

Ciência e Engenharia de Materiais

3

Marcia Regina Werner Schneider Abdala
(Organizadora)



 **Atena**
Editora

Ano 2018

MARCIA REGINA WERNER SCHNEIDER ABDALA

(Organizadora)

Ciência e Engenharia de Materiais

3

Atena Editora

2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Geraldo Alves e Natália Sandrini

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

C569 Ciência e engenharia de materiais 3 [recurso eletrônico] / Marcia Regina Werner Schneider Abdala. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018. – (Ciência e Engenharia de Materiais; v. 3)

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-85107-65-9
DOI 10.22533/at.ed.659183010

1. Engenharia. 2. Materiais I. Abdala, Marcia Regina Werner Schneider. II. Série.

CDD 620.11

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Você já percebeu a importância dos materiais na sua vida diária? Os materiais estão provavelmente mais imersos na nossa cultura do que a maioria de nós imagina. Diferentes segmentos como habitação, saúde, transportes, segurança, informação/comunicação, vestuário, entre outros, são influenciados em maior ou menor grau pelos materiais.

De fato a utilização dos materiais sempre foi tão importante que os períodos antigos eram denominados de acordo com os materiais utilizados pela sociedade primitiva, como a Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro, etc.

A humanidade está em constante evolução, e os materiais não são exceções. Com o avanço da ciência e da tecnologia a cada dia surgem novos materiais com características específicas que permitem aplicações pormenorizadas e inovação nas mais diferentes áreas.

Todos os dias centenas de pesquisadores estão atentos ao desenvolvimento de novos materiais e ao aprimoramento dos existentes de forma a integrá-los em tecnologias de manufatura economicamente eficientes e ecologicamente seguras.

Estamos entrando em uma nova era caracterizada por novos materiais que podem tornar o futuro mais fácil, seguro e sustentável. O campo da Ciência e Engenharia de Materiais aplicada está seguindo por novos caminhos. A iminente escassez de recursos está exigindo inovações e ideias criativas.

Nesse sentido, este livro evidencia a importância da Ciência e Engenharia de Materiais, apresentando uma coletânea de trabalhos, composta por quatro volumes, que permitem conhecer mais profundamente os diferentes materiais, mediante um exame das relações entre a sua estrutura, as suas propriedades e o seu processamento.

Considerando que a utilização de materiais e os projetos de engenharia mudam continuamente e que o ritmo desta mudança se acelera, não há como prever os avanços de longo prazo nesta área. A busca por novos materiais prossegue continuamente...

Boa leitura!

Marcia Regina Werner Schneider Abdala

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AGREGADOS DE ESCÓRIA DE ACIARIA LD PÓS-PROCESSADA PARA CONCRETOS SUSTENTÁVEIS	
<i>Bárbara Ponciano de Souza</i>	
<i>Wanna Carvalho Fontes</i>	
<i>José Maria Fontes de Carvalho</i>	
<i>Rosana Marcia de Resende Mol</i>	
<i>Ellen Cristine Pinto da Costa</i>	
<i>Ricardo André Fiorotti Peixoto</i>	
CAPÍTULO 2	12
ANÁLISE MICROESTRUTURAL E FÍSICO-QUÍMICA DE RESÍDUO DE SEIXO PARA UTILIZAÇÃO COMO AGREGADO MIÚDO	
<i>Marco Antonio Barbosa de Oliveira</i>	
<i>Kleber Roberto Matos da Silva</i>	
<i>Vitória Santos Barroso</i>	
<i>José de Ribamar Mouta Araújo</i>	
<i>Marcelo de Souza Picanço</i>	
CAPÍTULO 3	25
PROPRIEDADES MECÂNICAS E MORFOLOGIA DA FRATURA DE CONCRETO COM RESÍDUO DE BORRACHA DE PNEUS DO PROCESSO DE RECAPAGEM	
<i>Fábio Santos de Sousa</i>	
<i>Edwillson Gonçalves de Oliveira Filho</i>	
<i>César Tadeu Nasser Medeiros Branco</i>	
<i>Laércio Gouvêa Gomes</i>	
CAPÍTULO 4	33
PLANEJAMENTO FATORIAL PARA ESTIMATIVA DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE BLOCOS DE CONCRETO COM ADIÇÃO DE AGREGADOS DE RESÍDUOS CIMENTÍCIOS	
<i>Jonath Oliveira do Nascimento</i>	
<i>Bruno Diego de Moraes</i>	
<i>Marcos Mattheus Lopes da Silva</i>	
<i>Felipe Lira Formíga Andrade</i>	
CAPÍTULO 5	44
ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO UV EM COMPOSTOS DE POLIETILENO COM ADITIVOS OXI-BIODEGRADANTES	
<i>Caroline Henrique de Souza Borba</i>	
<i>Zora Ionara Gama dos Santos</i>	
<i>Raul Franklin Andrade Santos</i>	
<i>Grazielle Rozendo de Cerqueira</i>	
CAPÍTULO 6	54
USO DO PÓ DA PALHA DE CARNAÚBA COMO IMPERMEABILIZANTE EM TIJOLO DE SOLO-CIMENTO	
<i>Ana Raira Gonçalves da Silva</i>	
<i>Marília Pereira de Oliveira</i>	
<i>Marineide Jussara Diniz</i>	
CAPÍTULO 7	61
EVALUATION OF THE COLOR CHANGES IN ARTIFICIALLY AGED PINE	
<i>Tiago Hendrigo de Almeida</i>	
<i>Diego Henrique de Almeida</i>	
<i>André Luis Christóforo</i>	
<i>Francisco Antonio Rocco Lahr</i>	

CAPÍTULO 8 66

COLORIMETRIC PARAMETERS OF BRAZILIAN TROPICAL WOOD SPECIES

Diego Henrique de Almeida
Tiago Hendrigo de Almeida
Francisco Antonio Rocco Lahr
André Luis Christoforo

CAPÍTULO 9 70

ABSORÇÃO DE ÁGUA E CARACTERÍSTICAS SUPERFICIAIS DO RESÍDUO DE FIBRA DE PIAÇAVA MODIFICADO COM ÁGUA MORNA

JanettyJany Pereira Barros
Danusa de Araújo Moura
Camila Gomes Moreno
Fabiana de Carvalho Fim
Eduardo Braga Costa Santos
Lucineide Balbino da Silva

CAPÍTULO 10 82

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUO PROVENIENTE DA PRODUÇÃO DE BREU E TEREBINTINA A PARTIR DA GOMA RESINA DE *PINUS SP.* E IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS ADVINDAS DA SUA UTILIZAÇÃO PARA FINS DE PRODUÇÃO DE ENERGIA

Juliana Esteves Fernandes Cieslinski

CAPÍTULO 11 93

ESTUDO DA INTEGRIDADE E DURABILIDADE DE MATERIAIS ESTABILIZADOS POR SOLIDIFICAÇÃO CONTENDO LODO DE CURTUME

Maria Rosiane de Almeida Andrade
Marília Claudino Moreira Cunha
André Luiz Fiquene de Brito
Ana Cristina Silva Muniz
Bianca Viana de Sousa Barbosa
Carlos Eduardo Pereira

CAPÍTULO 12 104

TESTE DE ATIVIDADE E EFICÁCIA DE AGENTES BIOCIDAS EM TINTA ACRÍLICA

Túlio Valério Agostinho da Silva
Sara Horácio de Oliveira
Magda Rosângela Santos Vieira
Ildnay de Souza Lima Brandão

CAPÍTULO 13 112

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA FIBRA CALOTROPIS PROCERA E SUA POTENCIAL APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS E DERIVADOS

Anaxmandro Pereira da Silva
Erick Buonora Tabosa do Egíto
Késia Karina de Oliveira Souto Silva
Rasiah Ladchumananandasivam
José Heriberto Oliveira do Nascimento
Ana Rita Leandro dos Santos

CAPÍTULO 14 118

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL POZOLÂNICO DA MICROSSÍLICA COM ALTO TEOR DE CARBONO: ANÁLISE QUÍMICA, MINERALÓGICA E MECÂNICA

Ruan Landolfo da Silva Ferreira
Marcos Alyssandro Soares dos Anjos
Andreza Kelly Costa Nóbrega

CAPÍTULO 15..... 129

INFLUÊNCIA DA IMPREGNAÇÃO CONTRA DEMANDA BIOLÓGICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MADEIRAS DE CEDROARANA (*CEDRELINGA CATENAEFORMIS*)

Andréa de Souza Almeida

Tiago Hendrigo de Almeida

Francisco Antonio Rocco Lahr

André Luis Christoforo

CAPÍTULO 16..... 139

ESTUDO DE TRATAMENTO DE ÁGUA EM EFLUENTES REFRAATÓRIOS POR PROCESSO FENTON PARA DEGRADAÇÃO E MINERALIZAÇÃO DESSES COMPOSTOS EM REATOR DE ESCALA LABORATORIAL MODELO PARR

Camila Freire Berenguer

Yana Batista Brandão

Mohand Benachour

CAPÍTULO 17 156

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE TRANSFORMADORES POR ESPECTROSCOPIA FTIR/ATR E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Isabela Nogueira

Maísa Maciel Machado Santos

Thiago Arantes Nogueira

Estácio Tavares Wanderley Neto

Credson de Salles

Tessa Martins de Carvalho Carneiro

Álvaro Antônio Alencar de Queiroz

SOBRE A ORGANIZADORA 171

AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS DE TRANSFORMADORES POR ESPECTROSCOPIA FTIR/ATR E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Isabela Nogueira

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI
Itajubá – MG

Maísa Maciel Machado Santos

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI
Itajubá – MG

Thiago Arantes Nogueira

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI
Itajubá – MG

Estácio Tavares Wanderley Neto

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI
Itajubá – MG

Credson de Salles

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI
Itajubá – MG

Tessa Martins de Carvalho Carneiro

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI
Itajubá – MG

Álvaro Antônio Alencar de Queiroz

Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI
Itajubá – MG

RESUMO: A vida útil de transformadores de potência (TDP) utilizado nas redes aéreas de distribuição está relacionada com as condições de sua isolação, que é baseada no óleo mineral (OMI). Durante a operação do TDP em campo, o OMI sofre processo de envelhecimento e, conseqüentemente, a deterioração das suas propriedades isolantes. Para verificar o estado

da isolação do equipamento são realizadas análises físico-químicas que verificam o estado de envelhecimento do óleo mineral e, por consequência, sua capacidade de isolação. Os resultados são comparados aos valores pré-estabelecidos em normas. Este trabalho apresenta os resultados de análises realizadas em no óleo de dez transformadores retirados de campo. Estas análises são baseadas nos ensaios de espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG). Os resultados obtidos indicam que os grupos de OMI analisados continuam estáveis e seguros para serem utilizados como fluidos isolantes em TDP mesmo após um período de até 24 anos de envelhecimento natural.

PALAVRAS-CHAVE: óleo isolante, análise química, envelhecimento.

ABSTRACT: The lifespan of power transformers (PT) used in aerial distribution networks is related with the conditions of its insulation, based on mineral oil (MO). During the operation of the PT on field, the MO suffers an ageing process and, consequentially, the deterioration of its insulation properties. To check the state of the insulation of the equipment, physical-chemical are made in order to check the ageing state of the MO, and consequentially its insulation capability. The results are compared with values

pre-established by standards. This work presents the results of analysis made on the MO of 10 transformers removed from field. These analysis are based on the tests of infrared spectroscopy by Fourier transformation (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The results obtained suggests that the groups of MO analyzed are stable and safe to be used as insulation fluids on PT even after a period of 24 years of natural ageing

KEYWORDS: insulating oil, chemical analysis, ageing.

1 | INTRODUÇÃO

Os transformadores de distribuição de potência (TDP) são um dos mais caros e críticos componentes de uma planta de transmissão e distribuição de energia elétrica e representam o elo entre a concessionária de energia elétrica e o consumidor. Impulsionado pela crescente demanda de energia elétrica nos países em desenvolvimento, o mercado global para TDP está previsto para atingir em 2017 o patamar de US \$ 53,6 bilhões e 9,7 milhões de unidades (GLOBAL INDUSTRY ANALYSTS, 2011).

A confiabilidade do TDP quanto ao suprimento de energia elétrica tem reflexos econômicos e sociais na região suprida e seus reflexos econômicos decorrentes de uma indisponibilidade transitória não se restringe somente ao consumidor, mas atingem também, em maior ou menor intensidade, aos agentes envolvidos no suprimento de energia. Considerando que os TDP são elementos vitais para os sistemas de transmissão e distribuição de energia elétrica, é importante a conservação de sua integridade quanto aos materiais que o constituem e conseqüentemente sua vida útil.

O TDP é formado por um núcleo de chapas de aço-silício, enrolamentos de cobre ou alumínio, materiais orgânicos que atuam como isolantes sintéticos a exemplo do papel isolante Kraft e óleo isolante, um tanque metálico que confina todo o conjunto e buchas de porcelana de alta e baixa tensão (GEORGILAKIS, 2009). Os enrolamentos são magneticamente acoplados, similares a indutores. Devido à não idealidade desses materiais, observam-se perdas no indutor sendo a perda total composta de perdas nos enrolamentos (efeito Joule), perdas magnéticas ou mesmo absorção do calor do ambiente por condução e irradiação térmica.

O isolamento elétrico (IE) de um TDP utiliza celulose (papel Kraft) e óleo mineral isolante (OMI) de origem naftênica ou parafínica e seu projeto considera determinadas condições de trabalho do equipamento, tais como faixa de temperatura de operação, máxima tensão contínua de trabalho, máxima tensão de impulso suportável, e ciclo de trabalho estimado.

Os valores de referência da maioria das condições de trabalho utilizados no projeto do IE de um TDP são padronizados por normas técnicas da elétrica de potência ou podem ser estabelecidos de comum acordo entre fabricantes e usuários (ABNT,

2012). A Figura 1 ilustra os componentes principais de um TDP.

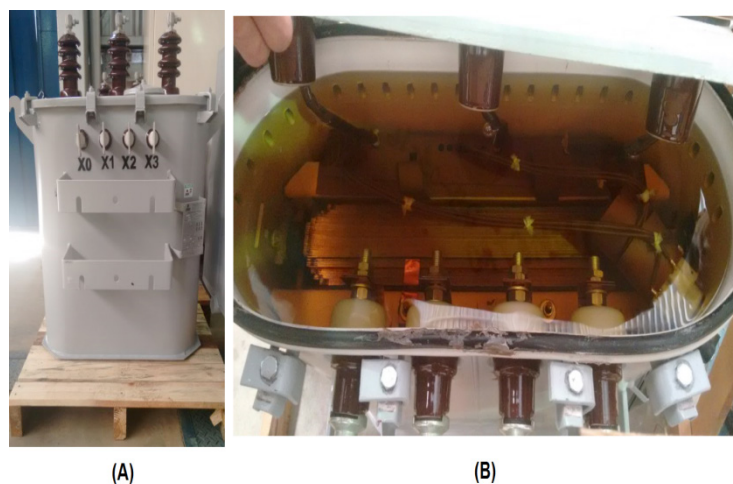


Figura 1: Fotografia de um transformador de potencia trifásico (A) e seu enrolamento imerso em óleo mineral (B). Potência: 112,5 kVA, Tensão baixa: 127/220 V; Alta: 10,8 kV/11,4 kV/12,0 kV/13,2/13,8 kV. Fonte: LAT-EFEI.

Normalmente o IE de um TDP sofre redução de sua capacidade ao longo do tempo, mesmo quando submetidos às condições normais de projeto. Entretanto, quando submetido a condições térmicas mais severas, a vida útil estimada do IE é reduzida devido a um complexo processo físico-químico de degradação denominado de envelhecimento (LUNDGAARD et al., 2004). O processo de envelhecimento causa a perda de função do IE reduzindo conseqüentemente o tempo de vida útil do equipamento.

Os mecanismos envolvidos no processo de envelhecimento do IE de TDP são complexos e envolve a formação dos gases hidrogênio (H_2), metano (CH_4), acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), partículas sólidas de carbono e produtos de polimerização (WEI et al., 2009) (KACHLER et al., 2005). Os gases permanecem dissolvidos no óleo isolante sendo denominados de gases dissolvidos (GD). As partículas sólidas e os polímeros formados podem depositar no fundo do tanque como “borra” ou permanecerem em suspensão.

Em condições normais de uso o OMI dos TDP sofre uma degradação lenta de suas propriedades físico-químicas. Entretanto, quando o TDP é submetido a distúrbios elétricos e térmicos, o OMI apresenta níveis de degradação acelerados catalisado pelo oxigênio atmosférico e pelo contato com o papel Kraft, produzindo-se compostos carbonilados (ABNT, 2006)

A demanda crescente por energia e a sobrecarga atual dos sistemas de potência impõem a necessidade cada vez maior do diagnóstico do estado operacional do IE, de modo a aumentar sua confiabilidade e reduzir o número de paradas programadas e eventuais, estabelecendo dessa forma um programa de manutenção preventiva dos TDP.

A tecnologia da instrumentação analítica tem sido cada vez mais utilizada em elétrica de potência, fazendo com que as manutenções preditivas sejam mais rápidas

e confiáveis, eliminando a necessidade de reagentes químicos. Neste contexto, o presente trabalho buscou realizar um estudo de caso verificando a estabilidade de OMI de TDP em serviço por um período de 3-24 anos no Brasil por meio da análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Modelos matemáticos foram utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição do OMI a partir da análise TGA. Compararam-se os valores de energia de ativação dos modelos cinéticos utilizados para o cálculo do envelhecimento acelerado equivalente ao período de utilização do transformador. Para a predição do tempo de envelhecimento acelerado utilizou-se a equação de Arrhenius.

2 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para este estudo foram analisados OMI de transformadores disponibilizados pela ENERGISA dos anos de 1992 (1 fabricante, enrolamento de cobre), 1993 (2 fabricantes, enrolamento de cobre), 1998 (1 fabricante, enrolamento de cobre), 2008 (1 fabricante, enrolamento de cobre), 2009 (1 fabricante, enrolamento de alumínio), 2011 (2 fabricantes, enrolamento de cobre) e 2013 (1 fabricante, enrolamento de alumínio). Selecionaram-se os transformadores pertencentes à classe de tensão de 13,8 kV e potência de 112,5 kVA, de interesse nesse estudo, perfazendo um total de 10 transformadores. As amostras de OMI foram analisadas utilizando Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com acessório de refletância total atenuada (ATR) e Análise Termogravimétrica (TGA).

O equipamento utilizado para a análise FTIR foi um espectrofotômetro FTIR-ATR Shimadzu, modelo Spectrum 100 com resolução 4 cm^{-1} e célula de diamante (ATR). Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} .

A análise térmica foi realizada em uma termobalança, modelo DTG60 da Shimadzu, com sistema de registro de curvas TG/DTG/DTA simultâneos. Utilizou-se cadinho de alumina, como porta amostra e a análise foram realizadas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), à razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. O fluxo de N_2 foi mantido em $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A determinação dos parâmetros cinéticos do processo de envelhecimento do OMI foi realizada utilizando os métodos diferenciais não isotérmicos de Ozawa (OZAWA, 1965) e Kissinger (KISSINGER, 1957).

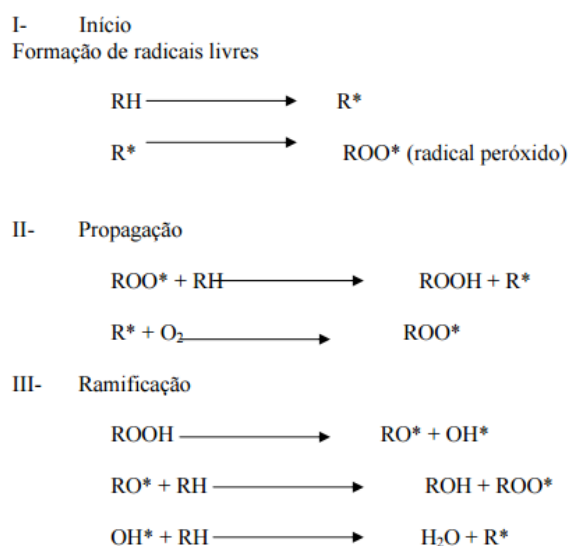
3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

O monitoramento da estabilidade térmica do OMI é de grande importância para

o controle de qualidade e prolongamento da vida útil do TDP. O OMI está suscetível à oxidação durante a operação do TDP, o que leva à formação de ácidos orgânicos (RCOOH), aldeídos (RCHO), ésteres (RCOOR'), cetonas (RCOR'), álcoois (ROH) e peróxidos orgânicos (ROOH) (TRONSTAD et al., 2012).

A oxidação é o agente primário na degradação dos óleos minerais utilizados em TDP. A reação inicia quando o oxigênio dissolvido no óleo ou livre no ar entra em contato com os hidrocarbonetos instáveis. A cadeia de reações de oxidação do óleo mineral começa com a quebra da ligação carbono-hidrogênio, gerando radicais livres. Compostos instáveis podem reagir diretamente com o oxigênio devido a gradientes de temperatura ou descargas parciais no óleo o que gera também radicais livres.

A etapa de iniciação acontece praticamente em todos os óleos. Se os inibidores de oxidação adicionados ao óleo mineral não estabilizarem os radicais formados, a reação se propaga rapidamente. No estágio de propagação, o inibidor já foi totalmente consumido e tem-se a quantidade necessária de radicais, que reagem com os hidrocarbonetos ou oxigênio para formar hidroperóxidos e radicais peróxidos. O mecanismo ilustrado no Esquema 1 ilustra as possíveis etapas de oxidação de um óleo mineral durante serviço em um transformador de potencia. A velocidade de reação para formação do radical peróxido é maior do que a taxa de formação do hidroperóxido, já que no primeiro a taxa é função da difusão do oxigênio e no segundo depende da energia de dissociação e de uma acessibilidade estereoespecífica das várias ligações carbono-hidrogênio (FOGLER, 2005).



Esquema 1- Ilustração dos possíveis mecanismos de oxidação de um óleo mineral durante serviço.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada nesse trabalho para verificar possíveis alterações espectrais do OMI em função do tempo de sua utilização. Os espectros de FTIR das amostras de óleo mineral estão apresentados nas Figuras 1 e 2. As amostras T1 a T5, representadas na Figura 1, apresentam as bandas de absorção características de um óleo mineral padrão não

indicando bandas de absorção que caracterizem sua degradação por oxidação. Por outro lado, as amostras T6 a T10 (Figura 2) exibem o surgimento de bandas relativas à vibração da carbonila (C=O) em torno de 1620 cm^{-1} e entre 3600 cm^{-1} e 3300 cm^{-1} que pode ser atribuída à vibração do grupo OH de ácidos carboxílicos. A existência dessas bandas de absorção pode ser atribuída a reações de oxidação sofrida pelo óleo por descargas parciais formando compostos carbonilados, como ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (BIAGINI et al., 2002). É interessante observar que as amostras de OMI T6-T9 correspondem a TDP em operação por um tempo médio de 23 anos. A amostra de OMI T10 corresponde a TDP em operação por oito anos. De acordo com os espectros FTIR das amostras T6-T10, pode-se afirmar que os inibidores de oxidação adicionados ao OMI desses TDP não foram eficientes para estabilizar adequadamente o OMI comprometendo consequentemente o tempo de vida útil do TDP (8 anos).

As Figuras 3 e 4 mostram as curvas TGA dos OMI's dos TDP T1-T10. Nas curvas TG, a perda de massa (expressa no eixo vertical em porcentagem) é caracterizada por duas temperaturas, a temperatura de onset (T_{onset}) e a temperatura de pico (T_{max}). T_{onset} corresponde ao ponto onde a amostra deixou de ser estável termicamente e iniciou a liberação de substâncias voláteis. Já T_{max} corresponde ao ponto de inflexão da curva TG e representa o momento na qual a massa da amostra varia mais rapidamente.

De acordo com os dados extraídos das curvas TG (Figuras 3 e 4) observa-se apenas uma única etapa de decomposição que se inicia a aproximadamente $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentando uma temperatura máxima de decomposição ao redor de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Através das curvas TG são obtidos os dados do pico de decomposição (T_{max}) nas respectivas velocidades de aquecimento (β), gerando os dados apresentados na Tabela 1.

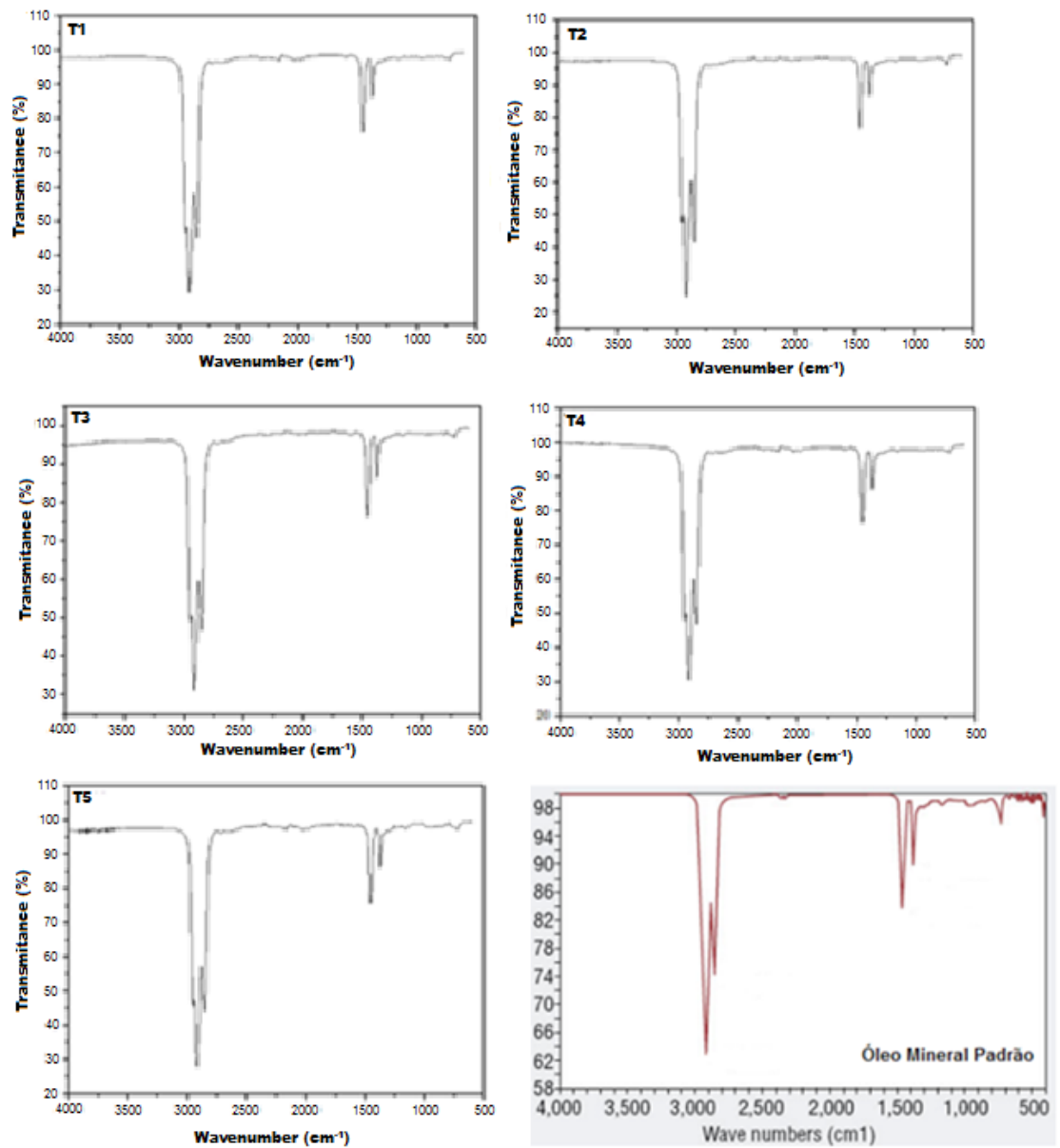


Figura 1- Espectro FTIR das amostras de OMI T1 a T5. As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente (25 °C).

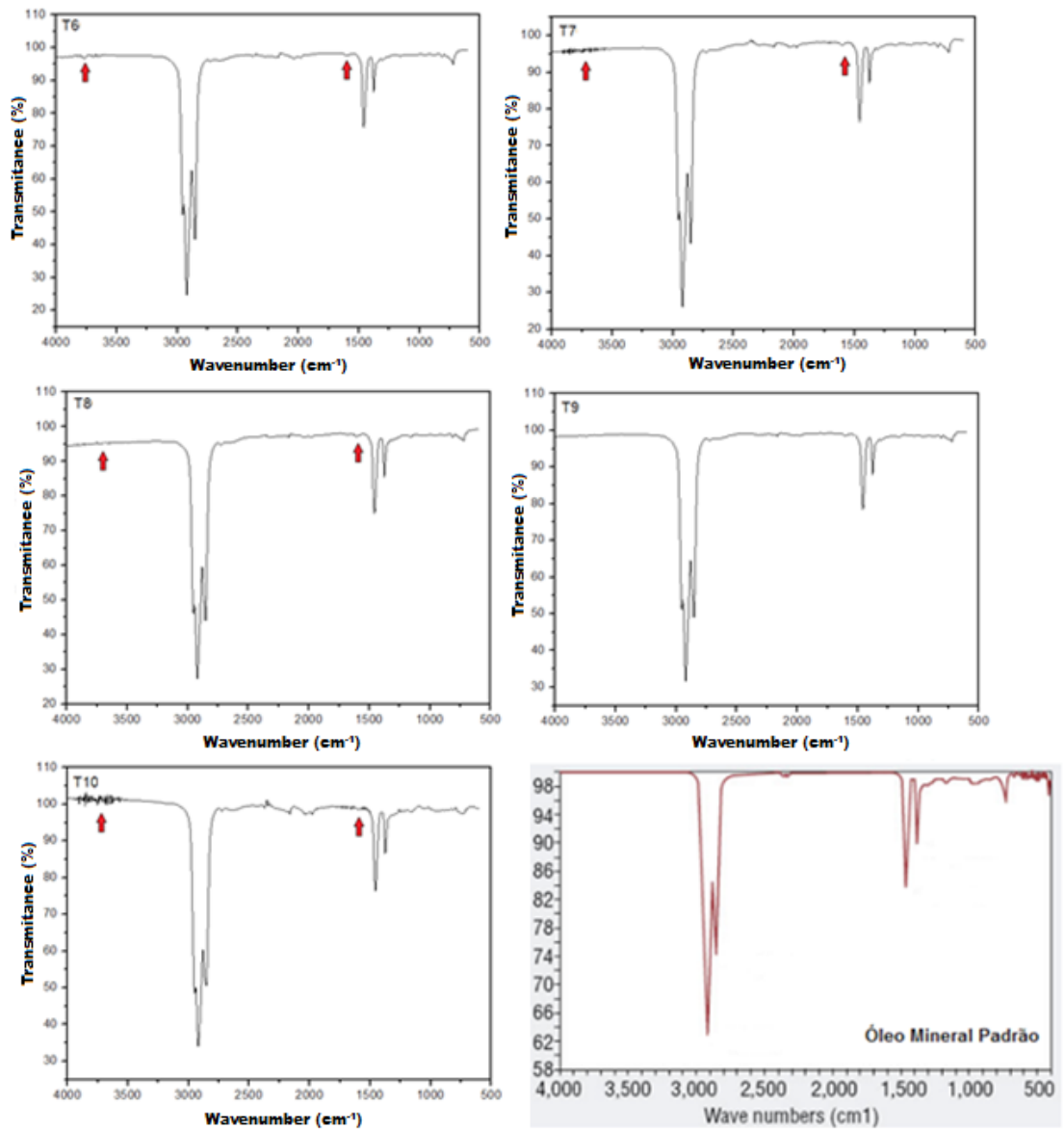
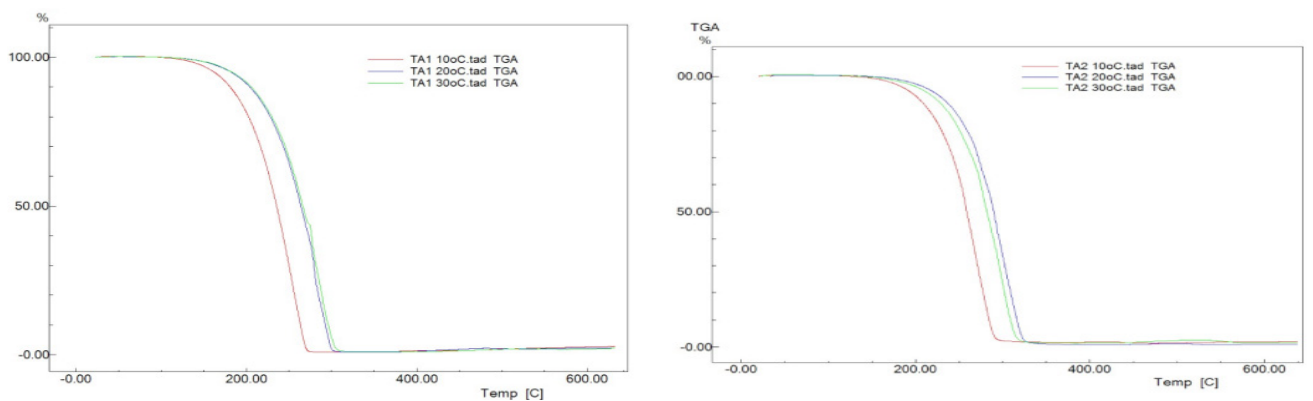


Figura 2- Espectro FTIR das amostras de óleo mineral T6 a T10. As medidas foram efetuadas à temperatura ambiente (25 °C).



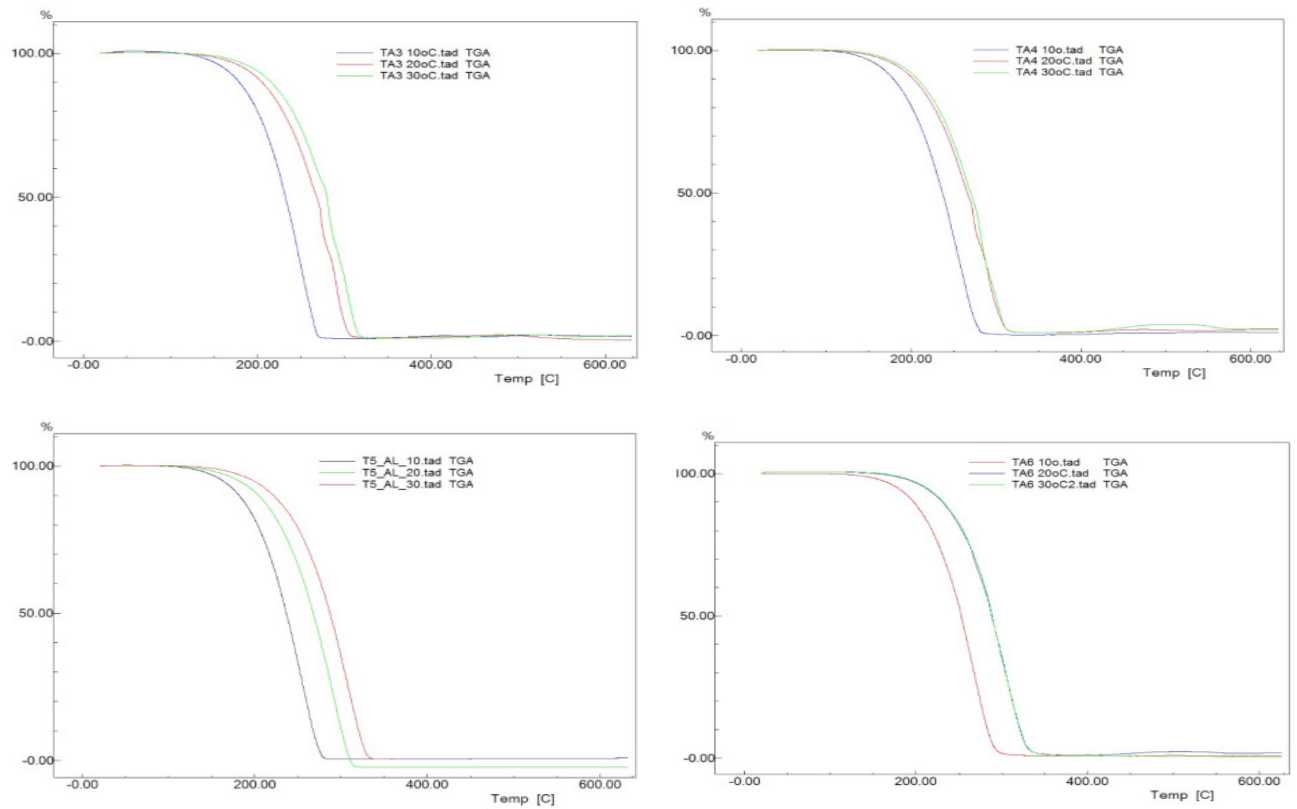


Figura 3- Análise termogravimétrica (TGA) dos óleos minerais T1-T6 em atmosfera de N_2 .

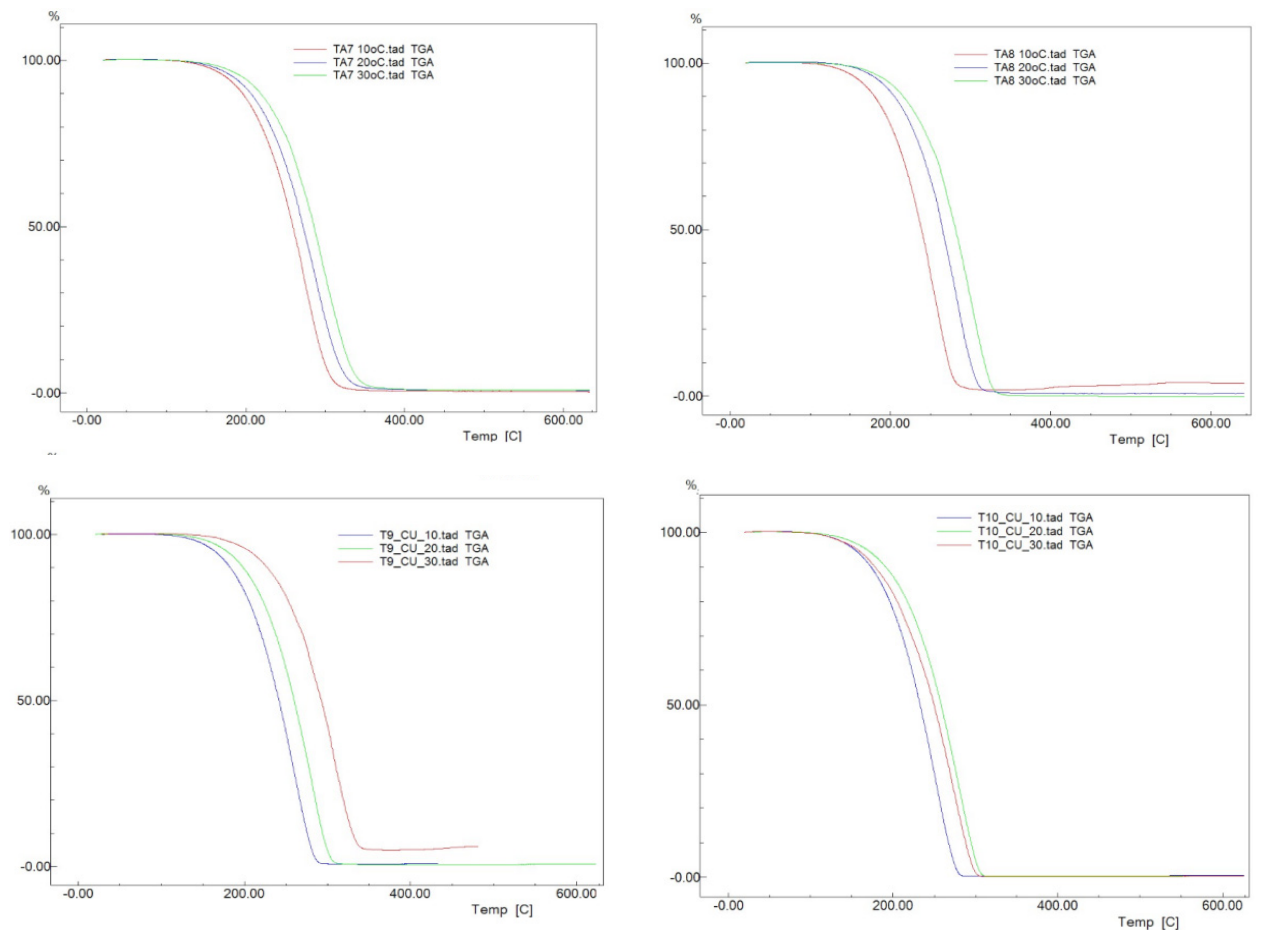


Figura 4- Análise termogravimétrica (TGA) dos óleos minerais T7-T10 em atmosfera de N_2 .

Amostra	β (°C.min ⁻¹)	Tmax (°C)	Amostra	β (°C.min ⁻¹)	Tmax (°C)
T1	10	258,4	T6	10	268,7
	20	279,1		20	288,4
	30	277,5		30	290,3
T2	10	256,6	T7	10	270,6
	20	291,0		20	286,6
	30	300,7		30	294,1
T3	10	251,2	T8	10	248,2
	20	273,1		20	282,2
	30	282,1		30	302,8
T4	10	264,5	T9	10	255,4
	20	273,0		20	283,9
	30	281,8		30	305,0
T5	10	258,1	T10	10	253,4
	20	259,0		20	280,7
	30	307,2		30	274,5

Tabela 1. Dados obtidos a partir das curvas termogravimétricas, TG, (Fig. 3-4).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, obtidos a partir das curvas TG não-isotérmicas, foram feitos os tratamentos para a obtenção dos dados cinéticos correspondentes aos OMI's analisados (T1-T10). A determinação dos parâmetros cinéticos foi realizada utilizando os métodos diferenciais não isotérmicos de Kissinger e Ozawa, utilizando-se as taxas de aquecimento de 10, 20 e 30 °C / min e intervalo de fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90. Esses estudos foram realizados com o auxílio de programa computacional Excel e Origin.

O método não isotérmicos diferencial de Ozawa requer três ou mais análises em diferentes taxas de aquecimento e considera que a energia de ativação de um material em uma determinada perda de massa (conversão) é proporcional ao coeficiente $d\phi/d(1/T)$, em que uma dependência linear é observada entre o inverso da temperatura absoluta em uma determinada porcentagem de perda de massa, $1/T$, em relação ao logaritmo da razão de aquecimento, ϕ , aplicada.

A taxa correspondente à decomposição térmica do OMI pode ser descrita em termos do produto entre duas funções, uma dependente da temperatura, $k(T)$ e, outra, dependente de uma função de perda de massa, $f(\alpha)$ (Equação 1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

sendo T a temperatura absoluta; α a fração de massa perdida, $\frac{d\alpha}{dt}$ é a velocidade da perda de massa. A fração de massa perdida, α , é definida por $\alpha = \frac{m_o - m}{m_o - m_f}$ no qual m_o , m e m_f são as massas inicial, na temperatura T e final da amostra, respectivamente.

Uma vez que a degradação do OMI está relacionada com a temperatura, $k(T)$ pode ser descrito pela relação de Arrhenius (TRONSTAD et al., 2012):

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2)$$

sendo E_A a energia de ativação; A o fator pré-exponencial; e R a constante universal dos gases.

Reescrevendo a Equação (1), obtém-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}f(\alpha) \quad (3)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como $\phi = \frac{dT}{dt}$ na Equação (3), obtém-se a equação para a degradação do OMI em função da temperatura de acordo com a Equação (4):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E_A}{RT}} dT \quad (4)$$

A função $f(\alpha)$ depende da quantidade de OMI e da temperatura, separadamente. Integrando a Eq. (4), a partir da temperatura inicial T_0 correspondente à conversão α_0 , até a temperatura de inflexão, $T_{m\acute{a}x}$ e $\alpha = \alpha_{m\acute{a}x}$, obtém-se:

$$g(x) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{max}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^{T_{max}} e^{-\frac{E_A}{RT}} dT \quad (5)$$

Em função da complexidade da reação de degradação do OMI, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa. Logo, considerando que a reação de degradação do OMI segue uma decomposição de ordem n (FOGLER, 2005):

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

Logo, a Eq. (5) pode ser reescrita como:

$$g(x) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{max}} \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^{T_{max}} e^{-\frac{E_A}{RT}} dT \quad (7)$$

Diferentes aproximações são utilizadas para a resolução da integral de $f(\alpha)$. Dentre os métodos integrais, esse trabalho utiliza os métodos de Ozawa (OZAWA, 1965) e Kissinger (KISSINGER, 1957). A aproximação de Ozawa, aplicando o logaritmo fornece a Equação (8):

$$\log \beta = -0,457 \cdot \frac{E_A}{RT} - 2,315 + \log \left(\frac{AE_A}{R} \right) - \log(g(\alpha)) \quad (8)$$

sendo α = fração da amostra decomposta, T = Temperatura (K), A = fator de frequência, R = constante dos gases ((8,314 J K⁻¹ mol⁻¹).), E_A = energia de ativação (J.mol⁻¹), ϕ = razão de aquecimento (°C.min⁻¹) e T_{max} a temperatura de pico.

Portanto, considerando a mesma conversão, a inclinação do gráfico logβ em função de 1/T possuirá a inclinação igual a $-0,4567 \cdot \frac{E_A}{R}$.

Utilizando a curva termogravimétrica derivada (DTG), Kissinger em 1956 desenvolveu um método cinético para análise de um processo de decomposição para n=1. Nesse caso, considerando que A é uma constante independente da taxa de aquecimento e $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial t^2} = 0$ na temperatura de pico na curva DTA, obtém-se a equação cinética geral do método de Kissinger dada pela Equação (9):

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_{max}^2} \right) = \left[\ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \ln g(\alpha) \right] - \frac{E_A}{RT_{max}} \quad (9)$$

A Eq. (9) é válida para qualquer valor de T, desde que α e T sejam medidos no mesmo instante. Construindo o gráfico $\ln \left(\frac{\phi}{T_{max}^2} \right)$ em função de $\frac{1}{T}$ a conversão constante, a inclinação será igual a $-\frac{E_A}{R}$.

O valor da energia de ativação (E_A) para cada amostra de OMI foi obtido a partir do cálculo do coeficiente angular das retas e os resultados estão apresentados na Figura 5.

Conforme observado na Fig. 5, os métodos de Kissinger e Ozawa apresentaram resultados de EA próximos e com bons coeficientes de correlação (0,95 a 0,99), indicando alta confiabilidade nos resultados obtidos para os coeficientes da equação de Arrhenius. Além disso, mostram também que a decomposição do OMI é regida majoritariamente por processos de primeira ordem.

Quanto ao ensaio de estabilidade química do OMI, ressalta-se que seu envelhecimento no TDP se refere a qualquer processo físico ou químico produzido pela interação entre esse fluido isolante e seu ambiente físico (TDP) a exemplo de gradientes de temperatura, presença de umidade, de oxigênio ou

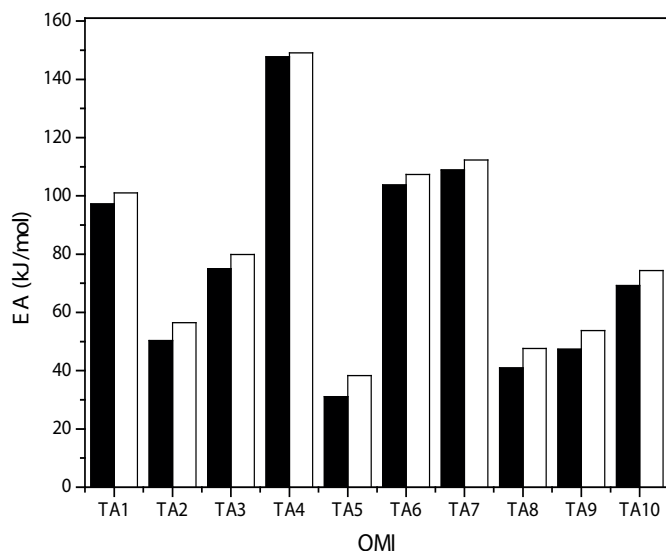


Figura 5- Energia de ativação para os OMI's calculadas a partir dos gráficos de Kissinger (■) e Ozawa (□) a partir das curvas TG's.

descargas parciais. Se oxigênio está disponível, moléculas do OMI começarão a ser oxidadas devido à baixa energia de ativação requerida para a oxidação. Se há carência de oxigênio no sistema, a decomposição térmica (pirólise) ocorre. Esta reação gera produtos mais leves, que são facilmente volatilizados, e os produtos de reação mais pesados são formados via reações de polimerização e condensação. Estes produtos pesados usualmente constituem uma fração insolúvel e diminuem a eficiência do OMI.

Em nível molecular o OMI pode ter sua estrutura química modificada através de um processo oxidativo. Tais mudanças implicam num nível macroscópico em diferentes efeitos tais como alteração nas suas propriedades térmicas. Portanto, o envelhecimento de OMI é sinônimo de degradação que implica na diminuição do tempo de vida útil do fluido isolante.

Observa-se que os perfis das curvas TG's das amostras de OMI a diferentes razões de aquecimento mantiveram-se semelhantes (Fig. 5), havendo apenas um pequeno deslocamento nos valores das temperaturas de decomposição térmica das amostras analisadas à razão de aquecimento maior. Provavelmente, o aumento na razão de aquecimento provoca uma não uniformidade no aquecimento, acarretando em temperaturas de *onset* mais elevadas.

Deve ser observado que E_A pode ser utilizada como parâmetro de avaliação da qualidade do OMI, ou seja, quanto maior a E_A do processo termodegradativo, melhor o desempenho do OMI e conseqüentemente do TDP. Os valores obtidos para a E_A dos fluidos isolantes estudados nesse trabalho estão muito próximos dos valores observados na literatura para o OMI não envelhecido (RICE et al., 1933). Portanto, estes resultados demonstram que os grupos de OMI analisados continuam estáveis e seguros para serem utilizados como fluidos isolantes em TDP após um período de até

24 anos de envelhecimento natural.

4 | CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, podem-se admitir as seguintes conclusões:

- a. Os espectros FTIR apontaram que o grupo de amostras T6-T10 de OMI que sofreram degradação oxidativa, resultando na formação de compostos carbonilados.
- b. A análise TG revela que as amostras de OMI possuem apenas uma única etapa de decomposição térmica indicando que o processo oxidativo sofrido pelas amostras de OMI parece não exercer influência significativa nas suas propriedades térmicas.
- c. Os resultados de E_A indicam que os grupos de OMI analisados continuam estáveis e seguros para serem utilizados como fluidos isolantes em TDP mesmo após um período de até 24 anos de envelhecimento natural.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60085 – Isolação elétrica – Avaliação e designação térmicas**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10576: guia para acompanhamento de óleo mineral isolante de equipamentos elétricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

BIAGINI E.; LIPPI F.; PETARCA L.; TOGNOTTI L.: **Devolatilization rate of biomasses and coal biomass blends: an experimental investigation**. Fuel, 81: 1041-1050, 2002.

FOGLER H.S. **Elements of chemical reaction engineering**. New York (EUA), Prentice Hall, 2005.

GEORGILAKIS P.S. **Spotlight on modern transformer design**. London (UK), Springer-Verlag, 2009.

GLOBAL INDUSTRY ANALYSTS, Inc. October 05, 2011. Acessível em: <http://www.poslovni.hr/media/PostAttachments/1271723/HPB%20report.pdf>.

KACHLER A.J., HOHLEIN I. **Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil**. IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 21, pp. 15-21, 2005.

KISSINGER H.E., **Reaction kinetics in differential thermal analysis**, Analytical Chemistry, 29: 1702–1706, 1957.

LUNDGAARD L., HANSEN W., LINHJELL D., PAINTER T.J., **Aging of oil-impregnated paper in power transformers**, IEEE Transaction on Power Delivery, Vol. 19, pp. 230-239, 2004.

OZAWA T., **A new method of analyzing thermogravimetric data**, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 38:11, 1881-1886, 1965.

RICE F.O., DOOLEY M.D., The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. IV. The dehydrogenation of paraffin hydrocarbons and the strength of the C—C bond, *Journal of the American Chemical Society*, 55: 4245-4247, 1933.

TRONSTAD, I., BLEKKAN, E. A., ESE, M. H. G., **Isothermal microcalorimetry as a tool for studying oxidation stability of insulating liquids**, IEEE Transactions in Dielectrics and Electrical Insulation, 19: 1528-1536, 2012.

WEI J.L., ZHANG G.J., DONG M. **Application of kinetics of chemical reaction in aging lifetime evaluation of oil–paper insulated transformers**. High Voltage Engineering, Vol. 35, pp. 544–550, 2009.

SOBRE A ORGANIZADORA:

Marcia Regina Werner Schneider Abdala: Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Graduada em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Possui experiência na área de Educação a mais de 06 anos, atuando na área de gestão acadêmica como coordenadora de curso de Engenharia e Tecnologia. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se a atuação como professora de ensino superior atuando em várias áreas de graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Atuou como inspetora de Aviação Civil, nas áreas de infraestrutura aeroportuária e segurança operacional em uma instituição federal.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-65-9

