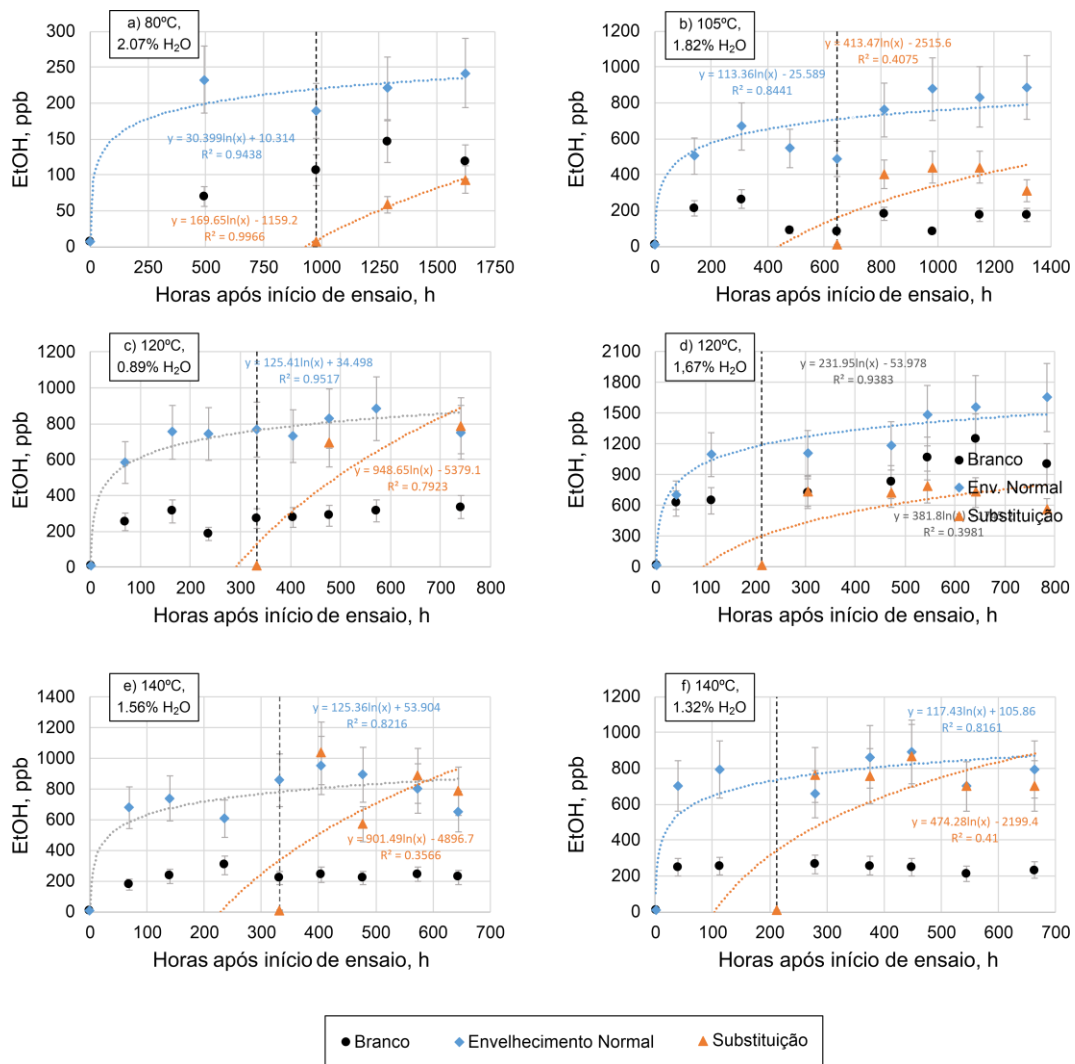


Figura 4.79- Resultados obtidos da concentração de etanol no óleo. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 20%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

4.4.6. DPv do papel isolante

O intuito do estudo complementar efetuado foi de averiguar a eficácia da substituição do óleo no estado de degradação do papel isolante. De acordo com os resultados anteriores, a substituição do óleo é eficaz enquanto mecanismo de manutenção do sistema isolante líquido de transformadores. A Figura 4.80 mostra os resultados obtidos a partir do papel utilizado, a diferentes temperaturas.

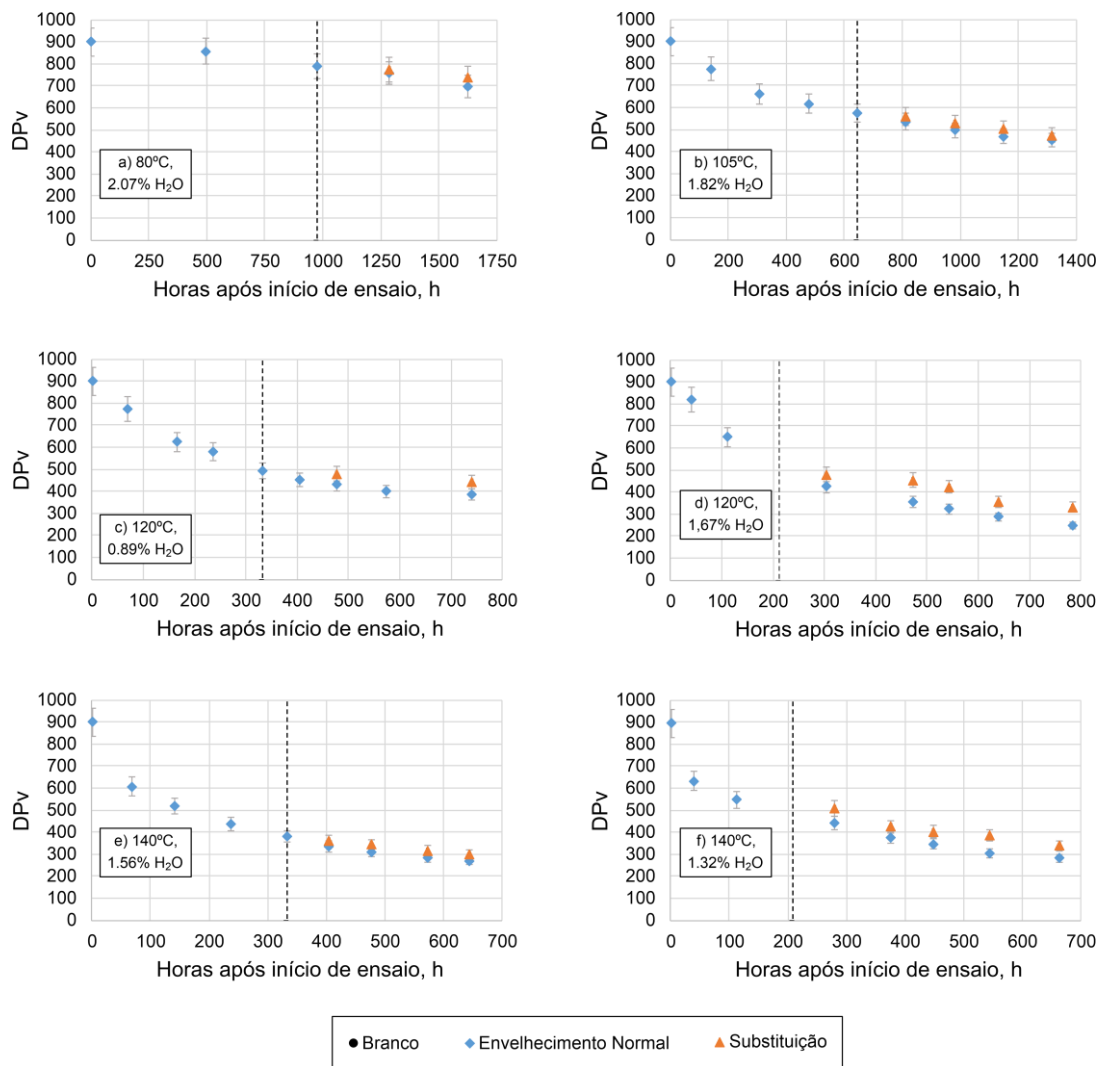


Figura 4.80- Resultados obtidos de DPv do papel. a) Envelhecimento acelerado a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%; b) Envelhecimento acelerado a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%; c) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%; d) Envelhecimento acelerado a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%; e) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%; f) Envelhecimento acelerado a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza deste método é de 7%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

A 80°C e 105°C é possível confirmar ligeiras melhorias relativamente à degradação do papel isolante, pois as ampolas substituídas apresentam valores superiores de DPv, indicando que o tamanho médio das cadeias de celulose do papel apresenta maiores dimensões. Em ambos os ensaios realizados a 120°C, é visível uma melhoria do valor de DPv do papel após a substituição do óleo das ampolas. A melhoria aparenta ter mais impacto quando o valor do teor de água do papel é superior. Os resultados dos ensaios a 140°C confirmam que a realização de substituição do óleo é eficaz na diminuição da degradação do papel isolante, uma vez que são obtidos valores de DPv que rondam 300 em ambos os ensaios. Às temperaturas de 120°C e 140°C, nos ensaios onde a substituição foi efetuada mais precocemente, foi possível observar uma diminuição de 17%, no caso do ensaio a 140°C com teor de água inicial de 1.32% (Figura 4.80-f) e uma diminuição de 25% na degradação observada no ensaio realizado a 120°C com teor de água inicial de 1.67% (Figura 4.80-d)).

O estudo efetuado foi sujeito a uma única substituição, mas transformadores reais são sujeitos a mais momentos de manutenção durante o seu funcionamento, o que permite prolongar a vida útil dos mesmos em maior escala. Através da análise dos valores obtidos para as séries de valores com e sem substituição de óleo, é possível verificar-se que através de uma única substituição de óleo, é possível reduzir a degradação do papel até 25%, num mesmo período de funcionamento.

No decorrer deste estudo, verificou-se que o papel das ampolas sujeitas a substituição apresentava as camadas exteriores visivelmente mais degradadas do que as camadas interiores, comparativamente com as ampolas não substituídas, onde o papel se apresentava degradado mais uniformemente, como pode ser observado na Figura 4.81.



Figura 4.81- Papel isolante sujeito a substituição de óleo e papel isolante envelhecido normalmente. a) Camada exterior do papel isolante de ampolas envelhecidas normalmente, à esquerda, e ampolas sujeitas a substituição, à direita. b) Camada interior do papel isolante de ampolas envelhecidas normalmente, à esquerda, e ampolas sujeitas a substituição, à direita.

Os transformadores em funcionamento, por serem equipamentos de elevada importância em qualquer rede de distribuição elétrica, necessitam de funcionar durante a maior extensão de tempo possível, sem a ocorrência de defeitos. Dado um transformador atingir o seu fim de vida útil quando o papel isolante no seu interior atingir um valor de DPv de 200, ao aplicar um regime de manutenções preventivas regulares é possível estender o funcionamento de um equipamento durante um maior período de tempo.

5. Conclusão e trabalho futuro

Foi analisada a base de dados interna da empresa e estudados os principais marcadores da degradação do papel isolante, assim como características de construção de transformadores. Foram analisados dados pertencentes a 975 transformadores distintos e detetadas correlações entre os marcadores considerados de degradação. Foram obtidas correlações positivas entre a concentração de 2-FAL e a acidez do óleo e entre o 2-FAL e o teor de água do óleo, indicando que estes marcadores são formados em simultâneo, ou uma das espécies catalisa a reação de formação da outra. Esta conclusão é comprovada pela literatura (Lelekakis et al., 2012), pois tanto a presença de água como de ácidos funcionam como catalisadores da hidrólise da celulose, dando origem a moléculas de glucose que, continuando a sofrer degradação, irão posteriormente originar moléculas de 2-FAL.

Os dados de concentração de 2-FAL foram transformados na tentativa de estimar as manutenções aplicadas aos transformadores. Foi possível prever manutenções em casos onde constatava informação da mesma na base de dados. A criação de um modelo capaz de prever a concentração futura de 2-FAL, com recurso a dados históricos de um transformador e contabilização da influência de mais variáveis, é uma proposta de trabalho futuro.

Foi efetuada uma validação do método de quantificação de metanol e etanol com recurso a cromatografia gasosa por *headspace*. Foram efetuados testes para verificar a capacidade do método reportar resultados com a qualidade desejada e o método cumpriu todos os critérios da validação. Foram efetuadas calibrações e avaliados parâmetros como a linearidade, a seletividade, a exatidão, a precisão, os limites de deteção e quantificação. O método revelou-se capaz de quantificar as espécies desejadas sem influência de ruído nos picos apresentados. O L.D. obtido foi inferior a 10 ppb para ambas as espécies e o L.Q. inferior a 20 ppb. O método revelou-se linear para concentrações altas e baixas dos analitos e em termos de precisão e exatidão o método cumpriu com os intervalos de aceitação propostos. O método cumpriu os critérios considerados pelo Guia RELACRE 13 e pelo relatório técnico da CEI, sendo possível concluir que a validação foi bem-sucedida e que o método e equipamento são capazes de quantificar devidamente os analitos de interesse, metanol e etanol.

Em termos de estabilidade dos recipientes de armazenamento das amostras de óleo, após duas semanas de armazenamento, os frascos de plástico apresentaram as maiores perdas (36% para o metanol e 10% para o etanol). Uma seringa com volume superior ao volume nominal apresentou perdas na ordem dos 34% para a concentração de metanol e 32% para a concentração de etanol. A seringa de vidro e os frascos de metal e de vidro, apresentaram perdas baixas, mesmo após duas semanas de armazenamento, devendo ser dada prioridade a utilização destes.

Relativamente à realização de ensaios de envelhecimento acelerado de sistemas papel/óleo/cobre, com o intuito de estudar a degradação do papel e marcadores presentes no óleo decorrentes da degradação, foram realizados ensaios às temperaturas de 80°C, 105°C, 120°C, 140°C e 160°C. É possível concluir que o efeito que a temperatura tem na degradação do papel é proporcional, pois às temperaturas de 120°C e 140°C, em condições semelhantes de teor de água do

papel (1.67% e 1.56%), este apresentava valores de DPv de 650 e 550 passadas cerca de 100 horas do início do ensaio. O teor de água inicial do papel também é proporcional à degradação sofrida pelo papel no decorrer do ensaio, pois a 120°C, os dois ensaios realizados (teores de água de 0.89% e 1.67%), apresentavam valores de DPv de cerca de 500 e 400, passadas 300 horas do início do ensaio. Alargar este estudo para mais valores de temperatura e teor de água do papel é uma proposta para realizar como trabalho futuro, bem como estender os estudos a papel TUK, papel Kraft sujeito a tratamento térmico.

Foram estudados os mecanismos cinéticos de degradação da celulose e formação de metanol. Foi obtido um valor de energia de ativação para a reação de degradação do papel de cerca de 75 kJ/mol. Este valor foi inferior ao valor encontrado na literatura, de cerca de 105 kJ/mol (Gilbert et al., 2009a), mas conclui-se que esta diferença tem base nas diferenças entre materiais utilizados e preparação dos ensaios. Relativamente à formação de metanol, foi obtida uma energia de ativação de cerca de 80 kJ/mol, e novamente o valor calculado foi inferior ao valor da literatura, 113 kJ/mol (Gilbert et al., 2009a). Apesar dos valores obtidos terem sido inferiores, a relação entre eles foi a mesma que a encontrada na literatura, sendo necessária mais energia para a formação de metanol do que para a degradação do papel, nas condições dos ensaios. As cinéticas necessitam de ser estudadas em maior detalhe, pelo que existe trabalho possível de ser realizado nesta vertente nos estudos de envelhecimento acelerado para trabalho futuro.

Por fim, foi realizado um estudo complementar que incidia na substituição do óleo utilizado nas ampolas para simular as manutenções aplicadas a transformadores em funcionamento. Os resultados obtidos estão de acordo com o conhecimento adquirido pela empresa e pela comunidade científica a este respeito. Uma única substituição do óleo isolante permite prolongar a vida útil de um transformador, reduzindo a degradação do papel em até 25%, como verificado no ensaio realizado à temperatura de 120°C com um teor de água de 1.67%.

Ao realizar a substituição do óleo mais precocemente, foi verificado que a degradação sentida pelo papel isolante pôde ser minimizada em maior efeito, obtendo-se valores de DPv superiores. Um transformador em funcionamento apresenta um regime mais rigoroso de manutenção e controlo, com substituições (ou regenerações) de óleo mais frequentes, o que permite minimizar a degradação em maior quantidade, prolongando a vida útil do transformador. Uma possibilidade de trabalho futuro é de realizar ensaios de envelhecimento com mais momentos de substituição, para verificar em que medida um regime de manutenção mais rigoroso e frequente minimiza a degradação sentida pelo papel isolante em estudos de envelhecimento acelerado, em oposição a um momento único de substituição de óleo.

Referências Bibliográficas

- ABB Inc. (2016). Dissolved gas analysis and supervision of oil condition in transformers and reactors. Disponível em ABB Libraries.
- Abu Bakar, N. B. (2016). A new technique to detect loss of insulation life in power transformers. (Tese de Doutorado, Universidade de Curtin).
- Agarwal, V., Lybeck, N. J., & Pham, B. T. (2014). Diagnostic and Prognostic Models for Generator Step-Up Transformers. *US Department of Energy*, Biblioteca Nacional de Idaho.
- Anghel, I. A. C., & Gatman, E. (2019). Transformer lifetime management by analyzing the content of furan and gas dissolved in oil. *E3S Web of Conferences*, Vol. 112. EDP Sciences.
- Arroyo, O. H., Fofana, I., Jalbert, J., & Ryadi, M. (2015). Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22(6), 3625-3632.
- Arroyo, O. H., Jalbert, J., Fofana, I., & Ryadi, M. (2017). Temperature dependence of methanol and the tensile strength of insulation paper: kinetics of the changes of mechanical properties during ageing. *Cellulose*, 24(2), 1031-1039.
- Arroyo-Fernández, O. H., Fofana, I., Jalbert, J., Gagnon, S., Rodriguez-Celis, E., Duchesne, S., & Ryadi, M. (2018). Aging characterization of electrical insulation papers impregnated with synthetic ester and mineral oil: Correlations between mechanical properties, depolymerization and some chemical markers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 25(1), 217-227.
- Banović, M., Ramachandran, P., Rego, N., & Justiz, P. (2015). Significance of CO₂/CO ratio in dissolved gas analysis. *Transformers Magazine*, 2(1), 30-34.
- Brochure, C. I. G. R. E. (2007). Ageing of cellulose in mineral-oil insulated transformers. *CIGRE Task Force D1.01.10*.
- Brochure, C.I.G.R.E. (2019). Field experience with transformer solid insulation ageing markers. *CIGRE Technical Brochure A2/D1*.
- Calvini, P., & Gorassini, A. (2006). On the rate of paper degradation: lessons from the past. *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 27(4), 275-290.
- Chakravorti, S., Dey, D., & Chatterjee, B. (2013). Recent trends in the condition monitoring of transformers. *Power Systems Springer-Verlag: London, UK*.
- Cheim, L., Platts, D., Prevost, T., & Xu, S. (2012). Furan analysis for liquid power transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 28(2), 8-21.
- Cheng, J., Robalino, D., Werelius, P., & Ohlen, M. (2014). Advanced technique for moisture condition assessment in power transformers. *Journal of International Council on Electrical Engineering*, 4(3), 185-191.
- Christofidis, S. (2006). Analytical methods for assessing paper degradation in transformers. (Tese de Mestrado, Universidade de Cranfield).
- de Pablo, A. (1999). Furfural and ageing: How are they related. *IEEE Colloquium Insulating Liquids*.
- Del Vecchio, R. M., Poulin, B., Feghali, P. T., Shah, D. M., & Ahuja, R. (2017). Transformer design principles, 3ª Edição. CRC press, Taylor & Francis Group.
- Du, Y. (1999a). Measurements and modeling of moisture diffusion processes in transformer insulation using interdigital dielectrometry sensors. (Tese de Doutorado, Instituto de Tecnologia de Massachusetts).

- Du, Y., Zahn, M., Lesieutre, B. C., Marnishev, A. V., & Lindgren, S. R. (1999b). Moisture equilibrium in transformer paper-oil systems, Volume 15.
- Emsley, A. M. (1994). The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers. *Polymer Degradation and Stability*, 44(3), 343-349.
- Emsley, A. M., Xiao, X., Heywood, R. J., & Ali, M. (2000). Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 2: Formation of furan products in insulating oil. *IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology*, 147(3), 110-114.
- Fernández-Diego, C., Fernández, I., Ortiz, F., Carrascal, I., Renedo, C., & Delgado, F. (2018). Assessment of dielectric paper degradation through mechanical characterization. *Simulation and Modelling of Electrical Insulation Weaknesses in Electrical Equipment*, 1.
- Ferreira, A. M. J. (2015). Cálculo de índices de saúde, vida restante e probabilidade de falha de transformadores de potência AT/MT. (Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto).
- Ferreira, J. V., Carvalho, C., Pinto Sá, L., Peixoto, A., & Martins, R. (2019). Forensic studies on 9 teardown power transformers-Correlation between DPv paper and 2-FAL and extrapolation to estimate the remaining useful lifetime of relative transformers in service. *2019 International Conference on Electricity Distribution*.
- Fofana, I., Borsi, H., Gockenbach, E., & Farzaneh, M. (2007). Aging of transformer insulating materials under selective conditions. *European transactions on electrical power*, 17(5), 450-470.
- Gilbert, R., Jalbert, J., Tétreault, P., Morin, B., & Denos, Y. (2009a). Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 1: Standard wood kraft insulation. *Cellulose*, 16(2), 327-338.
- Gilbert, R., Jalbert, J., Duchesne, S., Tétreault, P., Morin, B., & Denos, Y. (2009b). Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 2: Thermally upgraded insulating papers. *Cellulose*, 17(2), 253-269.
- Godina, R., Rodrigues, E. M., Matias, J. C., & Catalão, J. P. (2015). Effect of loads and other key factors on oil-transformer ageing: Sustainability benefits and challenges. *Energies*, 8(10), 12147-12186.
- Harlow, J. H. (2003). Electric power transformer engineering, 1ª Edição. CRC Press.
- Homagk, C., Mossner, K., & Leibfried, T. (2008). Investigation on degradation of power transformer solid insulation material. *2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 75-78.
- IEC Draft Technical Report (2020). 10/1112 DTR Draft Technical Report - Quantitative determination of methanol and ethanol in insulating liquids.
- Ingebrigtsen, S., Dahlund, M., Hansen, W., Linhjell, D., & Lundgaard, L. E. (2004). Solubility of carboxylic acids in paper (Kraft)-oil insulation systems. *The 17th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society*, 2004, 253-257.
- Jalbert, J., Gilbert, R., Tétreault, P., Morin, B., & Lessard-Déziel, D. (2007). Identification of a chemical indicator of the rupture of 1, 4- β -glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system. *Cellulose*, 14(4), 295-309.
- Jalbert, J., Gilbert, R., Denos, Y., & Gervais, P. (2012). Methanol: A novel approach to power transformer asset management. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 27(2), 514-520.
- Jalbert, J., Rodriguez-Celis, E. M., Arroyo-Fernández, O. H., Duchesne, S., & Morin, B. (2019). Methanol Marker for the Detection of Insulating Paper Degradation in Transformer Insulating Oil. *Energies*, 12(20), 3969.
- Jarman, P., Wang, Z., Zhong, Q., & Ishak, T. (2009). End-of-life modelling for power transformers in aged power system networks. *CIGRE 2009 6th Southern Africa Regional Conference, Cape Town, Southern Africa*.

- Kalariya, K., Kannad, H., Vyas, D., & Gandhi, P. (2014). A review on ageing of power transformer and insulation life assessment. *Advanced Research in Electrical and Electronic Engineering*, 2(2), 117-122.
- Karthik, R., Raja, T. S. R., & Sudhakar, T. (2013). Deterioration of solid insulation for thermal degradation of transformer oil. *Open Engineering*, 3(2), 226-232.
- Lelekakis, N., Martin, D., & Wijaya, J. (2012). Ageing rate of paper insulation used in power transformers Part 1: Oil/paper system with low oxygen concentration. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 19(6), 1999-2008.
- Lelekakis, N., Wijaya, J., Martin, D., & Susa, D. (2014). The effect of acid accumulation in power-transformer oil on the aging rate of paper insulation. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 30(3), 19-26.
- Liao, R., Guo, C., Wang, K., Yang, L., Grzybowski, S., & Sun, H. (2015). Investigation on thermal aging characteristics of vegetable oil-paper insulation with flowing dry air. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 20(5), 1649-1658.
- Lundgaard, L. E., Hansen, W., Ingebrigtsen, S., Linhjell, D., & Dahlund, M. (2005). Aging of Kraft paper by acid catalyzed hydrolysis. *IEEE International Conference on Dielectric Liquids, 2005*, 381-384.
- Lundgaard, L. E., Liland, K. B., Linhjell, D., Susa, D., Ese, M. H., Selsbak, C. M., Kes, M., & Lesaint, C. M. (2015). Transformer Windings Ageing, diagnosis and asset management, Version 4.
- Mander, L., & Liu, H. W. (2010). Comprehensive natural products II: Chemistry and Biology, Vol. 1., 1ª Edição, Elsevier.
- Martins, M. A. G. (2007a). Furfuraldeído: um indicador prático da degradação térmica do papel kraft de transformadores. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 19(1-2), 25-33.
- Martins, M. A. G. (2007b). Monitorização da degradação térmica do papel isolante usado em transformadores: Papel "Thermally Upgraded" Versus Papel Kraft. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 19(1-2), 14-18.
- Martins, M. A. G. (2010). Envelhecimento térmico do papel isolante de transformadores. Investigação experimental. Modelos de degradação. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, 22(1-2), 77-86.
- Matharage, S. Y., Liu, Q., Wang, Z. D., Mavrommatis, P., Wilson, G., & Jarman, P. (2015). Ageing assessment of transformer paper insulation through detection of methanol in oil. *2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM)*, 392-395.
- Matharage, S. Y., Liu, Q., Wang, Z. D., Wilson, G., & Krause, C. (2018). Aging assessment of synthetic ester impregnated thermally non-upgraded kraft paper through chemical markers in oil. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 25(2), 507-515.
- McLyman, C. W. T. (2004). Transformer and inductor design handbook, 3ª Edição. Marcel Dekker, New York, USA.
- Moodley, N. (2012). Power transformer health assessment derived from low energy and dissolved parameters. (Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia e Ambiente, Universidade de Cape Town).
- Morais, N. F. O. (2018). Estimating the Remaining Lifetime of Power Transformers Using Paper Insulation Degradation. (Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto).
- Mtetwa, N. S. (2008). Accuracy of furan analysis in estimating the degree of polymerization in power transformers. (Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia e Ambiente, Universidade de Witwatersrand).
- Mulej, M., Varl, A., & Končan-Gradnik, M. (2003). Up-to-date experience on furans for transformer diagnostics. *12th International Symposium on High Voltage Engineering*.

- Najdenkoski, K., Rafajlovski, G., & Dimcev, V. (2007). Thermal aging of distribution transformers according to IEEE and IEC standards. *2007 IEEE Power Engineering Society General Meeting*, 1-5.
- N'cho, J. S., Fofana, I., Hadjadj, Y., & Beroual, A. (2016). Review of physicochemical-based diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers. *Energies*, 9(5), 367.
- Norazhar, A. B., Abu-Siada, A., & Islam, S. (2013, September). A review on chemical diagnosis techniques for transformer paper insulation degradation. *2013 Australasian Universities Power Engineering Conference (AUPEC)*, 1-6.
- Pahlavanpour, P., & Martins, M. A. (2003). Insulating paper ageing and furfural formation. *Proceedings: Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing and Coil Winding Technology Conference (Cat. No. 03CH37480)*, 283-288.
- Painter, T. (1973). Influence of cosolutes upon conformation of carbohydrates in aqueous solutions. 1: Dependence upon anion of relative rates of hydrolysis of anomeric methyl glucopyranosides in aqueous mineral acids. *Acta Chem. Scand*, 27(7), 14.
- Peixoto, A., & Martins, R. S. C., P. Lima, (2018). Indirectly assessing the ageing of shell-type windings using paper samples from its leads. Post-mortem analyses. *Energia SA, Transformers R&D Department Porto, Portugal*.
- Portella, M. G., Filho, V. S., da Silva, C. G., Batista, D. A., Ribeiro, C. S., Sabec, D. C., Stocco, G. B., Andreoli, M. C., & Campos, É. A. (2011). Estudo Comparativo do Envelhecimento Químico Acelerado de Papel Kraft Termoestabilizado e Convencional. *VI Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (CITENEL)*.
- Pradhan, M. K., & Ramu, T. S. (2005). On the estimation of elapsed life of oil-immersed power transformers. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 20(3), 1962-1969.
- Prasojo, R. A., Diwyacitta, K., & Gumilang, H. (2017). Transformer paper expected life estimation using ANFIS based on oil characteristics and dissolved gases (case study: Indonesian transformers). *Energies*, 10(8), 1135.
- Reclamation, Bureau. (2005). Transformers: Basics, Maintenance and Diagnostics. *US Department of the Interior Bureau of Reclamation*. Denver, Colorado, USA.
- Relacre, Guia. (13). Validação de métodos internos de ensaio em análise química, 2000.
- Rodriguez-Celis, E. M., Duchesne, S., Jalbert, J., & Ryadi, M. (2015). Understanding ethanol versus methanol formation from insulating paper in power transformers. *Cellulose*, 22(5), 3225-3236.
- Rogers, R. R. (1978). IEEE and IEC Codes to Interpret Incipient Faults in Transformers Using Gas in Oil Analysis. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Vol. 13, No. 5, pages 349-354.
- Saha, T. K., & Purkait, P. (2017). Transformer Insulation Materials and Ageing, 1ª Edição. John Wiley & Sons Singapore Pte. Ltd.
- Sanghi, R. (2003). Chemistry behind the life of a transformer. *Resonance*, 8(6), 17-23.
- Schaut, A., Autru, S., & Eeckhoudt, S. (2011). Applicability of methanol as new marker for paper degradation in power transformers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 18(2), 533-540.
- Scheirs, J., Camino, G., Avidano, M., & Tumiatti, W. (1998a). Origin of furanic compounds in thermal degradation of cellulosic insulating paper. *Journal of applied polymer science*, 69(13), 2541-2547.
- Scheirs, J., Camino, G., Tumiatti, W., & Avidano, M. (1998b). Study of the mechanism of thermal degradation of cellulosic paper insulation in electrical transformer oil. *Die angewandte makromolekulare Chemie*, 259(1), 19-24.
- Serveron (2007) White Paper: DGA Diagnostic Methods. PN 880-0129-00 Rev. B.

- Silva, M. F. C. (2016). Diagnóstico de avarias em transformadores de potência. (Tese de Mestrado, Universidade Lusíada).
- Subcommittee, I. L. (1994). Background information on high voltage temperature insulation for liquid-immersed power transformers. *IEEE Transactions on Power Delivery* 9(4), 1892-1906.
- Taha, I. B., Ghoneim, S. S., & Duaywah, A. S. (2016). Refining DGA methods of IEC code and rogers four ratios for transformer fault diagnosis. *2016 IEEE Power and Energy Society General Meeting (PESGM)*, 1-5.
- Urquiza, D., Garcia, B., & Burgos, J. C. (2015). Statistical study on the reference values of furanic compounds in power transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 4(31), 15-23.
- Whitmore, P. M., & Bogaard, J. (1994). Determination of the cellulose scission route in the hydrolytic and oxidative degradation of paper. *Restaurator*, 15(1), 26-45.

Anexo A – Material utilizado nos ensaios de envelhecimento acelerado

Tabela A.1- Equipamento utilizado no laboratório, no decorrer do trabalho.

| Ensaio | Marca e Modelo do equipamento |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Teor de água do óleo | Metrohm KF Coulometro 756/831 |
| Teor de água do papel | KEM Karl Fischer Moisture Titrator MKC-710 + KEM ADP-611 |
| Acidez do óleo (equipamento 1) | Radiometer Analytical TIM 865 + TitraLab SAC850 Sample Changer |
| Acidez do óleo (equipamento 2) | Radiometer Analytical TIM 880 + TitraLab SAC80 Sample Changer |
| DGA (equipamento 1) | Agilent Technologies 7890B GC System |
| DGA (equipamento 2) | Varian 450-GC Gas Chromatograph |
| Compostos furânicos | Extrator Gilson GX-271 ASPEC + Single Syringe Pump + Alliance Waters e2695 Separations Module + 2998 PDA Detector |
| Metanol e etanol | Triplus RSH + Thermo ISQ QD Single Quadrupole Mass Spectrometer + Trace 1300 Gas Chromatograph |

Tabela A.2- Equipamento auxiliar de laboratório utilizado no laboratório, no decorrer do trabalho.

| Equipamento auxiliar de laboratório | Marca e Modelo do equipamento auxiliar |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Balanças | Mettler Toledo AT400 (para 4 casas decimais): [0 - 405g], (d/e) = 0.1/1 mg Mettler Toledo PR803 (para 3 casas decimais): [0 - 810g], (d/e) = 0.001/0.01 g Mettler Toledo PB3002 (para 2 casas decimais): [0 - 3100g], (d/e) = 0.01/0.1 g |
| Estufas | Memmert UF260 (2x) Memmert UE500 Memmert UFE700 |
| Banhos | Schott CT 1650 + Huber Immersion Cooler TC50E Lauda Immersion Thermostats E100 + Huber Immersion Cooler TC50E |
| Mantas de aquecimento | Electrothermal MS 9504 (2x) |
| Bombas de vácuo | Edwards E2M5 Rotary Vacuum Pump (2x) |

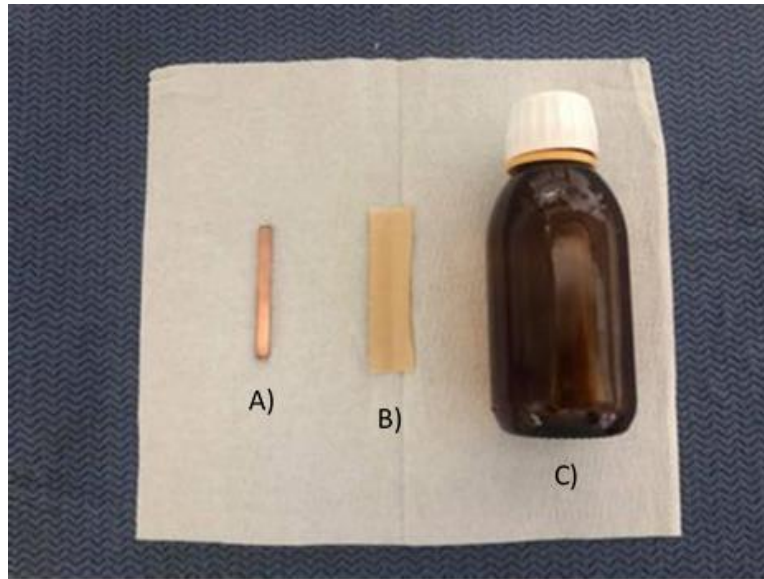


Figura A.1 - Material utilizado nos ensaios de envelhecimento acelerado. A) Placa polida de cobre. B) Papel Motra. C) Óleo seco.

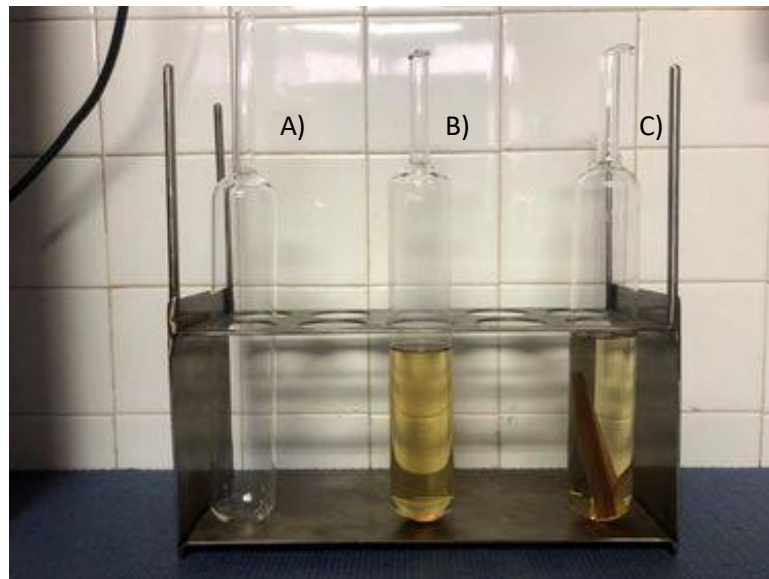


Figura A.2- Material e montagem de ampolas utilizadas nos ensaios de envelhecimento acelerado. A) Ampola de vidro. B) Ampola "branco", com óleo e cobre. C) Ampola envelhecida normalmente, com óleo, papel e cobre.



Figura A.3- Ampolas preparadas do ensaio de envelhecimento acelerado à temperatura de 80°C.

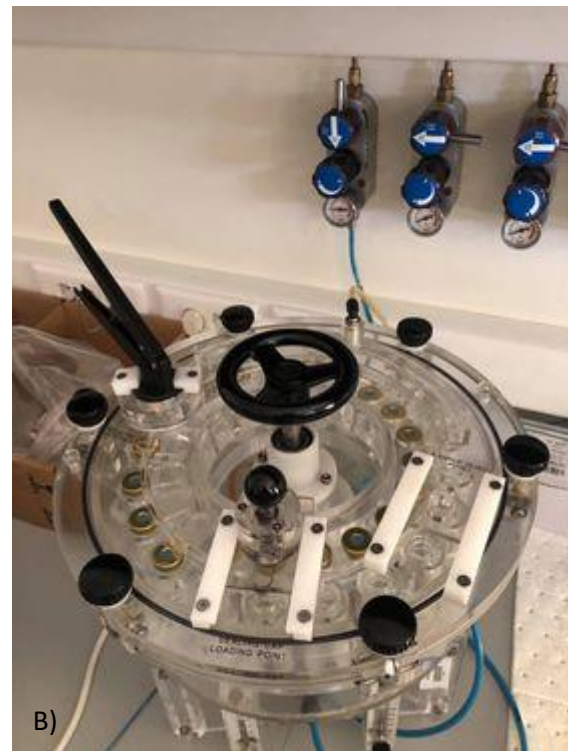
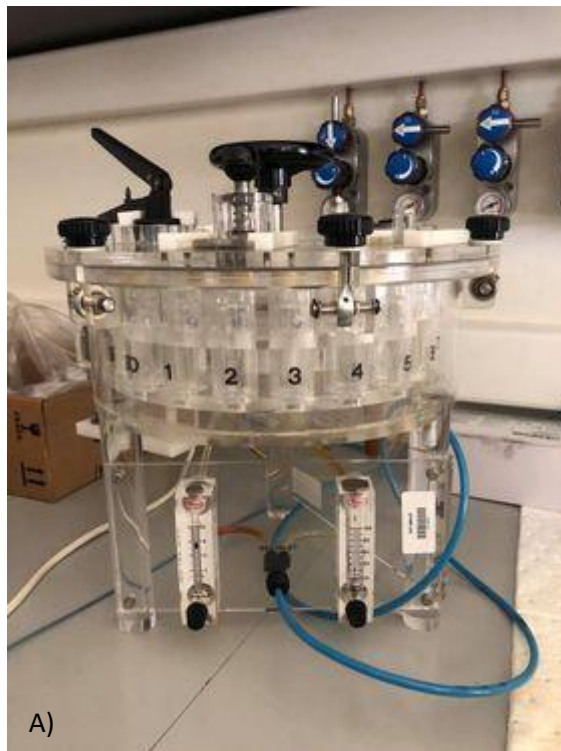


Figura A.4- Revolving table (Protótipo da SeaMarconi) para preparação de *vials* de óleo para serem lidos no GC/MS-HS. A) Vista frontal. B) Vista de topo.

Anexo B – Gráficos da evolução da concentração das espécies gasosas, com substituição do óleo nos ensaios de envelhecimento acelerado realizados

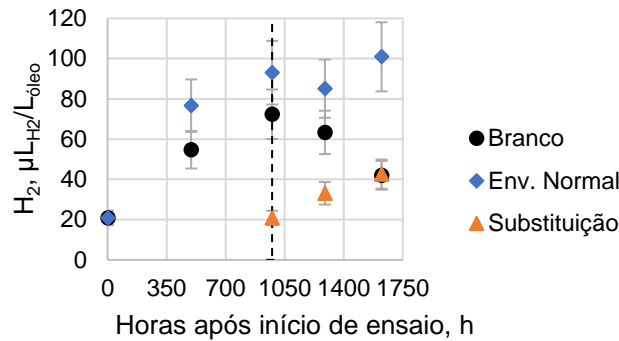


Figura B.1- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

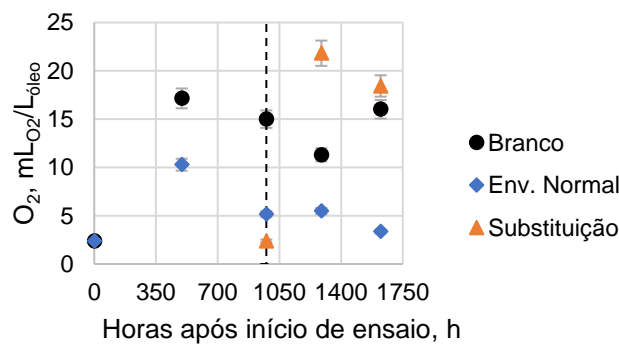


Figura B.2- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

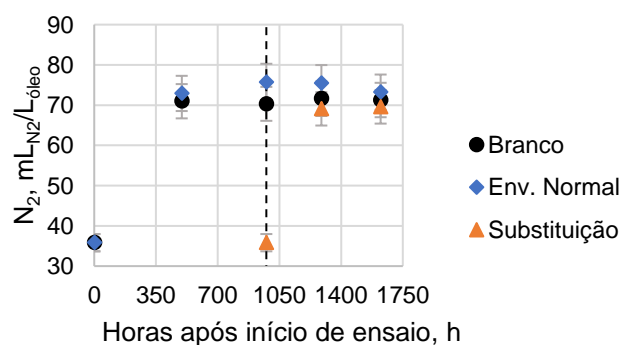


Figura B.3- Concentração de N₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

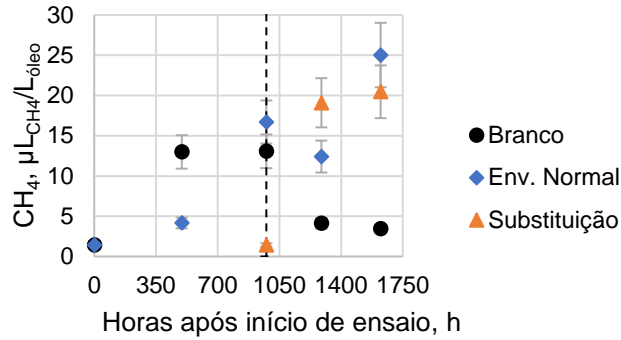


Figura B.4- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

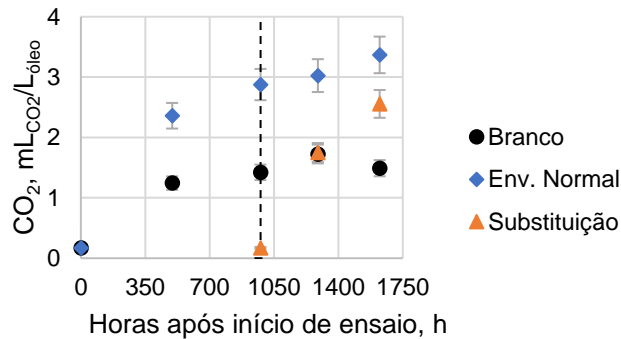


Figura B.5- Concentração de CO₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

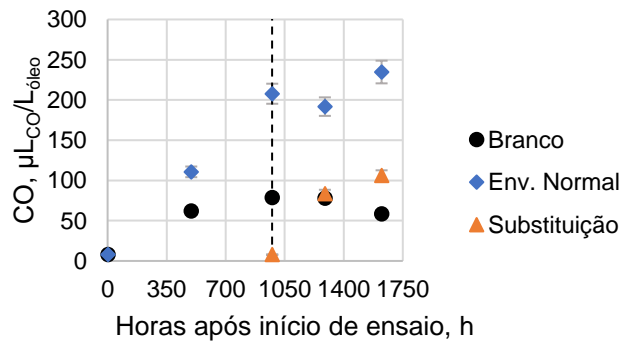


Figura B.6- Concentração de CO no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

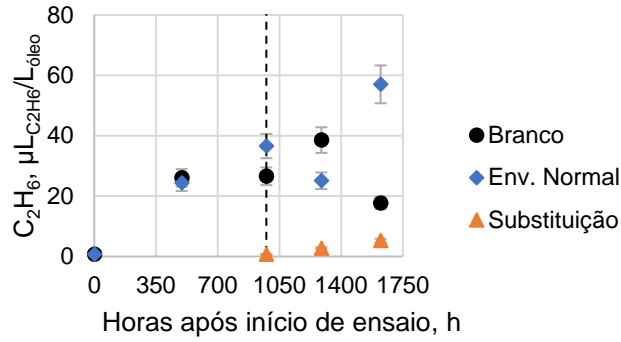


Figura B.7- Concentração de C₂H₆ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

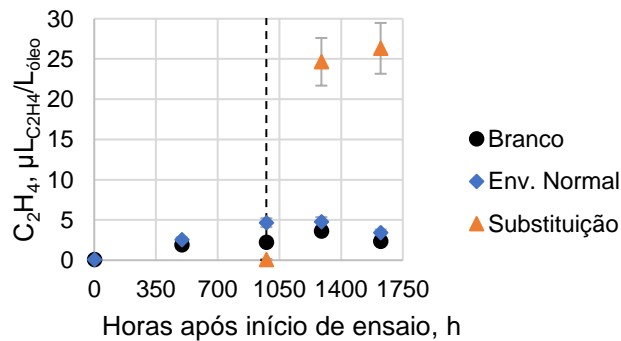


Figura B.8- Concentração de C₂H₄ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

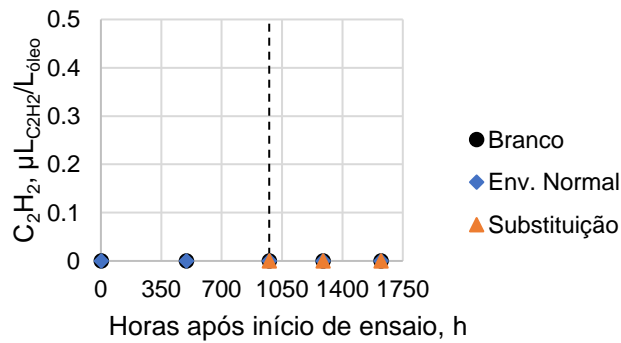


Figura B.9- Concentração de C₂H₂ no óleo no ensaio a 80°C, com teor de água inicial do papel de 2.07%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

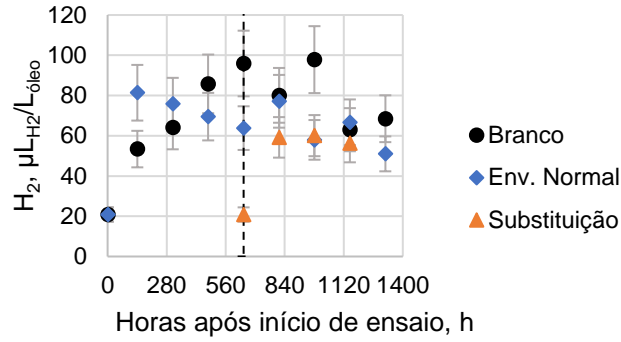


Figura B.10- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

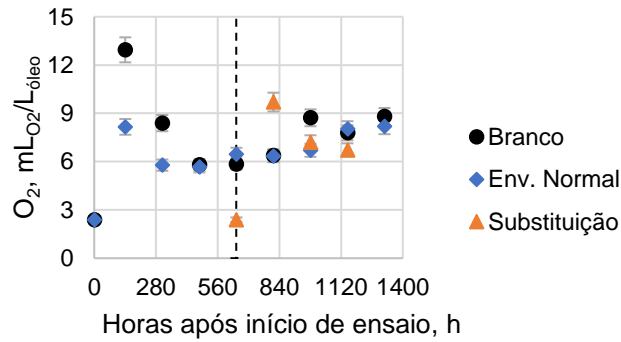


Figura B.11- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

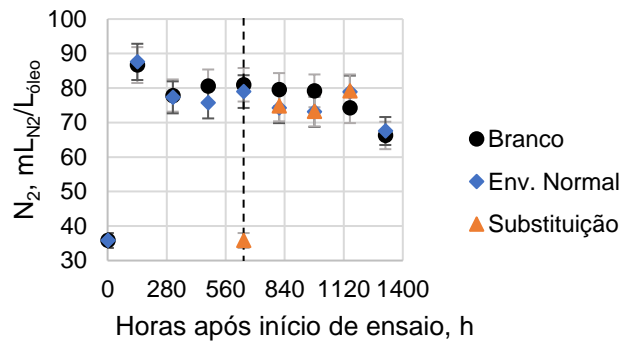


Figura B.12- Concentração de N₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

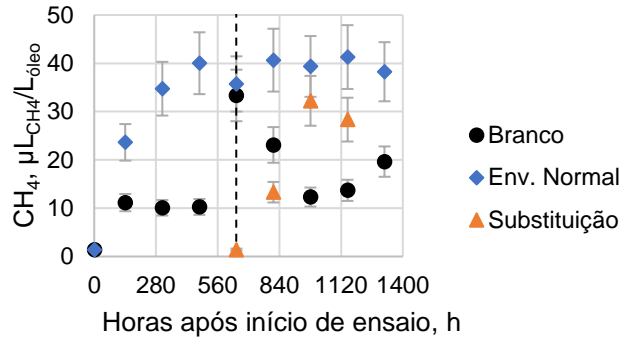


Figura B.13- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

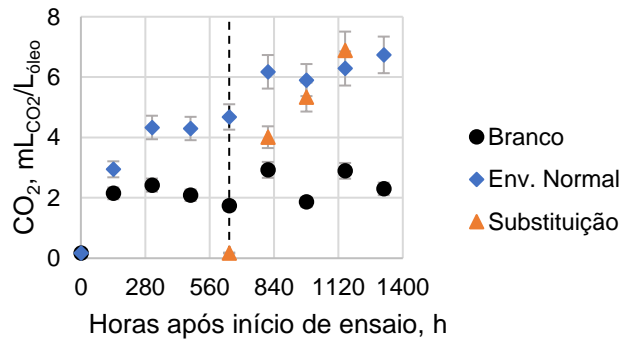


Figura B.14- Concentração de CO₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

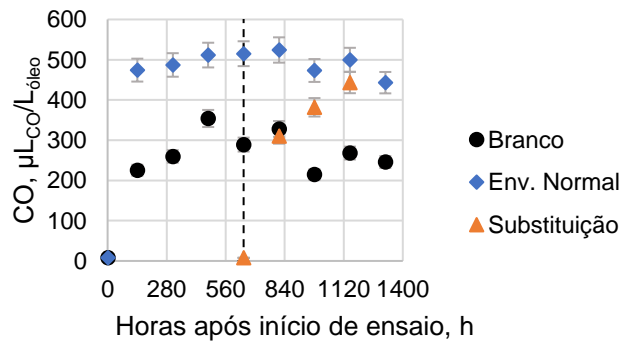


Figura B.15- Concentração de CO no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

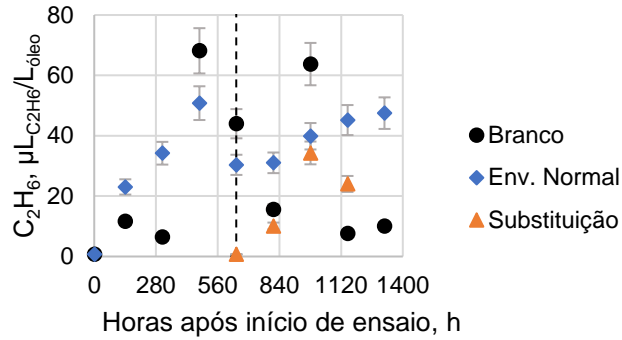


Figura B.16- Concentração de C₂H₆ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

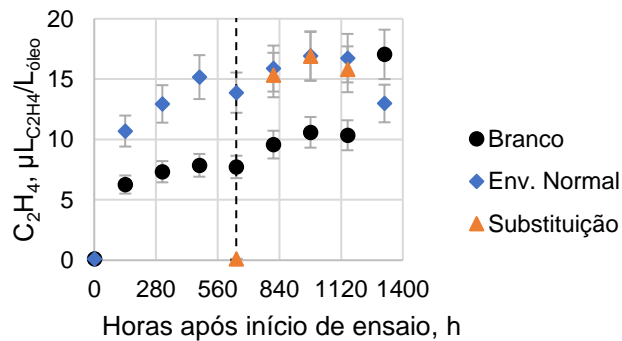


Figura B.17- Concentração de C₂H₄ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

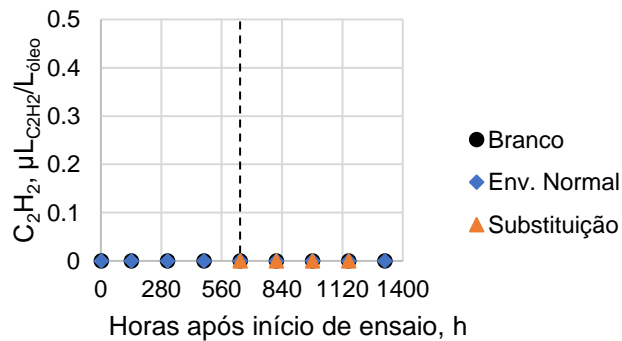


Figura B.18- Concentração de C₂H₂ no óleo no ensaio a 105°C, com teor de água inicial do papel de 1.82%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

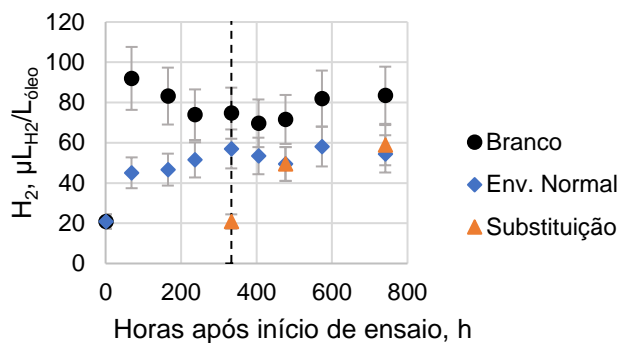


Figura B.19- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

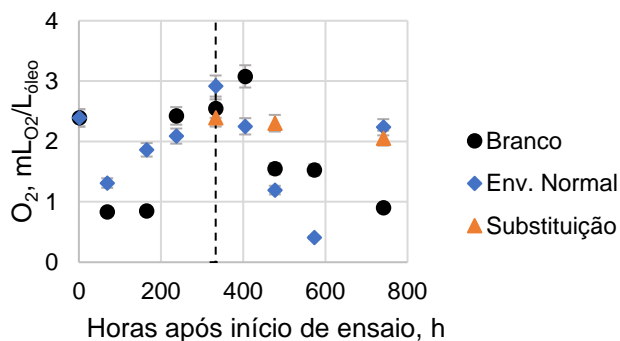


Figura B.20- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

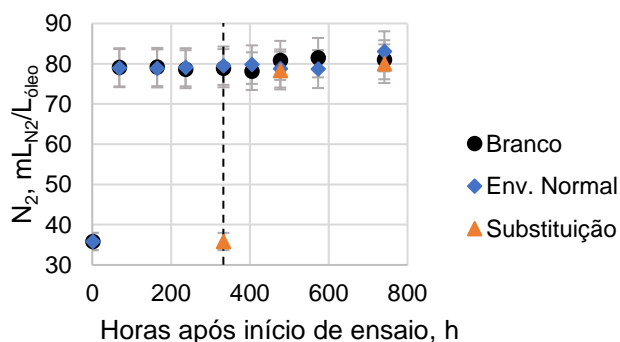


Figura B.21- Concentração de N₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

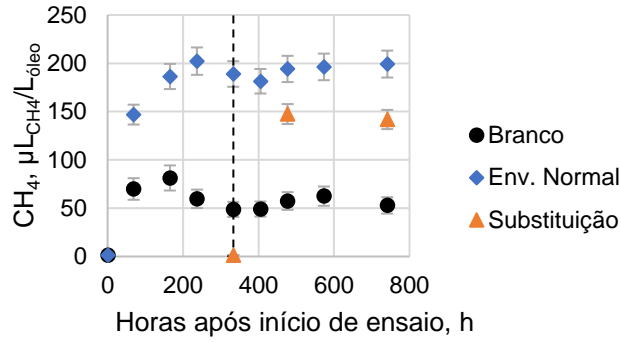


Figura B.22- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

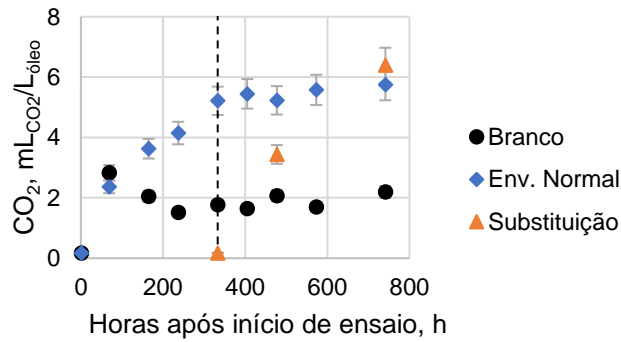


Figura B.23- Concentração de CO₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

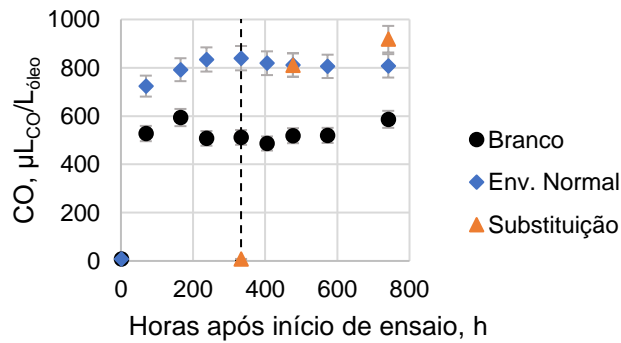


Figura B.24- Concentração de CO no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

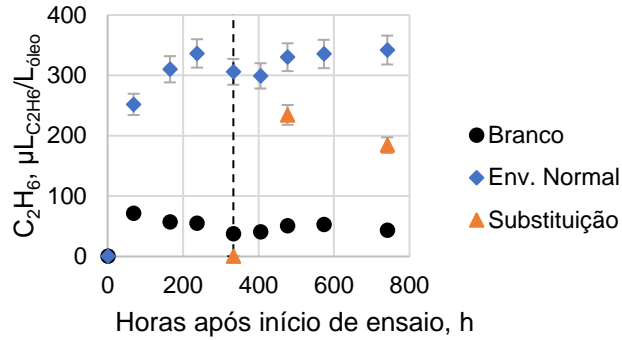


Figura B.25- Concentração de C₂H₆ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

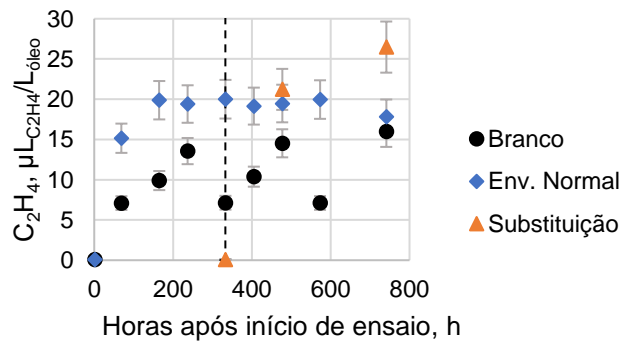


Figura B.26- Concentração de C₂H₄ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

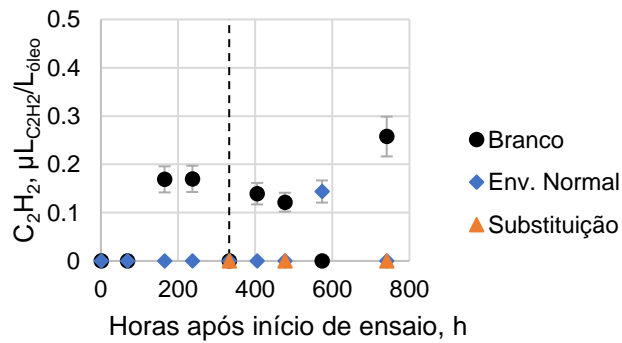


Figura B.27- Concentração de C₂H₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 0.89%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

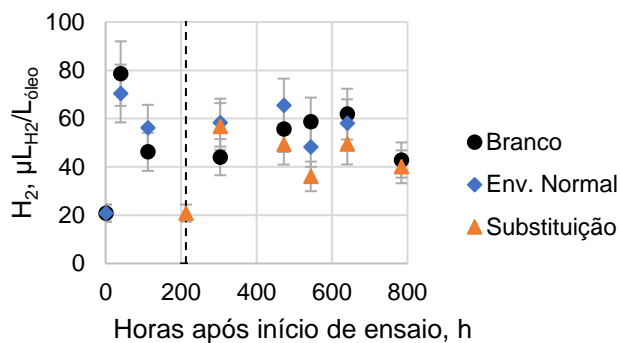


Figura B.28- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

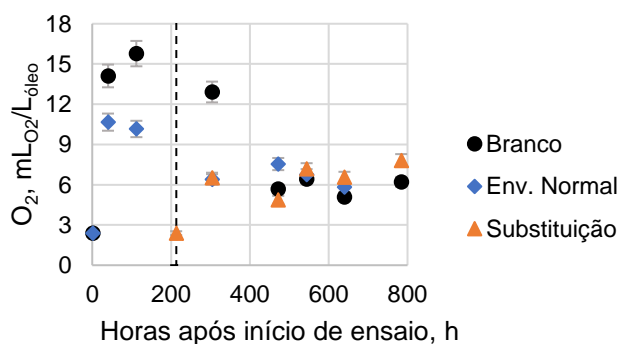


Figura B.29- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

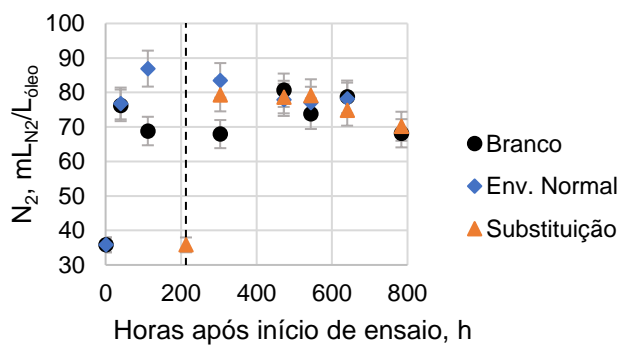


Figura B.30- Concentração de N₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

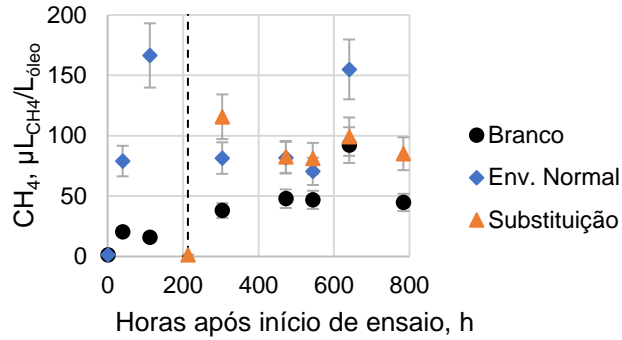


Figura B.31- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

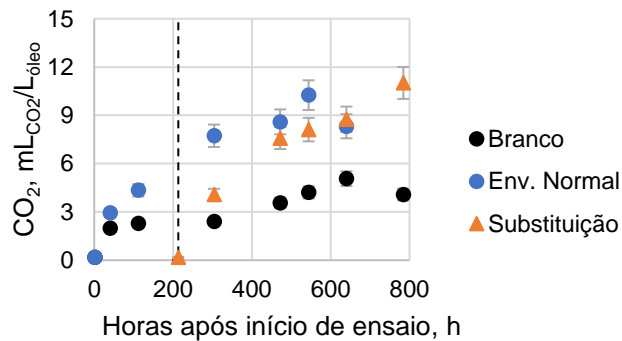


Figura B.32- Concentração de CO₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

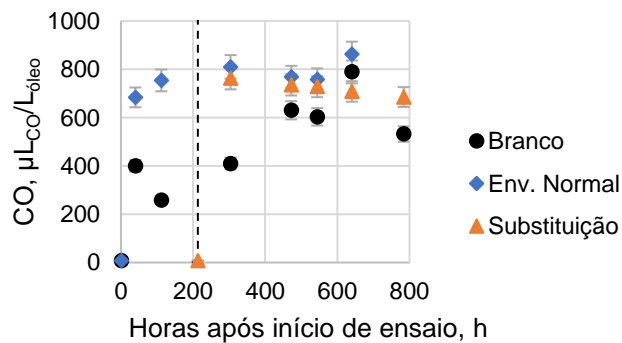


Figura B.33- Concentração de CO no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

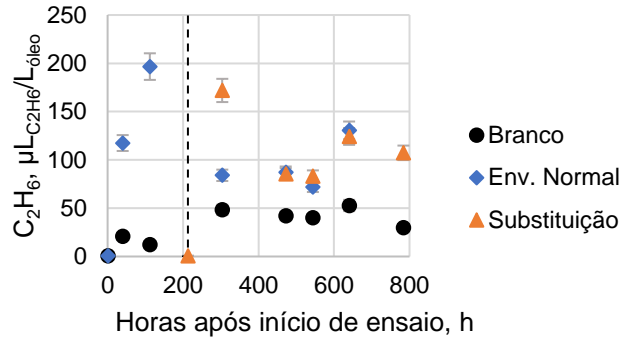


Figura B.34- Concentração de C₂H₆ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

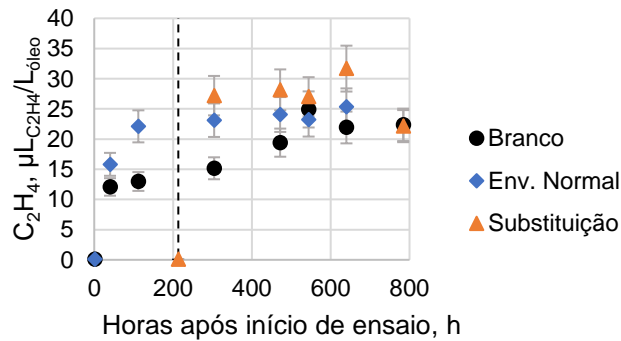


Figura B.35- Concentração de C₂H₄ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

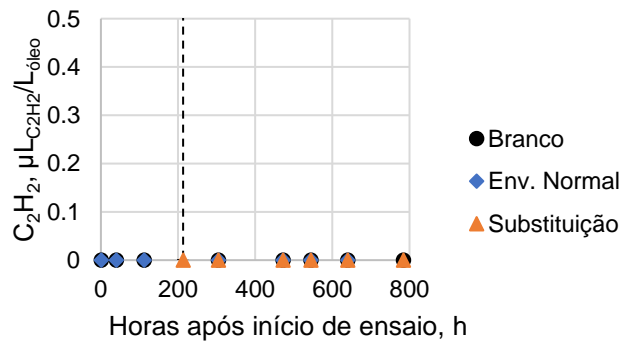


Figura B.36- Concentração de C₂H₂ no óleo no ensaio a 120°C, com teor de água inicial do papel de 1.67%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

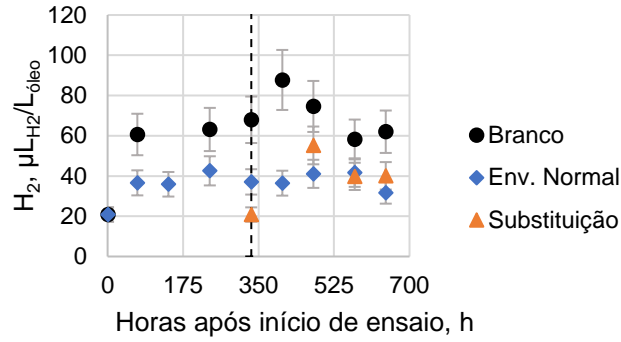


Figura B.37- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

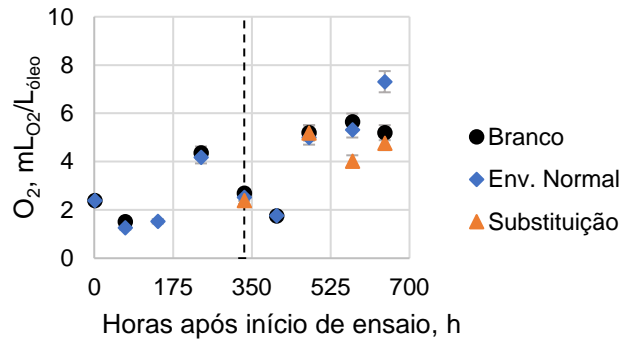


Figura B.38- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

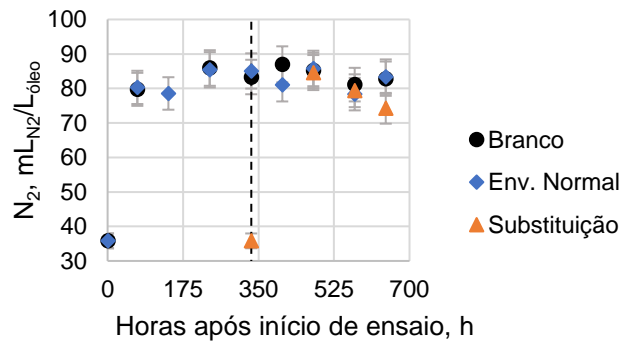


Figura B.39- Concentração de N₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

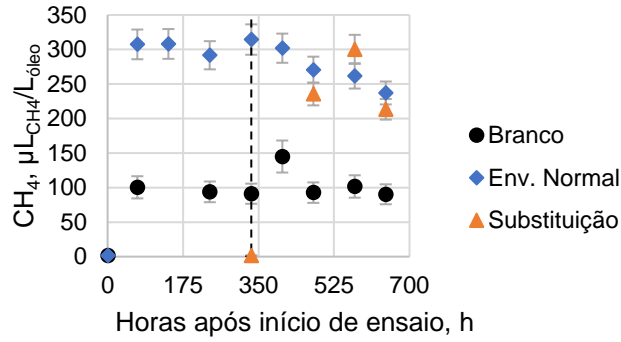


Figura B.40- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

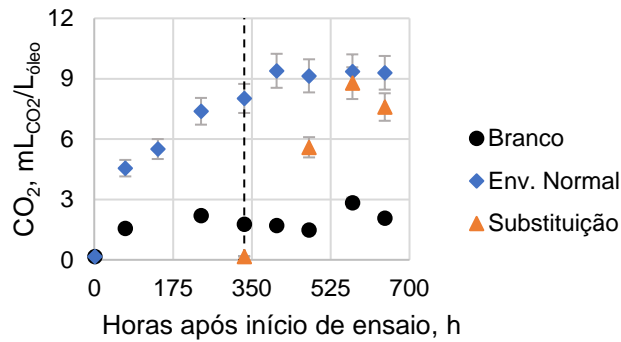


Figura B.41- Concentração de CO₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

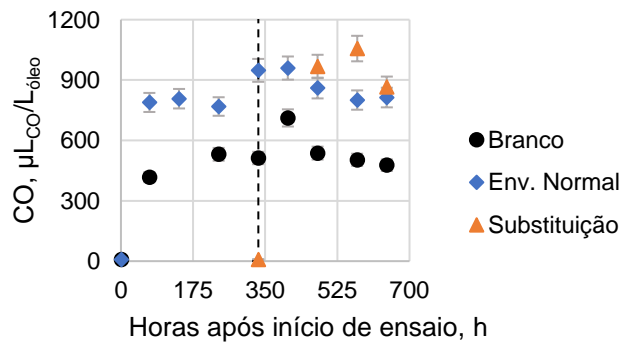


Figura B.42- Concentração de CO no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

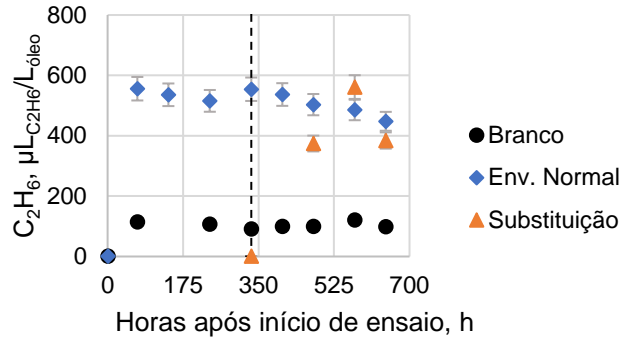


Figura B.43- Concentração de C₂H₆ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

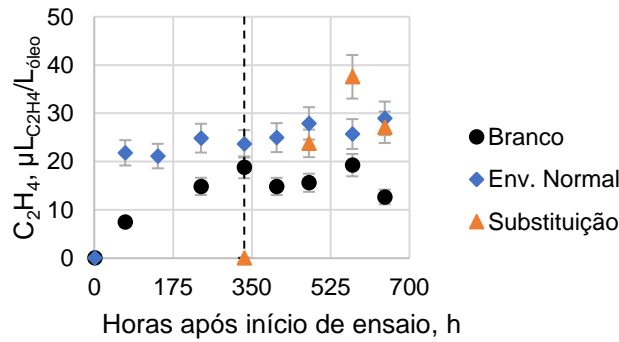


Figura B.44- Concentração de C₂H₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

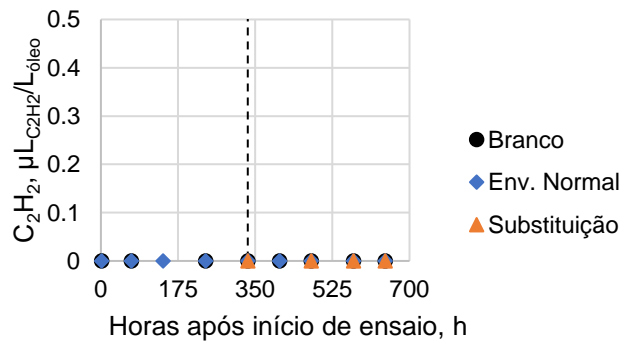


Figura B.45- Concentração de C₂H₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.56%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

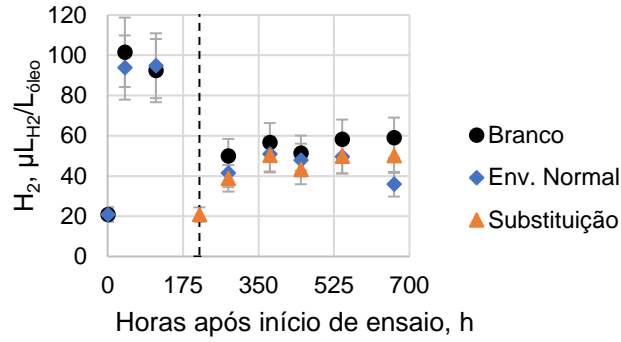


Figura B.46- Concentração de H₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 17%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

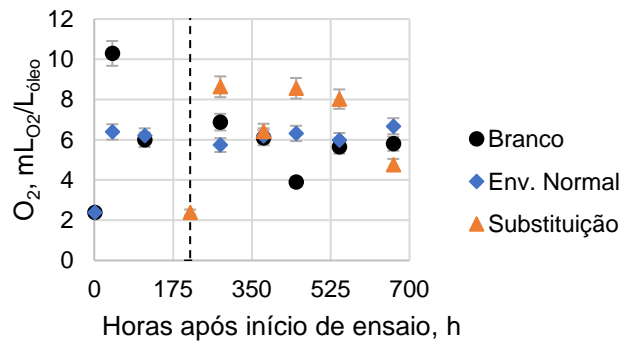


Figura B.47- Concentração de O₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

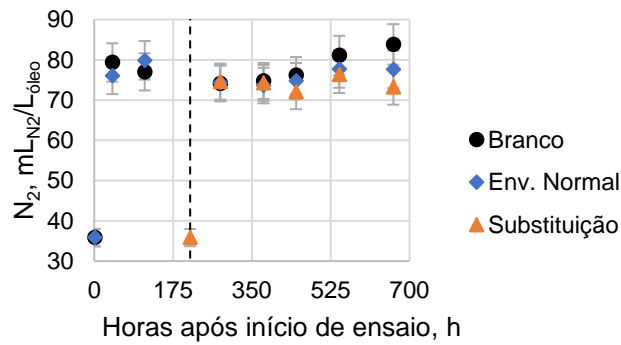


Figura B.48- Concentração de N₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

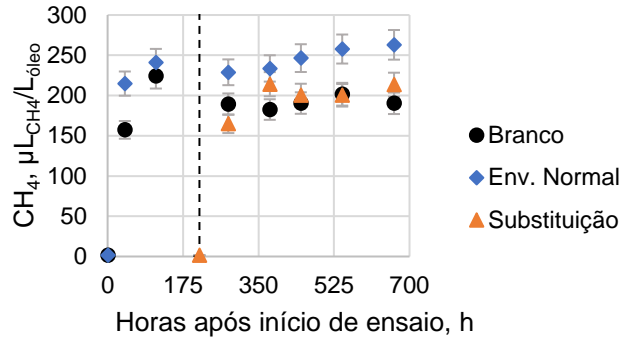


Figura B.49- Concentração de CH₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

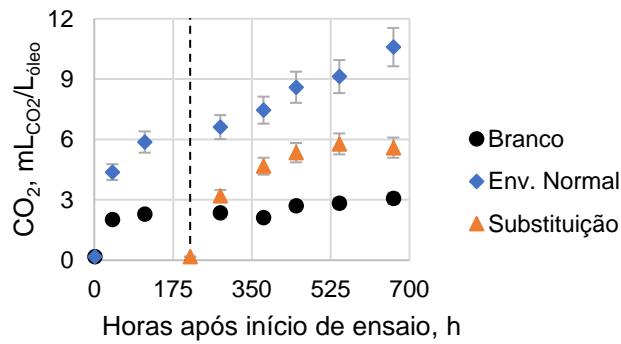


Figura B.50- Concentração de CO₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 9%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

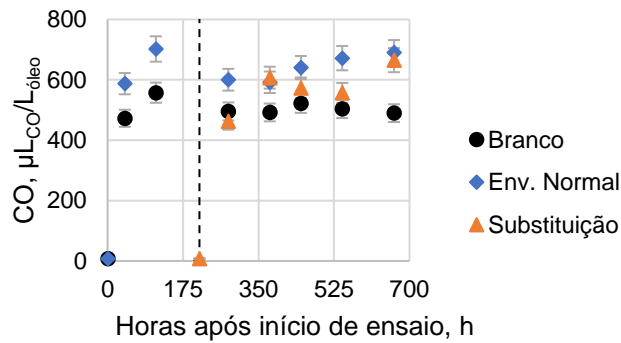


Figura B.51- Concentração de CO no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 6%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

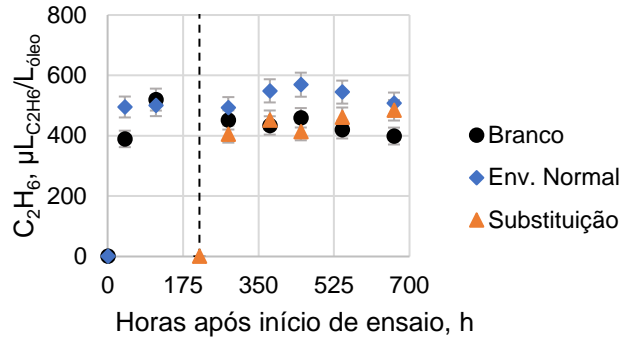


Figura B.52- Concentração de C₂H₆ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 11%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

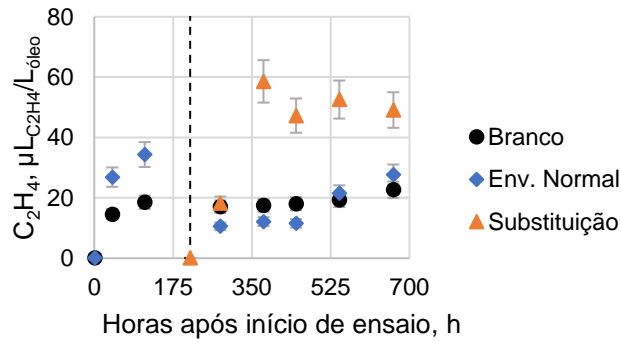


Figura B.53- Concentração de C₂H₄ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 12%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.

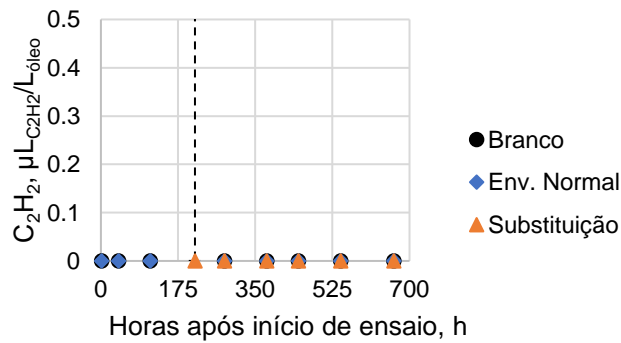


Figura B.54- Concentração de C₂H₂ no óleo no ensaio a 140°C, com teor de água inicial do papel de 1.32%. A incerteza do método para este gás é de 16%. A substituição de cada ensaio foi efetuada no momento assinalado a tracejado.