

Validação de Metodologia Colorimétrica para Dosagem de Furfuraldeído em Óleo Mineral Isolante

D. A. Batista, LACTEC, P. A. Patriarca, LACTEC, E. M. Trindade, LACTEC, A. do N. Bezerra, MANAUS ENERGIA, H. M. Wilhelm, LACTEC¹

Resumo - Neste trabalho foi validada uma metodologia colorimétrica para dosagem de produtos furânicos, em especial 2-furfuraldeído (2-FAL), em óleo mineral isolante (OMI) através de um método cromatográfico já normatizado, analisando-se amostras reais (óleo usado) e soluções padrão (óleo novo contaminado em laboratório com padrão de 2-FAL). Paralelamente, foram envelhecidos em estufa, a 120^oC, OMI novo e papel *Kraft* isolante em OMI novo, para acompanhamento da formação de 2-FAL. Os resultados obtidos mostram que apesar de preciso, o método colorimétrico pode fornecer resultados falsos positivos em amostras muito envelhecidas, devido a interferência dos subprodutos de degradação do óleo.

Palavras-chave - Furfuraldeído, 2-FAL, Óleo Mineral Isolante, Grau de Polimerização, Papel *Kraft* isolante.

I. INTRODUÇÃO

O monitoramento contínuo da dosagem do composto químico 2-furfuraldeído (2-FAL), proposto na literatura como principal subproduto furânico da degradação dos materiais celulósicos (madeira e papel *Kraft*), utilizados como isolantes nos sistemas de enrolamento e em suportes de bobinas na maioria dos transformadores elétricos, tem sido usado como indicador do envelhecimento do papel isolante em transformadores de potência. A velocidade de degradação do papel isolante e a conseqüente produção de compostos furânicos é dependente de 3 principais fatores: temperatura (degradação térmica), umidade (degradação hidrolítica) e oxigenação (degradação oxidativa)¹⁻⁵. Um papel degradado apresenta propriedades mecânicas inferiores ao não degradado devido a diminuição da sua massa molar média.

O ensaio cromatográfico é o único método padronizado e mundialmente aceito para determinação quantitativa do teor de 2-FAL, proveniente da degradação do papel isolante, em óleo mineral isolante. Este ensaio é descrito na norma ASTM D 5837 – 95⁹, e é realizado através de cromatografia

em fase líquida (CLAE). A partir deste método é possível quantificar, além do 2-FAL, outros derivados furânicos provenientes da degradação do papel isolante: 5-hidroxi metil 2-furfuraldeído (5-HMF), álcool furfurílico, acetil furano e 5-metil 2-furfuraldeído (5-MF)¹. Entretanto, esta análise apresenta um elevado custo, representativo da instrumentação utilizada, da manutenção periódica necessária, da qualificação do operador e também da demanda de tempo necessária para a realização do ensaio. Em virtude disso, a dosagem de 2-FAL tem sido realizada através de metodologia colorimétrica, que é um método mais prático, barato e usual do que o de CLAE⁶. Entretanto esta metodologia não está normatizada no Brasil. Além disso, pesquisas anteriores do Departamento de Química do LACTEC perceberam que esta metodologia estranhamente fornecia resultados falso positivos, levando-se a questionar a confiabilidade do método.

A degradação dos materiais celulósicos também pode ser avaliada através do acompanhamento do grau de polimerização (GP)⁷ da celulose, parâmetro que exprime o número médio de unidades de glicose por unidade de cadeia polimérica de celulose. Quanto maior este número maior é a massa molar média do polímero e, conseqüentemente, melhor resistência mecânica o papel apresentará. Como no caso da manutenção preditiva em transformadores, é inviável amostrar o papel dos equipamentos durante sua operação, a dosagem de 2-FAL é o método mais utilizado para inferir sobre a qualidade deste isolante sólido. Contudo, é descrita na literatura a existência de uma relação entre o aparecimento de 2-FAL e a degradação da celulose⁸. Esta relação é aceita pelo setor elétrico, mas não completamente confirmada cientificamente a partir de amostras reais, pois para isto seria necessário amostrar o papel isolante periodicamente, durante a operação, prática esta inviável.

Neste trabalho, a metodologia colorimétrica de dosagem de 2-FAL foi validada através do método cromatográfico com vistas à padronização e utilização de uma metodologia confiável, barata e simples. Paralelamente, foi realizado um envelhecimento simulado do papel *Kraft* isolante em estufa, a 120^oC, através do qual foram obtidos resultados que correlacionam o GP do papel envelhecido em óleo mineral isolante (OMI) com a concentração de 2-FAL presente no óleo, oriundo da degradação do papel.

II. EXPERIMENTAL

Determinação de compostos furânicos através da metodologia cromatográfica

Neste trabalho foi utilizado um cromatógrafo com fase líquida de alta eficiência – HPLC, com detector de rede de

D. A. Batista trabalha no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (e-mail: batista@lactec.org.br).

P. A. Patriarca trabalha no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (e-mail: percia@lactec.org.br).

E. M. Trindade trabalha no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (e-mail: trindade@lactec.org.br).

H. M. Wilhelm trabalha no Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (e-mail: helenaw@lactec.org.br).

A. do N. Bezerra trabalha na Manaus Energia (e-mail: arthemio@eln.gov.br).

diodo (DIONEX, modelo PD 40) acoplado a um injetor automático (DIONEX). Tanto o preparo das amostras quanto a análise quantitativa do teor de compostos furânicos foram realizados de acordo com a metodologia descrita na norma ASTM D 5837-95⁹.

Determinação de 2-FAL através de metodologia colorimétrica

A determinação do teor de 2-FAL através de metodologia colorimétrica foi realizada através de um método baseado na formação de um composto colorido (coloração violeta) obtido a partir da reação entre o 2-FAL e a anilina⁶. Este produto pode ser quantificado por espectrometria na região do UV-VIS. Neste trabalho foi utilizado um Espectrofotômetro de UV-VIS (SHIMADZU, modelo UV MINI 1240), ajustado para um comprimento de onda de 520 nm. A cinética da reação foi monitorada através de varreduras de absorvância em função do tempo de reação. A partir deste procedimento foi definido o tempo para o qual a absorvância do produto formado foi máxima. Este tempo foi denominado como tempo máximo de reação. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Validação da metodologia colorimétrica

Para validar a metodologia colorimétrica foram preparadas, primeiramente, soluções padrão de 2-FAL em OMI (tipo naftênico) novo e usado. Ou seja, ao OMI novo e usado foram adicionadas quantidades conhecidas de 2-FAL (concentrações da ordem de 1 – 10 mg/L). Estas soluções padrão foram analisadas pelas duas metodologias: cromatográfica (item 2.1) e colorimétrica (item 2.2). A partir dessas análises foi possível avaliar a resposta dessas metodologias e construir curvas padrão. Essas curvas foram utilizadas para validar a metodologia colorimétrica através da análise de amostras reais (óleos minerais isolantes usados).

Envelhecimento acelerado de óleo mineral isolante novo na ausência e presença de papel Kraft isolante

Foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado em estufa, a temperatura de 120°C, de amostras de óleo mineral novo (tipo naftênico) na ausência e na presença de papel Kraft isolante. O papel Kraft utilizado foi gentilmente fornecido pela WEG Transformadores, em forma de rolo. Em todos os ensaios foram utilizados 100 mL de óleo e 2,7 g de papel. As amostras (óleo e papel/óleo) foram colocadas em frascos de vidro tipo Erlenmeyer com capacidade para 250 mL. Em intervalos de tempo, as amostras foram retiradas da estufa e devidamente caracterizadas através de ensaios de tensão interfacial (item 2.5), determinação do teor de 2-FAL através dos métodos colorimétrico e cromatográfico (itens 2.1 e 2.2).

Determinação da tensão interfacial para as amostras de óleo envelhecidas em estufa e amostras reais (óleos usados)

As análises de tensão interfacial foram realizadas de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 971-91¹⁰.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia colorimétrica utilizada neste trabalho para a dosagem de 2-FAL consiste na análise espectrofotométrica do produto colorido resultante da reação entre o 2-FAL, extraído do óleo mineral isolante, e a anilina. Na Figura 1A é apresentado o espectro de absorção deste composto colorido, em 520 nm. Pode-se observar a existência de um máximo de absorção em aproximadamente 125 segundos de reação. Neste intervalo de tempo a reação entre o 2-FAL e o acetato de anilina é máxima. Após este máximo a absorvância diminui gradativamente. Para avaliar se todas as soluções de 2-FAL, independente da concentração de 2-FAL, apresentam tempos máximos de reação iguais, foram analisadas soluções padrão contendo diferentes concentrações deste composto (Figura 1B). Os resultados obtidos mostram que o tempo máximo de reação é dependente da concentração de 2-FAL. Dessa forma, para amostras reais (óleos usados) não é possível definir ou fixar um tempo de leitura no espectrofotômetro para registro da absorvância máxima. O procedimento recomendado e adotado neste trabalho consiste no acompanhamento contínuo da intensidade de absorvância, registrando-se o valor da absorvância máxima.

Para validação da metodologia colorimétrica foram analisadas, primeiramente, soluções padrão de 2-FAL, preparadas em óleo mineral isolante novo, através das técnicas colorimétrica e cromatográfica. A faixa de concentração de 2-FAL investigada correspondeu à faixa de concentração geralmente encontrada em óleo mineral isolante em uso no setor elétrico. Inicialmente foram obtidas curvas padrão para os dois métodos. Para o colorimétrico, a curva padrão foi obtida a partir da absorvância máxima do pico em 520 nm. A resposta do sistema foi linear até concentração de 2-FAL de aproximadamente 7,5 mg/L (Figura 2A). Amostras contendo concentrações superiores a esta necessitam de diluição. Para o método cromatográfico, a curva padrão foi obtida a partir do cálculo da área referente ao pico de eluição do 2-FAL (Figura 2B). A resposta do sistema foi linear em toda a faixa de concentração investigada. Esta curva padrão serviu de base para a validação do método colorimétrico.

Para validar o método colorimétrico através do cromatográfico foram determinadas as concentrações de 2-FAL em soluções padrão de 2-FAL, preparadas em OMI novo, através das duas metodologias, utilizando-se as curvas padrões previamente construídas (Figura 2). Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 1. A correlação entre os resultados obtidos através da análise de 2-FAL pelas duas metodologias indica a validação da metodologia colorimétrica para soluções padrão preparadas em OMI novo.

Posteriormente, o método colorimétrico foi validado a partir da análise de amostras reais (Tabela 2) provenientes de um lote concedido pela Manaus Energia. Foi observada, além do 2-FAL, a existência de outros compostos furânicos no óleo usado, sendo entre estes o composto 5-HMF o de maior importância, sendo entretanto a concentração deste composto sempre menor que a de 2-FAL, corroborando com os resultados de Scheir e colaboradores⁴ e de Sans e colaboradores¹¹.

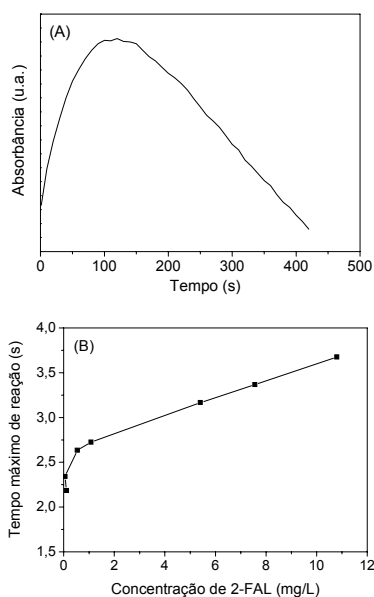


Figura 1. (A) Espectro de absorção de uma solução padrão de 2-FAL (1,2 mg/L); (B) tempo máximo de reação para diferentes soluções padrão de 2-FAL. Ambas as soluções foram preparadas em OMI novo e analisadas em um espectrofotômetro, em 520 nm, após devida extração.

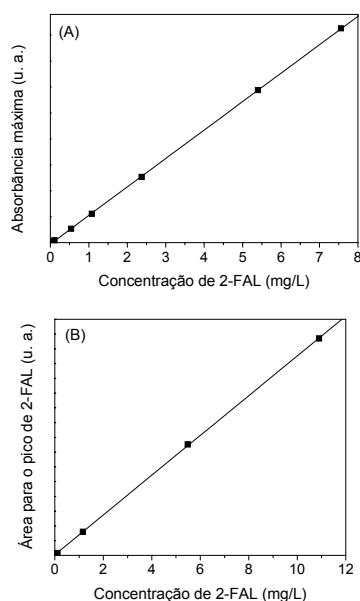


Figura 2. Curva padrão obtida para o método (A) colorimétrico e (B) cromatográfico a partir da análise de soluções padrão de 2-FAL, preparadas em OMI novo.

Foi observado também que a concentração de 2-FAL determinada pelo método colorimétrico foi superior a do cromatográfico. Porém, somando-se ao teor de 2-FAL, determinado por cromatografia, a concentração do 5-HMF, os resultados para as duas metodologias foram semelhantes. Isto indica que além do 2-FAL também o 5-HMF reage com o acetato de anilina, contribuindo para a intensidade de absorção e, conseqüentemente, para o resultado final de 2-FAL determinado pelo método colorimétrico. Em função disto, a concentração de 2-FAL expressa nos resultados apresentados neste trabalho, para os dois métodos analíticos utilizados, equivale à soma das concentrações de 2-FAL e de 5-HMF. Os resultados obtidos apresentaram boa

correlação com exceção das amostras 7 e 8 que apresentaram resultados significativamente superiores comparativamente ao cromatográfico. Analisando-se a tensão interfacial dessas amostras pode-se observar que para tensões maiores que 21 dyn/cm as concentrações determinadas através das duas metodologias são semelhantes e, para as amostras contendo tensões menores que 21 dyn/cm, as concentrações de 2-FAL são significativamente diferentes.

Estes resultados sugerem a interferência de produtos de degradação do próprio óleo mineral na análise quantitativa de 2-FAL realizada através do método colorimétrico, principalmente no caso de óleos usados com tensões interfaciais inferiores a 21 dyn/cm.

Na Figura 3 são apresentados espectros de absorção para uma solução padrão preparada em OMI novo (Figura 3A) e em óleo usado (Figura 3B).

Tabela 1. Validação do método colorimétrico através do cromatográfico para soluções padrão de 2-FAL preparadas em OMI novo.

Solução Padrão	Concentração de 2-FAL (mg/L)	
	Método Cromatográfico	Método Colorimétrico
1	0,03	< 0,01
2	0,18	0,18
3	0,63	0,58
4	0,96	1,01
5	1,67	1,56
6	2,11	2,19
7	4,42	4,50

Tabela 2. Validação do método colorimétrico através do método cromatográfico a partir da análise de amostras reais.

Amostra Real	Concentração de 2-FAL (mg/L)		Tensão Interfacial (dyn/cm)
	Método Cromatográfico	Método Colorimétrico	
1	0,08	0,10	37,4
2	0,08	0,10	34,4
3	0,17	0,19	31,8
4	0,37	0,39	30,4
5	0,46	0,41	28,8
6	1,17	1,00	29,5
7	0,99	1,60	20,7
8	0,79	1,48	17,8

No espectro da solução padrão em óleo usado é possível visualizar uma banda lateral (ombro), localizada na região abaixo de 500 nm. Esta banda induz a um aumento na intensidade da absorbância da banda em 520 nm, que é a banda referente aos compostos furânicos complexados com anilina e, conseqüentemente, a um erro na análise quantitativa de 2-FAL para o método colorimétrico.

Para avaliar a extensão com que os subprodutos da degradação do próprio óleo afetam a reação com a anilina, as amostras de OMI novo envelhecidas em estufa, a 120°C, na **ausência** de papel isolante foram analisadas pelos dois métodos, cromatográfico e colorimétrico. Através do método cromatográfico, conforme esperado, não foram identificados compostos furânicos enquanto que pelo

colorimétrico, resultados falso positivos foram obtidos (Figura 4). Estes resultados indicam que os subprodutos de oxidação do óleo realmente interferem na reação com a anilina.

Na Figura 4 encontram-se os valores de tensão interfacial para estas amostras de óleo, envelhecidas na ausência de papel. Pode ser observada uma diminuição linear na tensão com o aumento do tempo de envelhecimento (Figura 4A) e um aumento exponencial de primeira ordem na suposta concentração de 2-FAL com a diminuição da tensão (Figura 4B). Para amostras com tensões superiores a aproximadamente 30 dyn/cm, os subprodutos da degradação do óleo não interferem na reação com o acetato de anilina. A partir destes dados pode-se concluir que dependendo do grau de degradação do óleo isolante usado o método colorimétrico não é a metodologia mais adequada para determinação do teor de 2-FAL neste tipo de óleo.

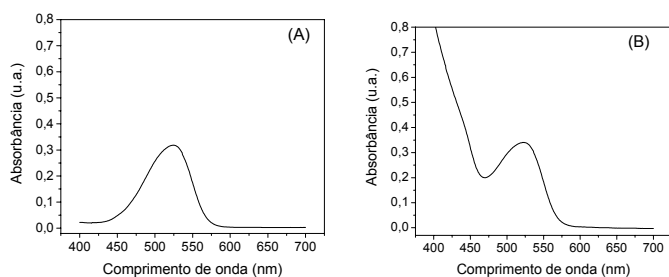


Figura 3. Espectros de absorção para soluções padrão preparadas em (A) OMI novo e em (B) óleo usado.

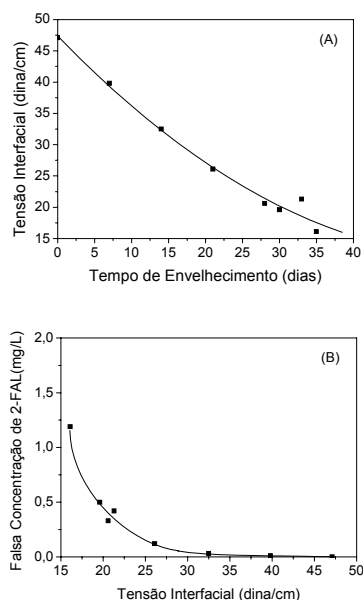


Figura 4. (A) Tensão interfacial e (B) suposta concentração de 2-FAL para amostras de óleo novo (sem papel) envelhecidas em estufa, a 120°C.

Na Figura 5 estão apresentados os resultados comparativos de 2-FAL, determinados pelo método colorimétrico, para as amostras de óleo novo envelhecidas na ausência e presença de papel. Em ambos os sistemas o teor de 2-FAL aumenta exponencialmente com o tempo de envelhecimento.

Também pode ser visualizada nitidamente a contribuição dos subprodutos do óleo na análise quantitativa de 2-FAL.

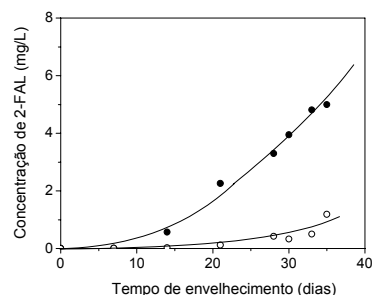


Figura 5. Resultados de 2-FAL a partir do método colorimétrico para as amostras de óleo puro (–) e OMI/papel Kraft (,) envelhecidos em estufa, a 120°C.

IV. CONCLUSÃO

A metodologia colorimétrica é adequada para determinação de 2-FAL somente para amostras de óleos até um limite de degradação. Resultados falsos positivos podem ser obtidos na análise quantitativa de óleos com tensões interfaciais baixas (em torno de 20 dyn/cm) devido à interferência dos produtos de decomposição na reação com a anilina. O grau de polimerização do papel Kraft isolante, envelhecido em laboratório, diminuiu exponencialmente com o aumento da concentração de 2-FAL. O desenvolvimento de modelos matemáticos que correlacionam o resultado de 2-FAL com o GP só é possível para amostras cujo óleo não foi regenerado e cujos resultados de 2-FAL tenham sido obtidos através do método cromatográfico.

V. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNSWORTH, J., MITCHELL, F. IEEE Transactions on Electrical Insulation **25**, 737-746, 1990.
- [2] MACALPINE, J. M. K., ZHANG, C. H. Electric Power Systems Research **57**, 173-179, 2001.
- [3] SHAFIZADEH, F., LAI, Y. Z. Journal Organic Chemistry **37**, 278-284, 1972.
- [4] SCHEIRS, J., CAMINO, G., TUMIATTI, W., AVIDANO, M. Die Angewandte Makromolekulare Chemie **259**, 19-24, 1998.
- [5] EMSLEY, A. M. Polymer Degradation and Stability **44**, 343-349, 1994.
- [6] LEVY, N. M., BERG, E. F., NACHAVALGER, E. E. Comunicação técnica COPEL n^o 10, 1-6, 1993.
- [7] HEYWOOD, R. J., EMSLEY, A. M., ALI, M. IEEE Proceedings-Science Meas. Technology **147**, 86-90, 2000.
- [8] STEBBINS, R. D., MYERS, D. S., SHKOLNIK, A. B. Proceedings of the 7th International Conference on properties and applications of dielectric materials, June 1-5, 921-926, 2003.
- [9] ASTM D 5837-95: "Standart test method for furanic compounds in electrical insulating liquids by high-performance liquid chromatography".
- [10] ASTM D 971-91: "Standart test method for Interfacial Tension of Oil Against Water by the Ring Method".
- [11] SANS, J. R., BILGIN, M., KELLY, J. J. Conference Record of the 1998 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, June 7-10, 543-553, 1998.