



**XX SNPTEE  
SEMINÁRIO NACIONAL  
DE PRODUÇÃO E  
TRANSMISSÃO DE  
ENERGIA ELÉTRICA**

Versão 1.0  
XXX.YY  
22 a 25 Novembro de 2009  
Recife - PE

**GRUPO -XIII**

**GRUPO DE ESTUDO DE TRANSFORMADORES, REATORES, MATERIAIS  
E TECNOLOGIAS EMERGENTES - GTM**

## **EFICIÊNCIA DA PASSIVAÇÃO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE CONTENDO COMPOSTOS DE ENXOFRE NA FORMA CORROSIVA**

**Alexandre Neves      Eliane Guerra(\*)      Luiz Alberto F. da Silva      Francisco de A. Filho**

**CEPEL- Centro de Pesquisas de Energia Elétrica**

### **RESUMO**

A passivação do óleo mineral isolante com um derivado do toltriazol (TTA) tem a capacidade de interromper sob certas condições, o processo de deposição de subprodutos da reação entre o cobre e o enxofre na sua forma corrosiva, presente no óleo.

Neste trabalho são apresentadas algumas características do TTA e sua forma de atuação em função do tempo e da temperatura. Foram avaliadas em laboratório várias características tais como estabilidade térmica, eficiência, consumo em contato com óleos com características corrosivas, seu desempenho de longo prazo assim como alguns aspectos técnicos relacionados às condições operativas e de manutenção dos equipamentos.

### **PALAVRAS-CHAVE**

Passivação, Enxofre corrosivo, Óleo mineral isolante, TTA, Transformadores

### **1.0 - INTRODUÇÃO**

Há alguns anos têm sido registradas diversas falhas em equipamentos elétricos de potência tais como reatores e transformadores que utilizam óleo mineral como meio isolante. As análises realizadas nos equipamentos falhados constataram depósito de sulfeto de cobre nos condutores e no papel isolante devido à ação de enxofre na forma corrosiva. Várias hipóteses foram levantadas acerca da ocorrência de enxofre corrosivo nos óleos comercialmente utilizados, até mesmo a transformação de enxofres não reativos ( aqueles cujas propriedades são benéficas ao equipamento) em enxofres do grupo reativo (mercaptanas) que são altamente corrosivos. O processo de transformação poderia se dar tanto na base do óleo bruto, na fabricação do óleo ( processo de refino), ou até mesmo durante a operação normal do equipamento onde o óleo está submetido a temperaturas elevadas e sujeito a reações químicas com outros materiais.

Em meados de 2006 foi constatada a presença de um composto químico altamente corrosivo chamado DBDS (dibenzildissulfeto) em alguns óleos minerais isolantes fornecidos por um determinado fabricante. Este aditivo é um antioxidante utilizado comumente em óleos lubrificantes na indústria automobilística. A presença deste composto causou um grande espanto em todas as empresas do setor elétrico e um enorme comprometimento de equipamentos considerados em muitos casos estratégicos para garantia da confiabilidade do fornecimento de energia. A situação então requeria ações imediatas para que futuras falhas fossem evitadas e que soluções técnicas fossem estudadas para superar o problema.

Várias soluções para a mitigação do problema foram cogitadas. Uma delas seria a restauração ou substituição de toda a parte ativa assim como a troca do óleo isolante dos equipamentos contaminados. Outra solução seria a troca do óleo corrosivo por um não corrosivo aproveitando-se a parte ativa. Pensou-se também na passivação do

(\*) Centro de Pesquisas de Energia Elétrica-CEPEL/Sistema Eletrobrás-Av. Horácio Macedo, 354-Cidade  
Universitária-Ilha do Fundão-21941-911-Rio de Janeiro-RJ – Brasil  
Tel: (+55 21) 2598-6227 – Fax: (+55 21) 2280-3537 – Email: eliane@cepel.br

óleo como tentativa de proteger o cobre do ataque do enxofre corrosivo e até mesmo a utilização de alguma técnica capaz de retirar tal componente do óleo (tratamento / regeneração).

A primeira solução é a única que elimina de fato todos os danos já causados pelo óleo com característica corrosiva. No entanto, esta opção se mostra pouco viável por se tratar de uma solução extremamente cara e demorada.

A troca do óleo não elimina o dano já causado ao equipamento, porém, interrompe o processo de deposição de compostos de enxofre corrosivo, já que o novo óleo não apresenta característica corrosiva. Esta alternativa demanda a retirada de operação do equipamento para efetuar a troca do óleo e a remoção do óleo residual impregnante da parte ativa, o que representa também um custo considerável de manutenção.

Atualmente existem técnicas capazes de retirar o DBDS do óleo mineral isolante utilizando o método de despolarização seletiva, entretanto ainda não se tem de fato uma comprovação sobre a eficácia e o custo desta tecnologia.

A passivação do óleo mineral isolante com um derivado do toluotriazol, conhecido também como TTA, foi uma outra solução considerada. A passivação inibe a formação e deposição de sulfeto sobre os condutores e papéis isolantes das bobinas, controlando a tendência corrosiva dos compostos de enxofre presentes em alguns tipos de óleos minerais isolantes. É importante salientar que a passivação não elimina o possível dano já causado ao equipamento, o processo de formação dos sulfetos e óxidos não é reversível e a extensão da deterioração é dependente da quantidade e do tipo de agente corrosivo, além dos fatores tempo e temperatura.

Dentre todas as soluções propostas e principalmente devido ao baixo custo relativo e a capacidade de interrupção do processo de deterioração, a passivação do óleo foi a solução mais adequada e até então adotada pelas empresas do setor elétrico, conforme orientação do fornecedor do óleo com características corrosivas e dos fabricantes de transformadores. No entanto, após a passivação do óleo mineral isolante de equipamentos em operação, se faz necessário o acompanhamento periódico, para se avaliar o consumo e eficiência do passivador e definir novos períodos para repassivações.

Neste trabalho serão abordados alguns aspectos sobre o processo de passivação, características do TTA e sua forma de atuação em função principalmente do tempo e da temperatura. São avaliadas características tais como estabilidade térmica, eficiência, consumo em contato com óleos com características corrosivas, seu desempenho de longo prazo assim como alguns aspectos técnicos relacionados às condições operativas e de manutenção dos equipamentos.

## 2.0 - MATERIAIS UTILIZADOS

Para realização do trabalhos experimentais procurou-se utilizar os materiais originalmente utilizados em transformadores e reatores de potência. Utilizou-se como passivador o Irgamet 39<sup>®</sup>, fabricado pela CIBA, que é um derivado do toluotriazol (TTA) pertencente ao grupo dos benzotriazóis (BTA) (1), com as seguintes características físico-químicas (2) :

- Viscosidade a 40°C: 80 mm<sup>2</sup>/s ,
- Densidade a 20°C: 0,95 g/cm<sup>3</sup> ,
- Ponto de fulgor: > 150°C ,
- Solubilidade em água: < 0,01% ,
- Solubilidade em óleo mineral: > 5%.

Sua estrutura química é apresentada na Figura 1.

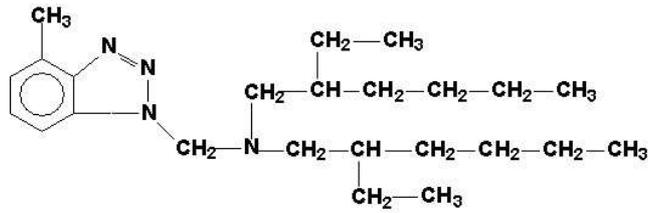


FIGURA 1 – Estrutura do Irgamet 39<sup>®</sup>

Foram utilizados três tipos de óleos isolantes de dois fabricantes distintos. O óleo AV 58-IN e AV 60-IN, ambos de fabricação Petrobrás, e o 10 GBX de fabricação Nynas. Todas as amostras de óleo atenderam as características da ANP, com exceção do óleo 10 GBX em sua característica corrosiva, determinada em laboratório utilizando-se critérios estabelecidos pela norma NBR 10505. Utilizando-se a técnica de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC-MS), identificou-se o DBDS como agente corrosivo com teor de 187 mg/kg .

### 3.0 - METODOLOGIAS UTILIZADAS E RESULTADOS

#### 3.1 Determinação do teor de TTA

Para determinação do teor de TTA em óleo mineral isolante, utilizou-se a metodologia desenvolvida pelo CEPEL (3). Esta metodologia baseia-se na extração deste composto em uma solução ácida e realizando-se a quantificação pela medição da absorbância do extrato aquoso em 276 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS.

#### 3.2 Estabilidade Térmica do Passivador

A estabilidade térmica do TTA foi analisada durante 24 horas nas temperaturas de 70, 80 e 90°C, em atmosfera oxidante (ar), e a 90°C em atmosfera inerte de nitrogênio (N<sub>2</sub>), em um analisador TGA/DTA/DSC – simultâneo. Os resultados mostram que em atmosfera oxidante (ar) há uma perda de material de aproximadamente 4,3% na temperatura de 70°C, 17,5% a 80°C e 26,1% na temperatura de 90°C. Observou-se também que, a 90°C em atmosfera de inerte (N<sub>2</sub>), não houve variação significativa de perda de massa em relação à amostra analisada em atmosfera oxidante. A Figura 2 apresenta a curva aproximada de perda de massa do passivador em função da temperatura em atmosfera oxidante. É importante ressaltar que, após a passivação inicial do óleo mineral isolante, o tempo para uma nova passivação dependerá da condição operativa dos equipamentos, ou seja : quanto maior a temperatura de operação mais rápida será a degradação do Irgamet e mais cedo se fará necessária a sua reposição.

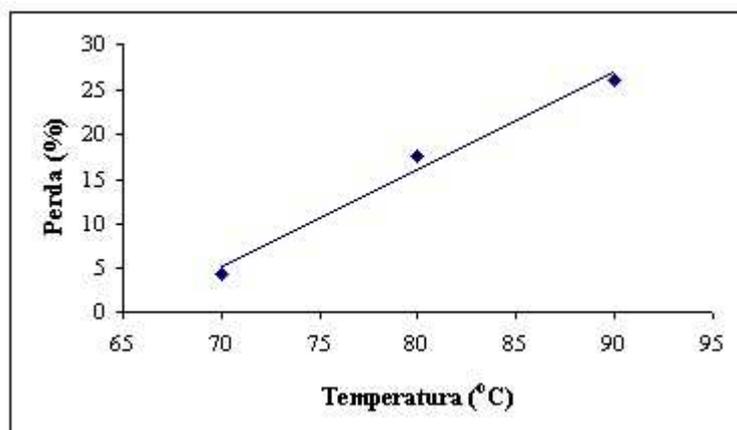


FIGURA 2 – Perda de massa do TTA em função da temperatura em atmosfera oxidante (ar) – 24 horas.

### 3.3 Estabilidade Térmica do Passivador Dissolvido em Óleo Mineral Isolante (OMI)

Frascos de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) contendo 250 mL de OMI novo e não corrosivo passivados com TTA, foram colocados em estufas e submetidos a temperaturas de 80, 90, 100 e 120°C em duplicata. Após 7, 14, 21 e/ou 30 dias, alíquotas eram retiradas para determinação do teor de passivador.

Observa-se na Figuras 3 que não houve degradação significativa do passivador dissolvido no óleo quando aquecido a 80 e 90°C, tanto em atmosfera inerte quanto oxidante, pelo período de 30 dias. No entanto, quando os óleos foram aquecidos a 100°C observou-se uma degradação mais acentuada do passivador, principalmente em atmosfera oxidante.

Para temperatura de 120°C em atmosfera inerte por 21 e 30 dias, observou-se uma queda no teor de passivador em torno de 40 e 50%, (Figura 3 - (a)). Já para o óleo submetido ao aquecimento de 120°C e atmosfera oxidante (Figura 3 - (b)) a degradação foi bem mais acentuada. Com 21 dias o teor de passivador no óleo teve uma queda de cerca de 60% e com 30 dias de 80%. Os ensaios com o óleo à 150°C em atmosfera inerte comprovaram a intensa degradação sofrida pelo passivador. Portanto, como o óleo a temperatura de 150°C em presença de oxigênio se degrada rapidamente, não foi possível realizar este ensaio em atmosfera oxidante.

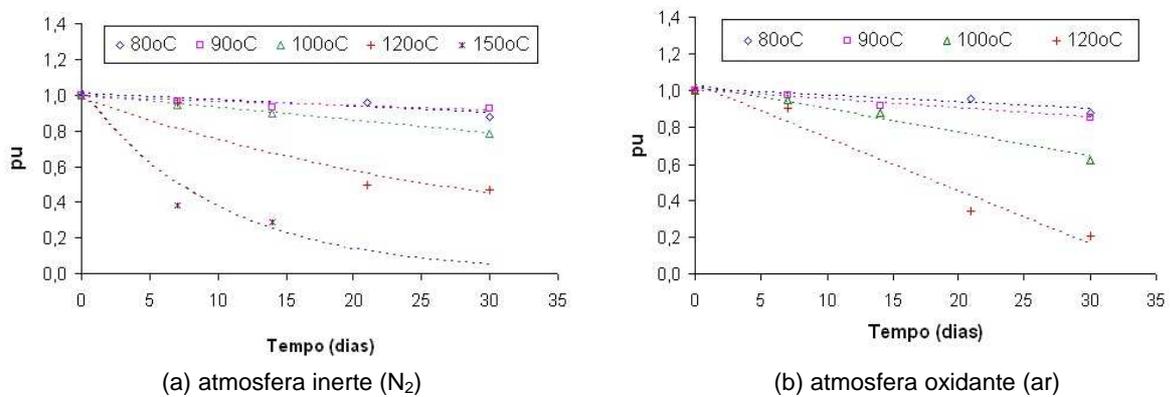


FIGURA 3 - Estabilidade do passivador no OMI.

### 3.4 Influência do Papel e do Cobre na Estabilidade do Passivador em OMI

Frascos DBO contendo 250 mL de OMI novo e não corrosivo passivados com TTA, papel kraft (160 cm<sup>2</sup> ou 320 cm<sup>2</sup>) e fita de cobre (45 cm<sup>2</sup>) foram colocados em estufas e submetidos a temperaturas de 90 e 100°C em duplicata. Após 7, 14, 21 e/ou 30 dias alíquotas eram retiradas para determinação do teor de passivador.

As Figuras 4, 5, 6 e 7 mostram o comportamento do passivador, dissolvido no óleo mineral isolante, quando aquecido a 90 e 100°C, pelo período de 30 dias, contendo papel ou cobre em relação ao óleo contendo apenas o passivador.

Nas amostras aquecidas a 90°C em atmosfera inerte (Figura 4-(a)) observa-se que o papel e o cobre não exerceram nenhuma influência significativa na degradação do passivador. No entanto, para as amostras expostas à atmosfera oxidante (Figura 4-(b)), observa-se uma pequena degradação, sendo esta maior para o óleo que continha o cobre.

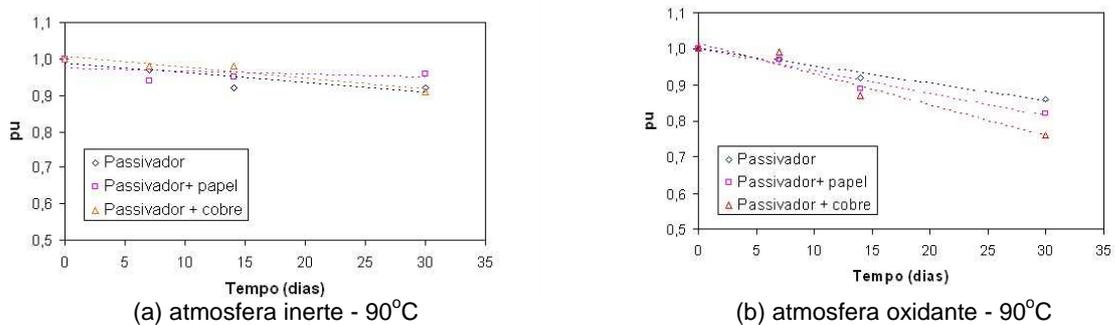


FIGURA 4 - Estabilidade do passivador em OMI na presença de cobre ou papel

Da mesma forma, quando as amostras foram aquecidas a 100°C, em atmosfera inerte ou oxidante (Figura 5), observou-se uma degradação mais acentuada do passivador para as amostras contendo cobre em atmosfera oxidante.

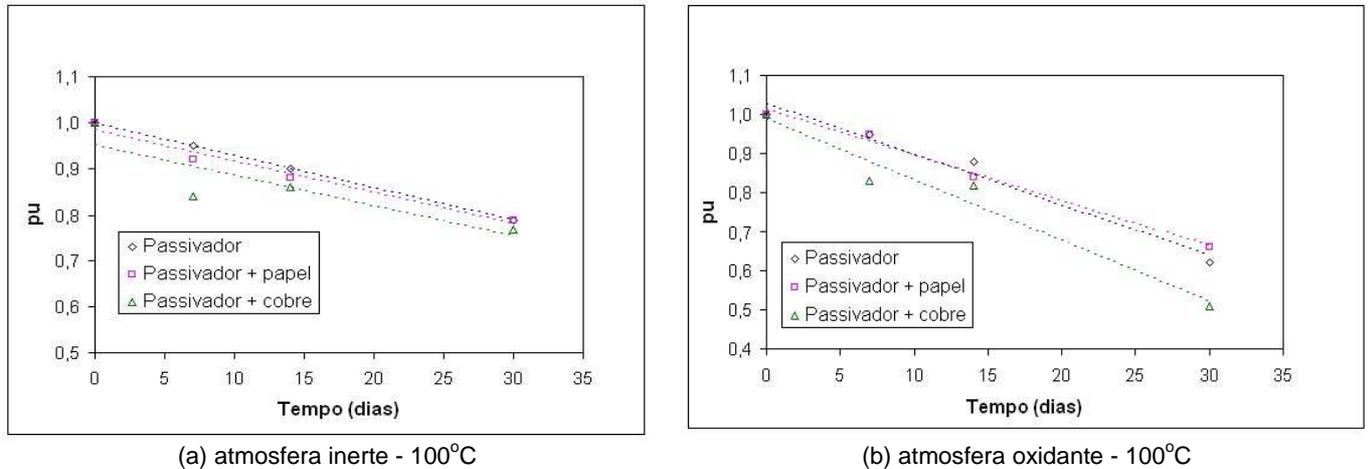


FIGURA 5 - Estabilidade do passivador em OMI na presença de cobre ou papel

### 3.5 Eficiência do passivador no OMI contendo compostos de enxofre na forma corrosiva

Para determinação da eficiência do passivador utilizou-se amostras de OMI contaminadas com DBDS, passivadas e não passivadas. A eficiência do passivador no OMI contendo DBDS, foi efetuada primeiramente utilizando-se parâmetros da norma NBR 10505, ou seja 150°C em atmosfera de N<sub>2</sub>. Os frascos foram mantidos em estufa a 150°C até que as placas de cobre apresentassem resultados "corrosivo" segundo critérios de avaliação da norma NBR 10505. Em seguida foram retiradas alíquotas dos frascos para determinação da concentração do passivador.

Conforme mostrado na Figura 6, a passivação do óleo com característica corrosiva, em atmosfera inerte e temperatura de 150°C, garantiu que 100% das placas de cobre não sofressem "corrosão" por no mínimo 96 horas (4 dias). Com 7 dias de exposição, segundo critérios de avaliação da norma, 50% das placas de cobre apresentou resultado "corrosivo", 30% "não corrosivo" e 20% resultado "não conclusivo". Com 10 dias de exposição cerca de 90% das amostras apresentou resultado "corrosivo".

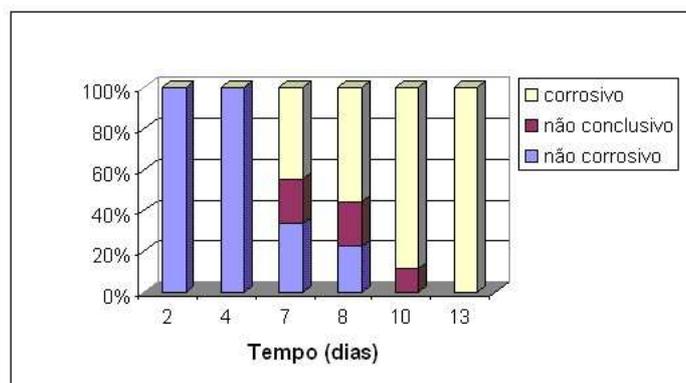


FIGURA 6 - Eficiência do passivador em OMI

Como a temperatura de 150°C, exigida pela norma, degradou rapidamente o óleo mineral isolante e o passivador, comprometendo os resultados, optou-se então por efetuar os ensaios nas temperaturas de 80 e 120°C mantendo-se a mesma atmosfera para verificação do desempenho da passivação em longo prazo. A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios.

De acordo com os resultados observa-se que as placas de cobre imersas no óleo corrosivo, contendo ou não o passivador, quando submetidas à temperatura de 80°C não apresentaram os sinais de presença de enxofre corrosivo, durante todo o período de ensaio (112 dias), tendo o teor de passivador neste período decaído cerca de 16 %, certamente pelo efeito da degradação térmica.

As amostras submetidas à temperatura de 120°C sem passivador apresentaram resultado “corrosivo” em apenas 15 dias de ensaio. Já as amostras contendo passivador, apresentaram o mesmo resultado somente após 103 dias (média). Neste último caso constatou-se uma diminuição de cerca de 70 % do teor do passivador em relação ao valor inicial.

Tabela 1- Eficiência do passivador no OMI contendo compostos de enxofre

Identificação	Temperatura de exposição	Tempo médio (dias)	Resultados	Passivador (mg/kg)
Óleo corrosivo/ cobre / sem passivador	80°C	112	Não corrosivo	-
Óleo corrosivo/ cobre / com passivador	80°C	112	Não corrosivo	94
Óleo corrosivo/ cobre / sem passivador	120°C	15	Corrosivo	-
Óleo corrosivo/ cobre / com passivador	120°C	103	Corrosivo	32

Nota: Teor inicial de passivador = 112 mg/kg

Observa-se com estes resultados que o passivador atuou na proteção do cobre em relação ao ataque de compostos de enxofre presentes no OMI. Entretanto, para um período de exposição igual ou superior a 103 dias, uma quantidade de 32mg/kg de passivador no óleo não foi suficiente para proteção do cobre.

### 3.6 Efeito da regeneração com argila e filtração à vácuo do OMI na passivação

Misturou-se em um kitazato, sob agitação constante, OMI novo e passivado, com 5% de massa de argila. A agitação foi mantida durante 90 minutos a 60°C. Em seguida foi realizada uma filtração a vácuo, em funil de vidro sinterizado. Após esse procedimento foram retiradas alíquotas do OMI para determinação da concentração do passivador. Observa-se na Tabela 2 que, após o óleo ser submetido ao vácuo e a filtração, não houve variação significativa do teor do passivador em relação ao valor inicial.

Tabela 2 - Efeito da filtração à vácuo do OMI no teor de passivador

PASSIVADOR Inicial (mg/kg)	Temp. óleo inicial (°C)	*Medida de vácuo (mbar)		Temp. óleo final (°C)	PASSIVADOR Após vácuo e filtração (mg/kg)	Decréscimo de PASSIVADOR no óleo (%)
143	60	Início	$4,6 \cdot 10^2$	45	148	0
		Final	$3,8 \cdot 10^2$			
143	59,5	Início	$3,2 \cdot 10^2$	48	131	8
		Final	$4,5 \cdot 10^1$			
143	60,2	Início	$2,3 \cdot 10^1$	42	130	9
		Final	$2,3 \cdot 10^1$			
143	80	Início	$3,0 \cdot 10^0$	52	135	5
		Final	$4,1 \cdot 10^0$			

No caso da regeneração do óleo observa-se que após a regeneração do óleo com argila (Tabela 3), o passivador é removido quase que totalmente ficando com um valor residual de 10 mg/kg, valor abaixo de um nível que garanta proteção ao cobre contra a ação de compostos de enxofre. É recomendado portanto, uma nova passivação do óleo após regeneração com argila.

Tabela 3 - Efeito da regeneração do óleo com argila no teor de passivador

Concentração inicial de passivador (mg/kg)	Temperatura do óleo (°C)	Concentração do passivador após regeneração (mg/kg)	
120	60	1 <sup>a</sup> regeneração	< 10
		2 <sup>a</sup> regeneração	< 10

#### 4.0 - CONCLUSÕES, COMENTÁRIOS E RECOMENDAÇÕES

- A taxa de decréscimo do teor de passivador (Irgamet 39®) aumenta com a elevação da temperatura tanto em atmosfera inerte quanto oxidante.
- O passivador dissolvido no óleo se manteve praticamente estável nas temperaturas de 80 e 90°C, pelo período mínimo de 30 dias, tanto em atmosfera inerte quanto em atmosfera oxidante, na presença ou não de cobre. No entanto, para o mesmo período de tempo, para as temperaturas de 100°C e 120°C em atmosfera inerte, observou-se uma degradação. Em atmosfera oxidante para as temperaturas de 100°C e 120°C a degradação foi ainda mais acentuada.
- As amostras de óleo quando ensaiadas utilizando-se a temperatura sugerida pela norma NBR 10505 (150°C) degradavam de forma bastante rápida em atmosfera oxidante, não sendo possível em muitos casos garantir os resultados. Para os ensaios de readitivação observou-se que com a utilização dos parâmetros de norma em atmosfera inerte, as amostras com teor inicial de 100 mg/kg de passivador resistiram à corrosão por 96 horas, ou seja, o dobro do tempo de ensaio exigido pela norma NBR 10505.
- O ensaio segundo a norma NBR 10505 refere-se a óleos novos, entretanto, muitas empresas vêm adotando a prática de realizar ensaios em óleos usados. Deve-se ter muita cautela quando da interpretação destes resultados pois, principalmente para óleos mais velhos (oxidados), subprodutos da degradação do óleo com a temperatura podem dar indicativos de “falso positivo”.
- A presença do cobre, aparentemente, acelera a degradação do passivador dissolvido no OMI quando aquecido em atmosfera oxidante.
- Provavelmente o passivador protege o cobre sem reagir com ele ou com os produtos de enxofre contidos no óleo mineral isolante. Há indícios de que a queda do passivador no óleo ocorra principalmente por uma degradação térmica.
- A presença de 32 mg/kg de passivador no óleo isolante, comprovadamente com compostos de enxofre corrosivo, não foi suficiente para proteger as placas de cobre quando submetidas à temperatura de 120°C. Por questões de segurança, é aconselhável que seja realizada a readitivação do OMI sempre que o teor do passivador atingir um valor mínimo de 50 mg/kg.
- O teor de passivador nos equipamentos contendo óleo mineral isolante com compostos de enxofre deve ser controlado rigorosamente. O período de determinação dependerá das condições operativas do equipamento, uma vez que a degradação/consumo do passivador depende da temperatura.
- Para equipamentos que possuem sistema de ventilação forçada, sugere-se a utilização deste sempre em períodos mais quentes ou previstos para operação com cargas mais elevadas.
- Todo processo de regeneração com argila retira o passivador do óleo mineral isolante devendo este portanto, ser repassivado após regeneração.
- O vácuo e a filtração praticamente não retiram o passivador do óleo mineral.

## 5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) J. R. Fleming, J. R. & Gonzalez E.G.C., "Um novo método para análise de 1,2,3 benzotriazol (BTA) em óleo mineral isolante. V Seminário de Materiais no Setor Elétrico, Curitiba, 1996.
- (2) Especificação técnica da CIBA.
- (3) Relatório Técnico CEPEL DIE -12196/07, "Determinação de Tolutriazol (TTA) em Óleo Mineral Isolante".
- (4) GT D1-01, Cigré Brasil: Enxofre corrosivo em óleo mineral isolante – Relatório Técnico 002/05, Brasil, Outubro 2005.
- (5) Informe Técnico Diretoria de Engenharia – Grupo Técnico de Manutenção das Empresas do Grupo ELETROBRÁS (GTM) – 001/2005 de setembro/05. Elaborado pela ELETROBRÁS e CEPEL.
- (6) Relatório Técnico CEPEL DIE -36703/08, "Estudo da Estabilidade e Eficiência do Irgamet 39 na Passivação de Óleos com Características Corrosivas".
- (7) Silva, L. A. F., Gonzalez, E.G.C., Assis Filho, F., "Controle de Passivação do Enxofre Corrosivo no Óleo Mineral Isolante", XII ERIAC, Foz do Iguaçu, 2007.