

**Universidade Federal de Santa Catarina
Programa de Pós-graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais**

**PAPEL NOMEX^â UTILIZADO EM TRANSFORMADORES:
ÁVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS E DEGRADAÇÃO TÉRMICA**

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina
para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Alzete Martins Quadros

Florianópolis, Março de 2006

Alzete Martins Quadros

**Papel Nomex^â utilizado em transformadores: avaliação das
características e degradação térmica**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração em Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis – SC

2006

**Papel Nomex^â utilizado em transformadores: avaliação das
características e degradação térmica**

Alzete Martins Quadros

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de Mestre em
Ciência e Engenharia de Materiais

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago
Coordenador do curso

Banca Examinadora

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

Prof. Dr. José Roberto Bertolino

Prof. Dr. Dachamir Hotza

*Dedico este trabalho ao meu padrinho
Gris Borgonha de Leon.*

*"Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz
somente até onde os outros foram".*

(Alexandre Graham Bell)

Sumário

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações Gerais.....	1
CAPÍTULO 2	4
2. OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivo Geral.....	4
2.2 Objetivos específicos	4
CAPÍTULO 3	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Materiais isolantes	5
3.1.1 Óleo Isolante.....	5
3.1.2 Papel Kraft.....	6
3.1.3 Nomex®.....	8
3.1.4 Degradação dos materiais celulósicos.....	10
3.1.5 Diagnostico de falhas elétricas	13
3.1.6 Degradação térmica do Nomex ^o	14
CAPÍTULO 4	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 Materiais	15
4.2 Métodos	15
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	15
4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	16
4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	16
4.2.4 Cromatografia gasosa.....	17
4.2.5 Envelhecimento acelerado em óleo isolante.....	18
4.2.6 Isotermas de adsorção e desorção.....	19
4.2.7 Nanoindentação.....	19
4.2.8 Simulação de descargas elétricas	22
4.2.9 Microextração em fase sólida (SPME) e Cromatografia gasosa.....	23

CAPÍTULO 5	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Caracterização do material	24
5.1.1 <i>Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier</i>	24
5.1.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	25
5.2 Avaliação das características e degradação térmica	26
5.2.1 <i>Análise termogravimétrica</i>	26
5.2.2 <i>Cromatografia gasosa</i>	27
5.2.3 <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier</i>	29
5.2.4 <i>Microextração em fase sólida (SPME)</i>	31
5.2.5 <i>Isotermas de adsorção e desorção</i>	34
5.2.6 <i>Nanoindentação</i>	36
CAPÍTULO 6	41
6. CONCLUSÕES	41
6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	42
CAPÍTULO 7	43
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

Lista de Figuras

Figura 1: Vista interna de um transformador de transmissão.....	01
Figura 2: Representação das estruturas dos diferentes grupos de moléculas.....	05
Figura 3: Representação de parte da cadeia macromolecular da celulose, indicando a unidade monomérica.	07
Figura 4: Fórmula estrutural da unidade monomérica do material em estudo.....	09
Figura 5: Representação das estruturas das moléculas dos compostos furânicos..	11
Figura 6: Gráfico de Burton mostrando a variação da concentração de 2-furfuraldeído no óleo em função do grau de polimerização do papel degradado.....	12
Figura 7: Esquema ilustrativo do equipamento utilizado na decomposição do papel Nomex® e caracterização dos produtos gasosos resultantes.....	17
Figura 8: Esquema ilustrativo do método utilizado na obtenção e análise dos produtos gasosos.....	18
Figura 9: Representação esquemática de uma indentação com uma ponta piramidal	20
Figura 10: Esquema da penetração em relação ao indentador e tipo de superfície: (a) Rugosa e (b) Lisa	21
Figura 11: (a) Dispositivo utilizado para simulação de descargas elétricas de alta energia e (b) amostra de papel Nomex® após aplicação de descarga.....	22
Figura 12: Desenho esquemático da extração do analito através da técnica SPME	23
Figura 13: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para o Nomex® comercial.....	24
Figura 14: Micrografias do papel Nomex®: (a) superfície com aumento de 30 vezes, (b) com aumento de 100 vezes, (c) superfície obtida por esfoliação do filme comercial com aumento de 100 vezes e (d) com aumento de 250 vezes.....	25
Figura 15: Microanálise de EDS do papel Nomex®: (a) Fibra e (b) Fase densa.....	26

Figura 16: (a) Curva de análise termogravimétrica (TGA) do papel Nomex [®] sem tratamento prévio e (b) respectiva derivada primeira (DTG).....	27
Figura 17: Cromatograma obtido na análise dos gases dissolvidos no óleo isolante	28
Figura 18: (a) Espectro de infravermelho dos produtos de decomposição térmica a 200 °C, (b) a 400 °C e (c) a 600 °C	30
Figura 19: Espectros de infravermelho (IR) dos produtos de decomposição térmica do papel Nomex [®] a diferentes temperaturas	31
Figura 20: Área do pico do cromatograma em função da concentração de anilina em meio aquoso.....	32
Figura 21: Cromatograma obtido na determinação de anilina.....	33
Figura 22: Curvas de isotermas de adsorção/desorção do papel Nomex [®] sem tratamento prévio e mantido em óleo durante 164 h a 100 °C.....	35
Figura 23: Distribuição de poros em função do diâmetro determinados a partir da curva de adsorção para amostras de papel Nomex [®] sem tratamento prévio e mantidos em óleo durante 164 h a 100 °C	35
Figura 24: Gráfico da penetração em função da carga aplicada em amostras de papel Nomex [®]	36
Figura 25: Gráfico da penetração em função da carga aplicada em amostras de papel Kraft	37
Figura 26: Gráfico da penetração em função do inverso da carga aplicada para o papel Nomex [®] sem tratamento prévio.....	39
Figura 27: Gráfico da penetração em função do inverso da carga aplicada para o papel Nomex [®] envelhecido em óleo durante 164 h a 100 °C	39
Figura 28: Gráfico da penetração em função do inverso da carga aplicada para o papel Kraft sem tratamento prévio.....	40
Figura 29: Gráfico da penetração em função do inverso da carga aplicada para o papel Kraft envelhecido em óleo durante 164 h a 100 °C	40

Lista de Tabelas

Tabela 1: Exemplo da composição de hidrocarbonetos no óleo mineral isolante...	06
Tabela 2: Temperaturas de detecção dos produtos da pirólise do Nomex®	14
Tabela 3: Concentração em ppm dos gases identificados	29
Tabela 4: Concentração versus área do pico	32
Tabela 5: Valores de penetração, módulo de elasticidade e dureza para as amostras de papel Nomex®	37
Tabela 6: Valores de penetração, módulo de elasticidade e dureza para as amostras de papel Kraft	38

Lista de Siglas e Abreviaturas

- [ANP] Agência Nacional do Petróleo
- [BDDT] Classificação dos tipos de isotermas (Brunauer, Deming, Deming, Teller)
- [BET] Área Superficial (Brunauer, Emmet e Teller)
- [BJH] Distribuição do tamanho de poro (Barrett, Joyner e Halenda)
- [CEGB] Central Electricity Generation Board
- [CIGRE] Conseil International des Grands Réseaux Electriques
- [DCT] Detector de Condutividade Térmica
- [DTG] Derivada primeira da curva de análise termogravimétrica
- [EDS] Análise de Energia Dispersiva
- [FID] Detector de Ionização de Chama
- [FTIR] Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- [GP] Grau de Polimerização
- [H] Dureza
- [HPLC] Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- [MEV] Microscopia Eletrônica de Varredura
- [PDS] Distribuição de Tamanho de Poros
- [Rp] Pico de Rugosidade
- [SPME] Microextração em Fase Sólida
- [TGA] Análise Termogravimétrica

Resumo

O envelhecimento dos transformadores está diretamente relacionado à degradação do sistema isolante elétrico, composto principalmente de papel e óleo isolante. Apesar do envelhecimento ser de ambos os materiais, a determinação da vida útil do equipamento está relacionada às características do papel, pois este se constitui como isolante primário do sistema e é de difícil substituição. Por este motivo, o estudo da influência dos diferentes parâmetros que provocam a degradação do papel e de métodos para avaliar o grau do seu envelhecimento, tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, bem como o desenvolvimento de papéis isolantes sintéticos mais resistentes à degradação térmica.

Neste trabalho foram avaliados os produtos de degradação térmica do Nomex[®], utilizando as técnicas de espectroscopia de infravermelho e cromatografia gasosa, buscando agregar informações que venham a contribuir no diagnóstico de falhas elétricas dos transformadores baseado na análise dos produtos dissolvidos no óleo isolante. Uma simulação de falha elétrica, envolvendo os materiais isolantes, foi produzida colocando uma amostra de Nomex[®] entre dois eletrodos imersos em óleo mineral e aplicando tensão até o rompimento do arco elétrico. Através das técnicas de microextração em fase sólida (SPME) e cromatografia gasosa foi possível detectar a presença de anilina no óleo, evidenciando a decomposição térmica do Nomex[®]. As análises das propriedades de superfície do papel em escala nanométrica, tais como, microdureza, módulo de elasticidade e distribuição do tamanho de poros indicaram uma mudança na superfície das amostras de papel Nomex[®], após permanecerem imersas em óleo durante 164 h à 100 °C.

Abstract

The aging of transformers is directly related to the degradation of their electric insulating systems, made, basically, of insulating paper and insulating oil. Though the process of aging affects both materials, a determination of the useful life of the equipment depends on the characteristics of the paper, due to the fact that the paper functions as the system's primary insulating material, difficult to be substituted. Thus the study on the influence of different parameters, which provoke the degradation of the paper, and on the methods adequate to evaluate the degree of the aging process, has been the study-object of several researchers, as well as the development of synthetic insulating papers, more resistant to thermal degradation.

In this study the products, resulting from the thermal degradation of the paper Nomex[®], were analyzed and evaluated, employing the infrared spectroscopy and the gas chromatography techniques, with the aim to increase the available information, which may contribute to the diagnosis of electric failures of transformers, based on the analysis of the products dissolved in the insulating oil. A simulation of an electric failure, involving the insulating materials, was staged, placing a sample of Nomex[®] paper between two electrodes, immersed in mineral oil, and applying voltage until the rupture of the electric arch. By means of the techniques of micro-extraction in solid phase (SPME) and gas chromatography, it was possible to detect the presence of aniline in the oil, proving the thermal decomposition of the Nomex[®] paper. The analysis of the characteristics of the paper's surface, on a nanometric scale, such as micro-hardness, elasticity module and the distribution of the sizes of pores, showed, after the immersion in oil, during 164 hours and under 100 °C, an alteration of the surfaces of the Nomex[®] paper samples.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

As empresas do Setor Elétrico Brasileiro utilizam em suas subestações transformadores empregados em sistemas de transmissão e distribuição de energia. Estas empresas, entre elas a ELETROSUL, estão passando a conviver com o problema do envelhecimento dos materiais dos equipamentos.

A Figura 1 mostra a parte ativa dos transformadores que é composta basicamente pelo núcleo, enrolamentos, comutadores e condutores de ligação. O núcleo é um circuito magnético fechado, geralmente constituído de chapas de aço silício de grãos orientados e isoladas entre si por camadas de papel isolante. Os enrolamentos constituídos de bobinas de condutores de cobre ou alumínio também são isolados por camadas de papel isolante. O conjunto de elementos ativos é colocado dentro de um tanque cheio de óleo mineral isolante de origem naftênica ou parafínica.

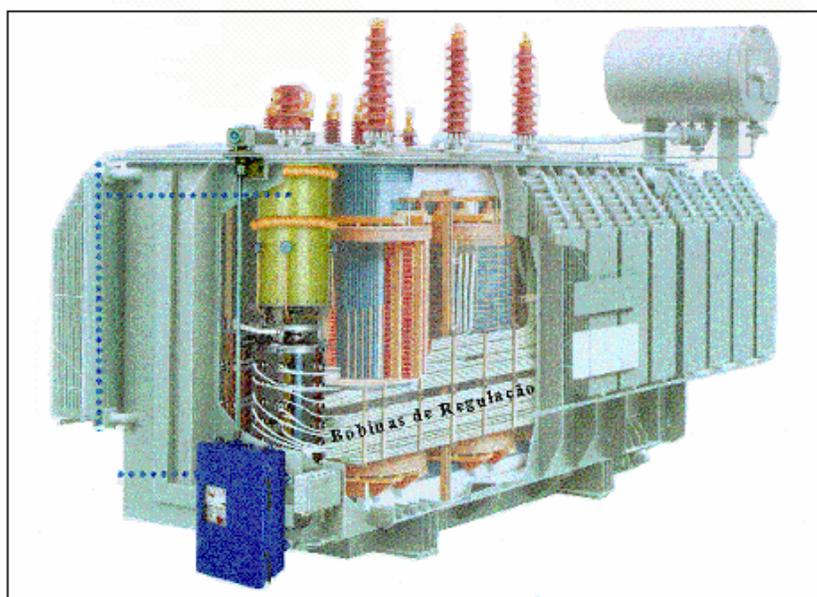


Figura 1 – Vista interna de um transformador de transmissão.

A vida útil dos transformadores está diretamente relacionada ao sistema isolante elétrico, composto principalmente de papel e óleo isolante. Apesar do envelhecimento ser de ambos os materiais, o papel tem grande importância no tempo de utilização do equipamento, pois este se constitui como isolante primário do sistema e é de difícil substituição. Portanto, o estudo da influência dos diferentes parâmetros que provocam a degradação do papel e de métodos que permitam a avaliação do grau de envelhecimento tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores⁽¹⁾, bem como o desenvolvimento de papéis isolantes sintéticos mais resistentes à degradação térmica⁽²⁾.

O envelhecimento de um transformador está diretamente relacionado com a resistência mecânica do papel isolante da isolação sólida, que tem a característica de se alterar em função do tempo. No final de vida do equipamento, a sua isolação sólida se apresenta frágil e quebradiça com baixa resistência mecânica.

Atualmente, na maior parte do isolamento interno dos transformadores é utilizado o papel Kraft, ou seja, material cuja constituição predomina a celulose, hemicelulose e lignina. Os produtos da degradação do papel Kraft, tais como, H₂O, CO e CO₂ e os compostos furânicos são utilizados para avaliar as condições do papel. Por outro lado, a degradação térmica do óleo isolante também pode gerar água, monóxido de carbono e dióxido de carbono, além de outros gases, tais como, hidrogênio, metano, etano, etileno e acetileno. O monitoramento dos gases dissolvidos no óleo isolante dos transformadores, através das técnicas de extração de gases em líquidos e cromatografia gasosa, permite diagnosticar falhas elétricas nos equipamentos.

Recentemente está sendo introduzido no mercado o uso do papel Nomex[®] da DuPont, em transformadores em serviço, visando aumentar a sua potência nominal através do uso de sistemas de isolação híbrida, que consiste na troca de papel celulósico por Nomex[®]. Neste sistema as áreas mais frias do transformador são isoladas com os tradicionais papéis celulósicos, enquanto que o material isolante Nomex[®] é aplicado nas áreas mais quentes, resultando em um transformador com 95 °C de elevação de temperatura nos enrolamentos^(3,4,5).

O papel Nomex[®] consiste do polímero poliamida aromática, termicamente muito mais estável do que o papel celulósico e apesar de ser reconhecido como material isolante classe térmica 220 °C por diversas instituições, este material sofre degradação térmica a temperaturas elevadas liberando produtos de decomposição.

O material isolante Nomex[®] apresenta alta resistência mecânica, baixo alongamento, alta resistência ao calor e alta resistência a meios com características ácidas ou básicas.

A definição da palavra “papel” sugere que o termo deve ser empregado para folhas produzidas a partir da polpa de fibras celulósicas. Entretanto, como o Nomex[®] do tipo 410 pode ser utilizado para substituir o papel Kraft de origem celulósica na fabricação de equipamentos elétricos de alta tensão, é usual denotar este material como papel Nomex[®].

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliação das características microscópicas e degradação térmica do material isolante Nomex[®] utilizado em equipamentos elétricos de alta tensão.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o material isolante comercial Nomex[®];
- Avaliar a influência da temperatura e do contacto com o óleo mineral isolante nas propriedades superficiais do Nomex[®];
- Identificar os principais produtos de decomposição térmica do Nomex[®], liberados a diferentes temperaturas;
- Determinar a presença, no óleo mineral isolante, de produto(s) proveniente(s) da degradação térmica do Nomex[®].

CAPÍTULO 3

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais isolantes

3.1.1 Óleo Isolante

Os fluidos isolantes utilizados em equipamentos elétricos têm como principais funções o isolamento e a refrigeração. Para tanto, deve apresentar elevada rigidez dielétrica e viscosidade adequada de forma a permitir que o calor gerado pela parte ativa seja trocado com o meio ambiente.

Os óleos minerais isolantes são os fluidos mais utilizados em equipamentos elétricos, isto se deve a sua eficácia e o custo reduzido em relação a outros líquidos dielétricos.

O petróleo natural é destilado de modo que as moléculas pesadas originam a fração de betume e as leves são usadas para a produção de óleos isolantes. As frações leves podem ser divididas em três grupos principais: parafínicos, naftênicos e aromáticos. A Figura 2 mostra exemplos de estruturas que representam estes grupos de moléculas.

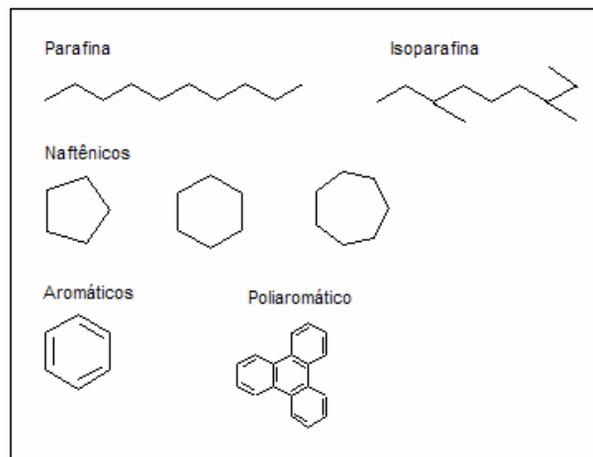


Figura 2 – Representação das estruturas dos diferentes grupos de moléculas.

As parafinas são hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta, ou seja, constituídas por alcanos com números variados de átomos de carbono. As frações naftênicas são constituídas por hidrocarbonetos saturados de cadeia cíclica ou cicloalcanos.

O tipo de hidrocarboneto predominante é o que define o óleo mineral isolante do tipo A (naftênico) ou do tipo B (parafínico), de acordo com a regulamentação da Agência Nacional do Petróleo (ANP) e conforme mostra a Tabela 1. O óleo mineral isolante é uma mistura de hidrocarbonetos, entre eles, alcanos de cadeia longa, cicloalcanos, aromáticos e muitos outros componentes em menor quantidade. Pesquisadores estimam cerca de 2900 o número de compostos existentes no óleo⁽⁶⁾.

Tabela 1 – Exemplo da composição de hidrocarbonetos no óleo mineral isolante⁽⁶⁾.

Tipo de óleo isolante	Compostos Aromáticos (% em massa)	Compostos Naftênicos (% em massa)	Compostos Parafínicos (% em massa)
Naftênico	11	47	42
Parafínico	08	29	63

3.1.2 Papel Kraft

Nas últimas décadas tem sido utilizado o papel Kraft como papel isolante em transformadores, onde os constituintes principais consistem em fibras de celulose, hemicelulose e lignina.

A celulose é um polímero natural constituído da repetição múltipla de unidades de glicose, conforme ilustrado na Figura 3. A quantidade destas unidades denotadas de monômeros podem variar na cadeia macromolecular definindo o grau de polimerização da celulose.

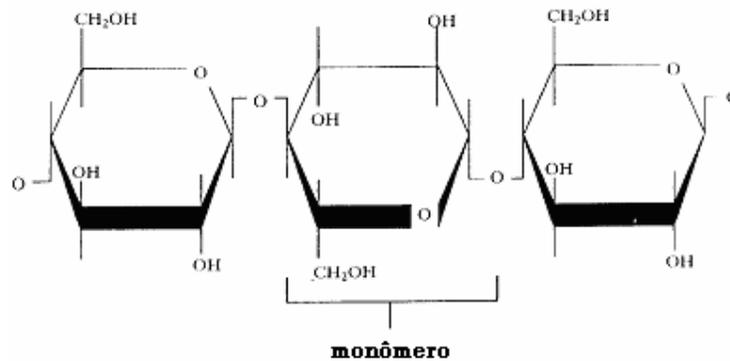


Figura 3 – Representação de parte da cadeia macromolecular da celulose indicando a unidade monomérica.

A massa molar das moléculas de celulose é medida em termos de grau de polimerização (GP), o qual exprime uma média do número de anéis de glicose por molécula de celulose, situando-se na faixa de 1000-1400 para papéis isolantes Kraft novos.

Trabalhos têm mostrado que o grau de polimerização da celulose que constitui o papel é um parâmetro que permite avaliar as condições de envelhecimento do isolamento. A justificativa está relacionada com o fato de que a resistência mecânica e propriedades elétricas, em menor grau, estão diretamente relacionadas com a massa molar das cadeias da celulose^(7,8,9).

O mecanismo da degradação da celulose é complexo e depende das condições as quais ela está sujeita. Os principais fatores que proporcionam a degradação do papel isolante (isolação sólida) no transformador em operação são: temperatura, oxigênio e a umidade (teor de água)^(10,11). A umidade é o agente mais significativo para degradar o papel e o maior problema é não ter como evitá-la, já que ela ocorre mesmo quando o papel está sujeito somente as degradações térmicas e/ou oxidativa⁽¹²⁾. A ação isolada ou combinada destes fatores provoca a “quebra” das cadeias, com a conseqüente diminuição da resistência mecânica do papel.

Durante o processo de envelhecimento do papel, as suas propriedades dielétricas praticamente não diminuem, levando um transformador envelhecido ser mais sensível aos esforços mecânicos provenientes, principalmente, de curtos-circuitos no sistema, apesar de poder apresentar boa isolamento dielétrica. Nestes casos a baixa resistência mecânica provocará uma diminuição dos espaçamentos dielétricos (falha mecânica) provocando falha elétrica. Sendo assim, controlando-se o desgaste da isolamento sólida do transformador ao longo do tempo, estaremos controlando o próprio envelhecimento do equipamento.

No final dos anos 50, o papel Kraft termoestabilizado foi introduzido no mercado dos Estados Unidos. O uso deste papel, termicamente mais estável, permitiu um aumento na temperatura média de aumento do enrolamento de transformadores de 55 °C para 65 °C ⁽¹³⁾.

Dois métodos básicos foram desenvolvidos para incrementar o papel. A cianoetilação consiste em substituir os grupos hidroxilas menos estáveis da molécula de celulose. Isto reduz a quantidade de água formada durante o envelhecimento, aumentando a vida do papel⁽¹³⁾.

Neste método a celulose reage com a nitrila acrílica e é obtida uma celulose cianoetilada parcial contendo 2,6 % de nitrogênio⁽¹³⁾. O outro método, mais utilizado atualmente, consiste em adicionar estabilizadores a polpa da madeira no processo de fabricação. Os compostos usados são a dicianodiamida, uréia, melanina, policrilamida, entre outros produtos de substituição. A adição de estabilizadores tem o objetivo de evitar a reação do papel com os produtos de envelhecimento ⁽¹⁴⁾.

Os papéis isolantes mencionados acima são denominamos de papéis isolantes quimicamente modificados ou papel Kraft termoestabilizado.

3.1.3 Nomex[®]

A produção comercial do Nomex[®] teve início em 1967 na fábrica de Spruance, em Richmond, Virgínia (EUA), a qual se mantém, ainda hoje, como principal centro de produção de todos os tipos de papel Nomex[®].

O papel Nomex[®] consiste de um polímero poliamida aromático (geralmente denotado como aramida). A estrutura molecular é mostrada na Figura 4, sendo este polímero estável termicamente com propriedades físico-químicas que permitem sua utilização como material isolante em equipamentos elétricos de alta e extra-alta tensão.

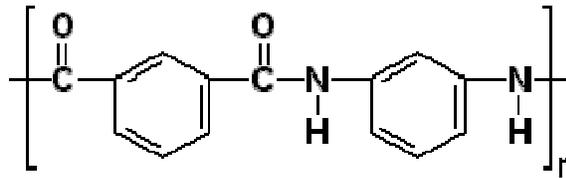


Figura 4 – Fórmula estrutural da unidade monomérica do material em estudo.

O papel Nomex[®] é obtido através da mistura de pequenas partículas fibrosas aglutinantes e fibras curtas resultantes de cortes transversais de filamentos de fibras de aramida, misturados numa massa aquosa e transformada numa estrutura contínua em folha por meio de uma papeleira especializada. Na saída da papeleira, o papel apresenta uma baixa densidade e propriedades mecânicas e elétricas limitadas. As etapas subseqüentes de densificação e de adesão interna são realizadas por meio de calandragem a alta temperatura, da qual resulta um papel robusto e flexível.

Assim como os papéis de origem celulósica, o papel Nomex[®] absorve umidade do ambiente, sendo que a quantidade de umidade absorvida depende principalmente da umidade relativa e do tempo de exposição do material. Entretanto, as propriedades elétricas do papel Nomex[®] são pouco afetadas pelo conteúdo de umidade.

A umidade no papel Nomex[®] tem um efeito plastificante nas propriedades mecânicas do papel, justificando a melhoria no seu desempenho. Como um exemplo, em uma amostra de 0,38 mm, papel Nomex[®] tipo 410, foi constatado que o alongamento, a tenacidade e a resistência ao rasgo aumentaram em torno de 20-25% quando a umidade foi elevada de 0 a 5%⁽¹⁵⁾.

O papel Nomex[®] pode ser seco com ar quente em estufa convencional. A experiência mostrou que para a umidade evaporar em sua totalidade a temperatura de exposição deve ser superior a 100 °C, por um período de tempo que depende da densidade do papel. Desta forma, as propriedades originais do material podem ser recuperadas⁽¹⁵⁾.

3.1.4 Degradação dos materiais celulósicos

Parâmetros obtidos de análises químicas dos materiais utilizados na construção dos transformadores de potência, ou de produtos de degradação destes, auxiliam na avaliação do grau de envelhecimento dos mesmos.

A análise do grau de polimerização do papel isolante é importante e pode determinar o grau de envelhecimento da isolação celulósica, mas nem sempre é possível retirar amostras de papel do equipamento para análise.

Entretanto, existem métodos indiretos que permitem avaliar o grau de degradação do material celulósico. A determinação do teor de compostos furânicos, principalmente o 2-furfuraldeído, e do teor de monóxido e dióxido de carbono dissolvidos no óleo mineral isolante se mostram como ferramentas importantes no diagnóstico do envelhecimento do material celulósico^(16, 17, 18, 19, 20, 21).

Os furanos são solúveis no óleo e portanto detectáveis neste líquido dielétrico através de técnicas de extração em fase sólida e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)^(22,23).

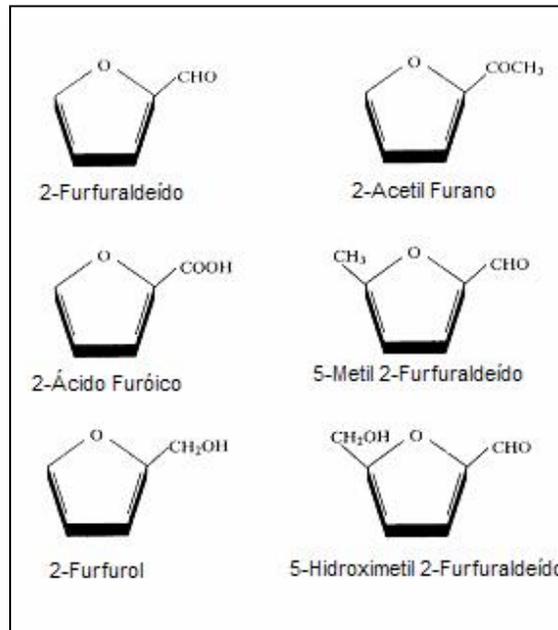


Figura 5 – Representação das estruturas das moléculas dos compostos furânicos.

Estudos mostram que entre os compostos furânicos apresentados na Figura 5, provenientes da degradação de celulose imersa em óleo, o 2-furfuraldeído foi encontrado em maior quantidade, além de apresentar a melhor estabilidade⁽²⁴⁾.

Em 1984, Burton (CEGB) apresentou em uma publicação técnica⁽²⁴⁾ a correlação da concentração de 2-furfuraldeído e o grau de polimerização do papel, em função do tempo de envelhecimento do isolamento celulósico. Burton considerou que a expectativa de vida de um transformador é de 30 anos, e que a relação em massa do papel para o óleo é 1:20. Admitiu ainda que o grau de polimerização do papel isolante inicia em 1200, quando o transformador é novo, e decresce até 250 após 30 anos.

Com base nestes dados e utilizando resultados de experiências de laboratório Burton construiu um gráfico, mostrando como a concentração de 2-furfuraldeído varia em função do grau de polimerização durante um período de 30 anos, conforme ilustrado na Figura 6.

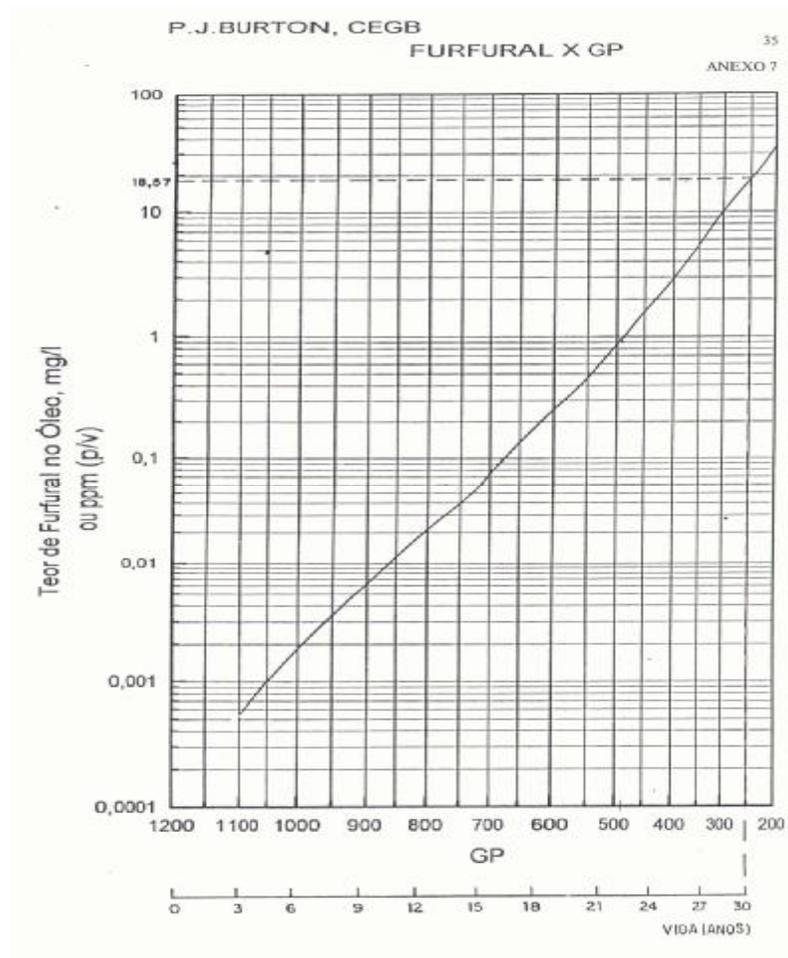


Figura 6 – Gráfico de Burton mostrando a variação da concentração de 2-furfuraldeído no óleo em função do grau de polimerização do papel degradado⁽²⁴⁾.

Pesquisadores de vários países apresentaram na publicação CIGRÉ 15-08⁽²⁵⁾, informações sobre a taxa de formação de 2-furfuraldeído para o papel novo e o degradado. Por exemplo, à 97°C o papel novo produziria 2-furfuraldeído a uma taxa de $1,7 \times 10^{-6}$ mg/g de papel por hora.

Desde então, empresas de eletricidade de vários países passaram a desenvolver pesquisas, com o objetivo de avaliar o envelhecimento do isolamento celulósico, e portanto do próprio equipamento, através da determinação do teor de 2-furfuraldeído dissolvido no óleo mineral isolante.

A determinação da concentração dos gases CO e CO₂ dissolvidos no óleo mineral isolante é utilizada no acompanhamento da degradação do isolamento celulósico. Estes gases são formados pela degradação térmica da celulose e podem ser determinados através da técnica de cromatografia gasosa. Entretanto, os gases CO e CO₂ também são gerados pela oxidação dos hidrocarbonetos constituintes do óleo, limitando a precisão desta metodologia para avaliação da degradação da celulose.

3.1.5 Diagnostico de falhas elétricas

Estudos mostram que quando o sistema isolante (óleo mineral e celulose) é submetido ao calor, em condições normais de operação do equipamento elétrico, há evolução de hidrogênio e hidrocarbonetos de baixo peso molecular, bem como monóxido e dióxido de carbono devido à oxidação da celulose. Esta formação de gases é contínua, porém em teores relativamente baixos para determinados períodos de tempo.

Entretanto, quando o sistema é submetido a aumento de temperatura devido a falha ou anomalia apresentada durante a operação do equipamento, há um aumento significativo na quantidade de gases gerados.

A metodologia utilizada pelas empresas do setor elétrico para interpretar a análise de gases dissolvidos no óleo mineral isolante, tem fundamento na natureza e quantidades relativas de gás, produzidas pela decomposição do óleo e/ou celulose sob diferentes condições de defeito⁽²⁶⁾.

Os gases mais significativos produzidos pela decomposição do óleo são: hidrogênio, metano, etano, etileno e acetileno. Acompanhando a evolução dos gases dissolvidos no óleo mineral isolante gerados, através da técnica de cromatografia gasosa, e estabelecendo as relações dos gases de acordo com critérios pré-estabelecidos em normas nacionais e internacionais vigentes, é possível identificar a falha incipiente que está se desenvolvendo, bem como a sua gravidade antes que danos maiores possam ocorrer no equipamento.

3.1.6 Degradação térmica do Nomex[®]

As reações de degradação térmica do poli (1,3-fenileno isoftalamida) ou Nomex[®] tem sido investigada na faixa de temperatura de 300 - 700 °C por pirólise, cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Os produtos de decomposição iniciais do Nomex[®] aparecem abaixo de 400 °C, são o dióxido de carbono e a água. A 400 °C, são detectados o ácido benzóico e 1,3 fenilenodiamina. A benzonitrila, anilina, benzanilina, N-(3-aminofenil) benzamida, bem como, monóxido de carbono e benzeno são produzidos na faixa de temperatura de 430 - 450 °C. A formação destes produtos aumenta rapidamente na faixa de 450 - 550 °C. A isoftalonitrila é observada a 475 °C e o ácido cianídrico é detectado acima de 550 °C, assim como outros produtos secundários, tais como, tolueno, 3-tolunitrila, bifenil, 3-aminobifenil e 3-cianobifenil, conforme Tabela 2^(27,28).

Tabela 2 – Temperaturas de detecção dos produtos da pirólise do Nomex[®]⁽²⁷⁾.

TEMPERATURA (°C)	PRODUTOS
300-400	CO ₂ , H ₂ O
400	Ácido benzóico, 1,3-fenilenodiamina
430	Benzonitrila, anilina, benzanilina, N-(3-aminofenil)benzamida
450	H ₂ , CO, benzeno
475-500	Isoftalonitrila
550-650	Tolueno, 3-tolunitrila, bifenil, 3-aminobifenil, 3-cianobifenil, CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , CH ₃ CN, HCN

CAPÍTULO 4

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Nomex[®] comercial tipo 410 e 994, fornecido pela DuPont, ambos constituídos de polímero poliamida aromático e utilizados como materiais isolantes em equipamentos elétricos de alta e extra alta tensão. O Nomex[®] 410 apresenta a forma de papel com espessura de 0,13 mm, densidade igual a 0,87 g/cm³ e resistência a tração de 137 N/cm no sentido das fibras. O Nomex[®] 994 apresenta-se na forma prensada ("*pressboard*") com espessura de 4,0 mm e densidade igual a 1,14 g/cm³.

Papel Kraft comercial cedido pela Weg Transformadores.

Óleo mineral isolante naftênico fornecido pela Petrobrás, tipo Av-58.

Anilina p.a. fornecida pela Merck.

A anilina foi destilada antes do uso e os demais materiais citados acima foram utilizados nos experimentos sem purificação ou tratamento prévio.

4.2 Métodos

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A utilização desta técnica permitiu a análise da superfície do papel comercial Nomex[®] sem prévio tratamento. As amostras foram recobertas com ouro em um metalizador Diode Sputtering – D2 e utilizado um microscópio Phillips modelo XL 30 com fonte de elétrons de filamento de tungstênio e microsonda com análise de energia dispersiva acoplada (EDS).

4.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste no acompanhamento da perda de massa de uma determinada amostra em função da temperatura. Curvas de TGA foram obtidas em um equipamento Shimadzu TGA-50, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e utilizando nitrogênio como gás arraste. Os experimentos foram feitos a partir da temperatura ambiente até 900°C .

4.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Na análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), um feixe de luz, com comprimento de onda de $2,5 - 15\text{ }\mu\text{m}$, incide sobre a amostra. Esta energia é absorvida e convertida à energia vibracional das moléculas que compõe as amostras. Como essas absorções ocorrem em comprimentos de onda específicos na região de infravermelho, dependentes da massa específica dos átomos, das forças das ligações que os unem e da geometria e estrutura da molécula, as possíveis vibrações podem ser avaliadas, caracterizando os grupos funcionais das unidades monoméricas⁽²⁹⁾.

Para a obtenção dos espectros de infravermelho do papel Nomex[®], as amostras foram analisadas por refletância da superfície e da parte esfoliada, utilizando-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer PC-16 com resolução de 4 cm^{-1} . As análises serviram para caracterização do material em estudo.

Os produtos gasosos de degradação térmica do papel Nomex[®] obtidos num forno tubular, conforme ilustrado na Figura 7, sob fluxo contínuo de nitrogênio (50 mL min^{-1}) foram transferidos para uma célula com janelas de KBr e os espectros de infravermelho registrados em função da temperatura do forno. As amostras de papel Nomex[®] foram aquecidas com taxa controlada de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, utilizando nitrogênio como gás de arraste.

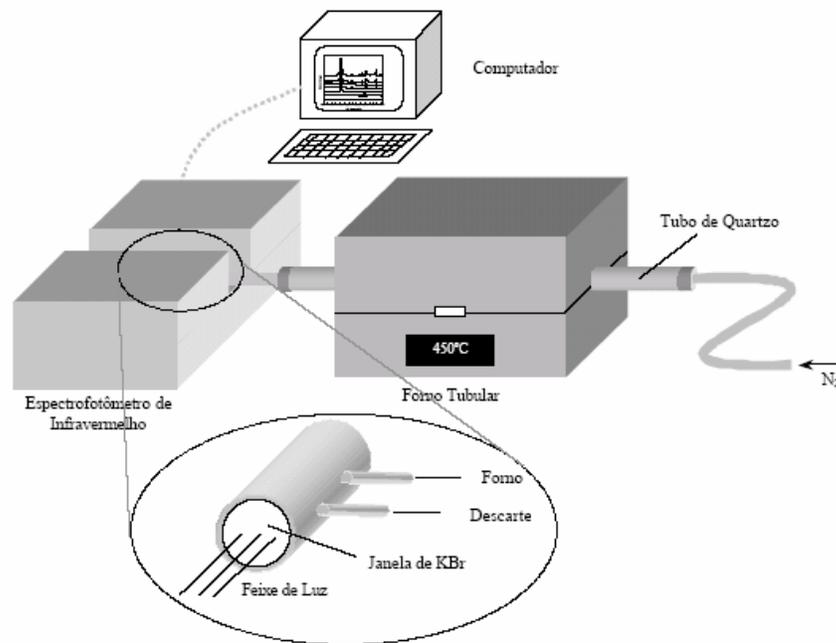


Figura 7 - Esquema ilustrativo do equipamento utilizado na decomposição do papel Nomex[®] e caracterização dos produtos gasosos resultantes.

4.2.4 Cromatografia gasosa

As amostras do papel Nomex[®] foram mantidas em forno tubular e os produtos gasosos provenientes da sua decomposição térmica borbulharam em óleo mineral isolante novo, previamente tratado sob vácuo, conforme indicado no esquema da Figura 8. As amostras foram aquecidas até 700°C, utilizando argônio como gás de arraste.

Os gases dissolvidos em óleo isolante provenientes da degradação térmica do Nomex[®], foram previamente extraídos para análise utilizando a técnica de cromatografia gasosa. O método para extração dos gases consiste em manter o óleo em equilíbrio sob vácuo em uma câmara de extração de volume conhecido, conforme procedimento descrito na norma técnica ABNT - NBR 7070⁽³⁰⁾. A análise dos gases foi realizada em um cromatógrafo gasoso, Finnigan 901, equipado com colunas porapak e peneira molecular e detectores FID e DCT, utilizando o argônio como gás de arraste.

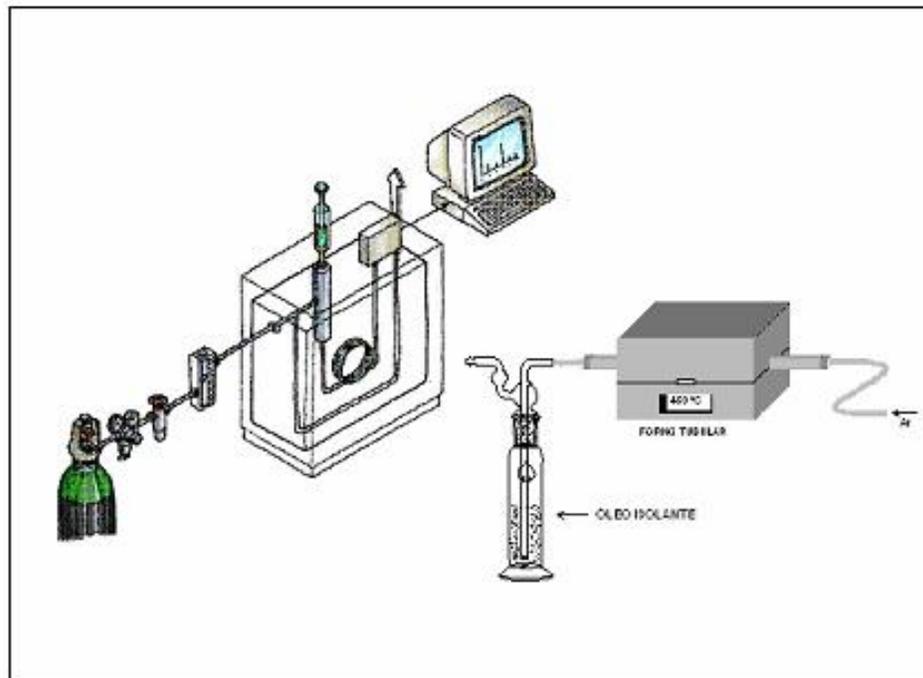


Figura 8 - Esquema ilustrativo do método utilizado na obtenção e análise dos produtos gasosos.

4.2.5 Envelhecimento acelerado em óleo isolante

Amostras de papel Kraft e Nomex[®] comercial tipo 410 foram submetidas ao envelhecimento acelerado em óleo mineral isolante. O tratamento consiste em colocar em um béquer as amostras imersas em óleo, o qual permanece em estufa a temperatura de 100 °C durante 164 horas.

As amostras foram utilizadas nos ensaios de adsorção/desorção com nitrogênio e nanoindentação.

4.2.6 Isotermas de adsorção e desorção

As isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio, a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, das amostras foram obtidas em um equipamento Quantochrome Autosorb. Tendo como base estas isotermas de adsorção/desorção, foram determinados o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de poros (PSD), bem como, a área superficial. O volume total dos poros é derivado da quantidade adsorvida de vapor a uma pressão relativa próxima da unidade, assumindo que os poros estão preenchidos com adsorvato líquido.

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para a determinação da distribuição de tamanho de poros, sendo utilizado neste trabalho o método proposto por Barrett e colaboradores⁽³¹⁾ (conhecido como método BJH) por se adequar melhor à faixa de tamanho de poros encontrados.

O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi utilizado para determinar a área superficial.

4.2.7 Nanoindentação

As medidas de nanoindentação foram realizadas no Laboratório de Propriedades Mecânicas da Universidade Federal do Paraná, através de um Nano Indenter II, da NanoInstruments. Este equipamento é constituído de uma ponta de diamante piramidal de três faces opostas (tipo Berkovich) com capacidade de realizar indentações com cargas de 1 mg a 40 g.

A técnica de indentação consiste na medida de dureza de sólidos, onde uma ponta de diamante ou metal endurecido (indentador), com diferentes formas, penetra o material com cargas e tempos de contacto variáveis⁽³²⁾. A dureza (H) é calculada a partir da razão da carga (força) aplicada pela área de contacto projetada no indentador, conforme ilustrado na Figura 9.

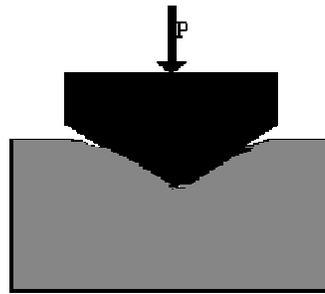


Figura 9 – Representação esquemática de uma indentação com uma ponta piramidal.

Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa de aumento pré-determinado até atingir um valor máximo, denotado por $P_{m\acute{a}x}$. Em seguida a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Em uma última etapa, a carga é retirada e o indentador removido da amostra⁽³³⁾. Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga (P).

Quando a carga é removida do indentador, o material tende a retornar à sua forma original. Todavia, muitas vezes ele é impedido de fazê-lo devido a deformações plásticas sofridas durante o processo de carga. Entretanto, devido à relaxação das tensões elásticas no material, pode ocorrer um certo grau de recuperação. A análise desta recuperação elástica após a retirada da carga fornece uma estimativa do módulo de elasticidade da amostra.

A partir dos valores de penetração em função da carga aplicada pode-se avaliar o grau de rugosidade da superfície. Para tanto, as seguintes considerações se fazem necessárias:

i) seja uma superfície que apresente um plano rugoso, conforme ilustrado na Figura 10 a, onde diferentes valores de penetração podem ser obtidos para uma mesma carga aplicada, com o indentador atuando em pontos distintos ao longo do plano. O valor correspondente a penetração pode ser nulo ou máximo, dependendo da relação da forma do indentador com a rugosidade, conforme esquema ilustrativo

da Figura 10 a, para as penetrações denotadas por m, p e n, os quais denotam penetração máxima, parcial e nula, respectivamente. O valor médio da penetração de um número grande de indentações será “d” (Figura 10 b).

ii) seja uma superfície que apresente um plano perfeitamente liso, conforme ilustrado na Figura 10 b, a penetração será sempre a mesma para uma determinada carga, em diferentes indentações, com desvio nulo.

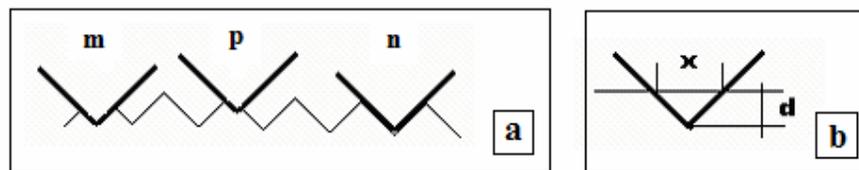


Figura 10 – Esquema da penetração em relação ao indentador e tipo de superfície:
(a) Rugosa e (b) Lisa.

Se a rugosidade de pico (R_p) for igual à penetração “d”, esta poderá variar de zero ao valor de “2d”, passando por valores intermediários. A média será sempre “d”, para um grande número de indentações e máximo desvio de \pm “d”. Cargas menores com menores penetrações, tendem a reproduzir as situações apresentadas na Figura 10 a. Cargas maiores, com maiores penetrações, produzirão desvios menores do que \pm “d”, pois a área da indentação abrangerá mais de um pico da rugosidade, não se verificando as condições anteriores. Os desvios tornam-se percentualmente menores até o caso extremo do plano perfeitamente liso. Logo, quando o desvio nas medidas das penetrações torna-se igual às medidas das próprias penetrações, infere-se que o valor da rugosidade de pico (R_p) é igual ao valor da penetração “d”. Isso é válido para teste modelo, onde se considera um indentador e uma superfície ideal, porém como esses experimentos são eminentemente estatísticos, é possível aplicá-lo em situações semelhantes, como a de um indentador piramidal sobre uma superfície qualquer.

4.2.8 Simulação de descargas elétricas

Uma placa de 18g do Nomex[®] tipo 994, com dimensões de 6,7x5,4x0,4 cm e área superficial de 36,2 cm², foi colocada entre os eletrodos de um instrumento para teste de rigidez dielétrica, marca Kato Electric, modelo KPT-6MAT, e imersa em 200 mL de óleo mineral isolante novo, conforme ilustração da Figura 11. Este material foi submetido ao aumento de tensão gradativa até o rompimento do arco elétrico, simulando a elevação de temperatura que os materiais isolantes são submetidos durante as falhas elétricas em transformadores.

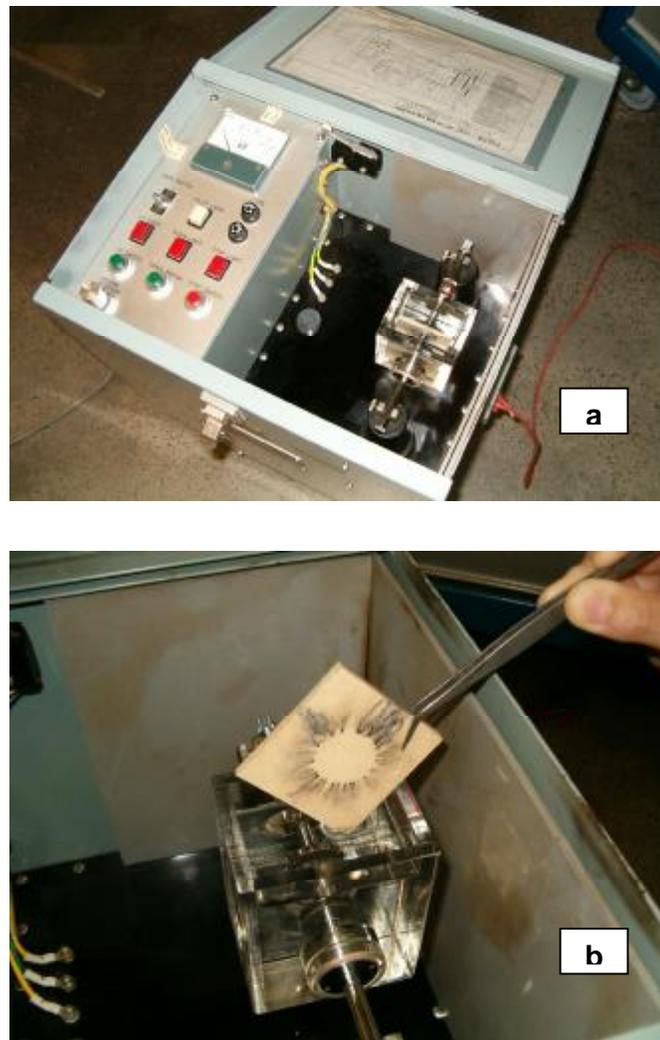


Figura 11 – (a) Dispositivo utilizado para simulação de descargas elétricas de alta energia e (b) amostra de Nomex[®] após aplicação de descarga.

4.2.9 Microextração em fase sólida (SPME) e Cromatografia gasosa

Para a extração dos compostos polares do óleo, foram retirados 40 mL de óleo e misturados com 40 mL de água destilada em um funil de separação. As duas fases permaneceram em contacto durante cinco dias, sem agitação. A extração da anilina da fase aquosa foi realizada através da técnica de microextração em fase sólida (SPME) e a identificação por cromatografia gasosa.

A microextração em fase sólida (SPME) tem sido utilizada como uma alternativa para a preparação de amostras, permitindo a extração e pré-concentração do analito. Neste experimento foi utilizada uma fibra comercial de poli(acrilato) 85 μm , Sulpeco (Bellefonte, pA, EUA). O pH da amostra foi ajustado para 9,3, com o objetivo de aumentar a eficiência da extração da anilina pela fibra⁽³⁴⁾, e 10 mL foram submetidos ao procedimento de extração por 30 minutos. Após este tempo a fibra foi imediatamente retirada da amostra e introduzida no injetor do cromatógrafo gasoso Shimadzu 14B para a determinação do teor de anilina. A coluna cromatográfica DB-20 e o detector FID foram utilizados para análise. A Figura 12 mostra o desenho esquemático da extração do analito através da técnica SPME.

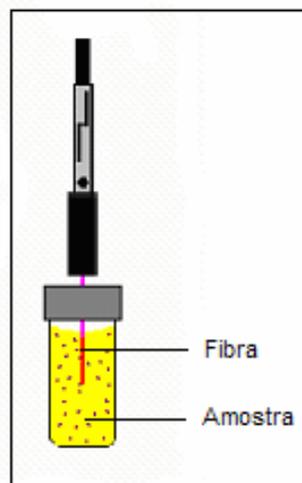


Figura 12 – Desenho esquemático da extração do analito através da técnica SPME.

CAPÍTULO 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do material

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de infravermelho do Nomex[®] comercial apresenta as bandas características da poliamida aromática, conforme pode ser observado na Figura 13. Na região de 3300 cm^{-1} mostra o estiramento do grupo N-H, na região de 2950 cm^{-1} a banda de estiramento e deformação da ligação entre os átomos de carbono e hidrogênio (C-H) de compostos insaturados, na região de 1660 cm^{-1} banda de absorção correspondente ao estiramento do grupo carbonila (C=O), característica de amidas secundárias e usualmente denotada de banda da amida I. Outra banda relevante foi observada na região de 1545 cm^{-1} e atribuída a interação entre a deformação da ligação do grupo N-H e o estiramento do grupo C-N-H, também conhecido como banda da amida II. A banda de absorção na região de 1325 cm^{-1} representa o estiramento do grupo C-N aromático.

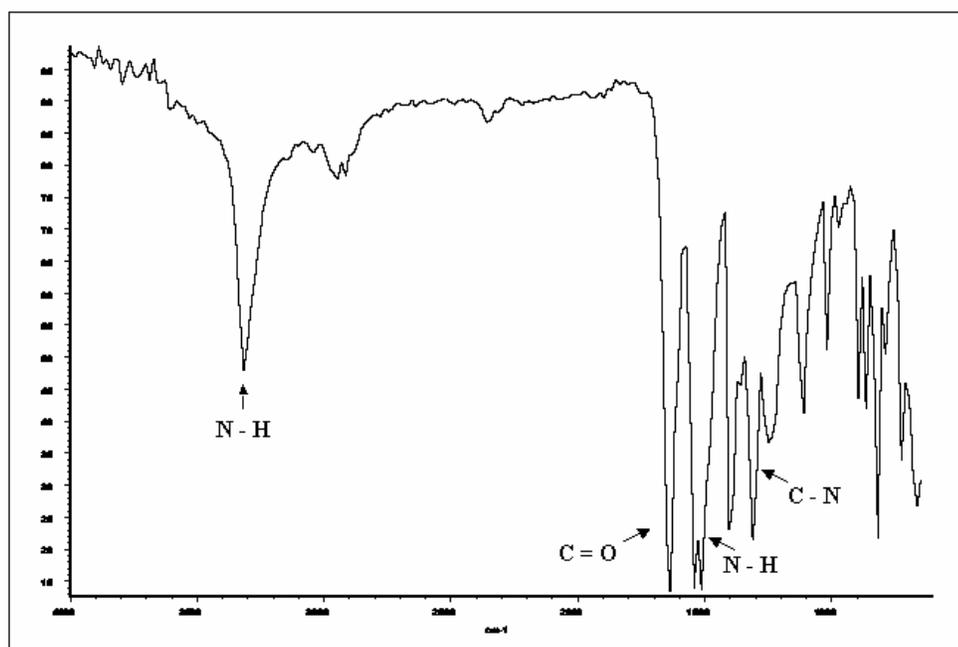


Figura 13 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para o Nomex[®] comercial.

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias apresentadas na Figura 14(a) e (b) mostram a superfície do papel comercial Nomex[®] com diferentes ampliações e sem tratamento prévio. Pode ser observada uma fase densa intercalada por fibras com dimensões da mesma ordem de grandeza e em várias direções, as quais visam aumentar a resistência mecânica do material.

O papel comercial Nomex[®] pode ser esfoliado resultando em duas folhas cuja a característica da superfície interna é análoga à superfície externa, conforme apresentado na Figura 14(c) e (d). Através da micrografia com maior ampliação foi possível observar regiões sem interações com a fase densa do mesmo material e determinar a espessura das fibras como da ordem de 0,02 mm.

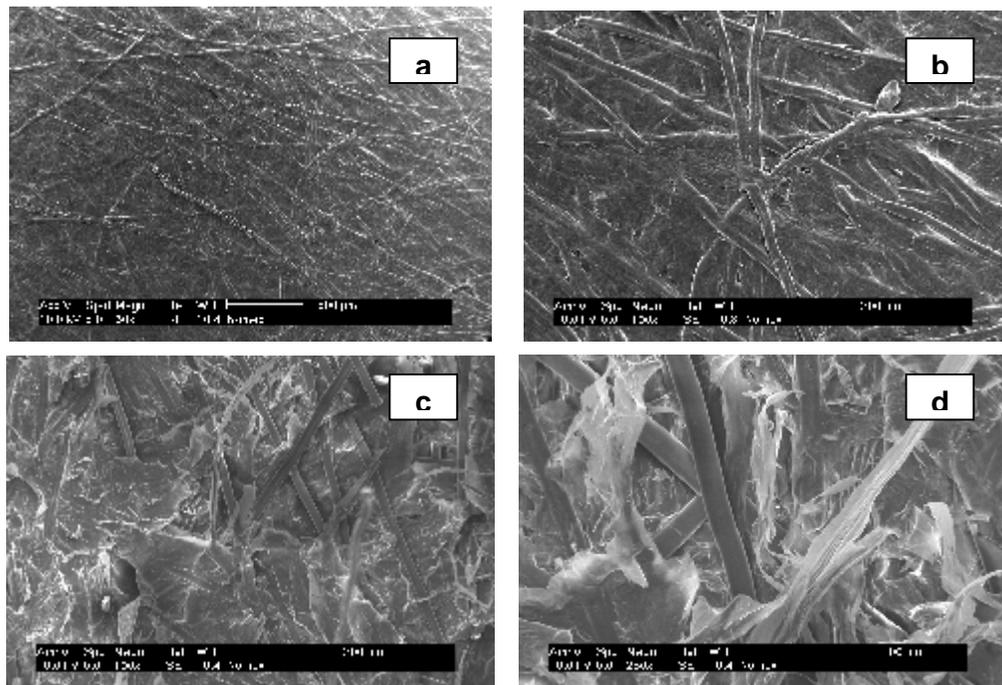


Figura 14 – Micrografias do papel Nomex[®]: (a) superfície com aumento de 30 vezes, (b) com aumento de 100 vezes, (c) superfície obtida por esfoliação do filme comercial com aumento de 100 vezes e (d) com aumento de 250 vezes.

Os espectros por energia dispersiva (EDS) apresentados na Figura 15 mostra os picos característicos dos átomos de carbono e oxigênio. Devido as radiações com energia baixa a separação dos picos foi insuficiente para a definição do pico do átomo de nitrogênio no espectro de EDS. Entretanto, observa-se que os espectros apresentados na Figura 15a e 15b são idênticos, indicando que ambas as fases são formadas pelo mesmo polímero e apresentam esta estrutura devido ao processo de fabricação.

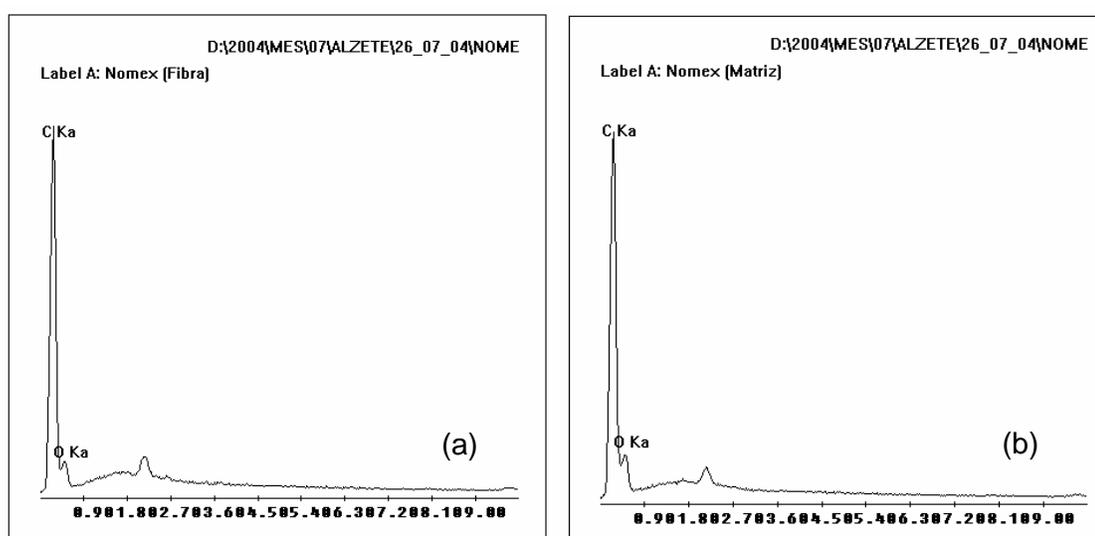


Figura 15 – Microanálise de EDS do papel Nomex[®]: (a) Fibra e (b) Fase densa.

5.2 Avaliação das características e degradação térmica

5.2.1 Análise termogravimétrica

A curva de análise termogravimétrica (TGA) apresentada na Figura 16 para o papel Nomex[®] comercial, sem tratamento prévio, mostra uma perda de massa na faixa de temperatura entre 90 e 110 °C da ordem de 6 %, correspondente a umidade. Acima desta temperatura até 300 °C apresenta estabilidade térmica. A temperaturas superiores a 300 °C inicia o processo de decomposição com eliminação de matéria volátil, e a tendência da curva mostra que mesmo a

temperaturas superiores a 900°C ainda restam aproximadamente 50 % de resíduo sólido resultante da pirólise do papel Nomex[®]. Na Figura 16b é apresentada a curva da derivada primeira (DTG) relacionada à curva de perda de massa. Os dois picos na região de temperatura compreendida entre 400 e 650 °C sugerem a existência de diferentes mecanismos de decomposição em função da temperatura com a formação de compostos gasosos e voláteis.

Comportamento similar foi observado por Villar-Rodil e colaboradores⁽³⁵⁾ na análise termogravimétrica realizada no Nomex[®] comercial do tipo T450.

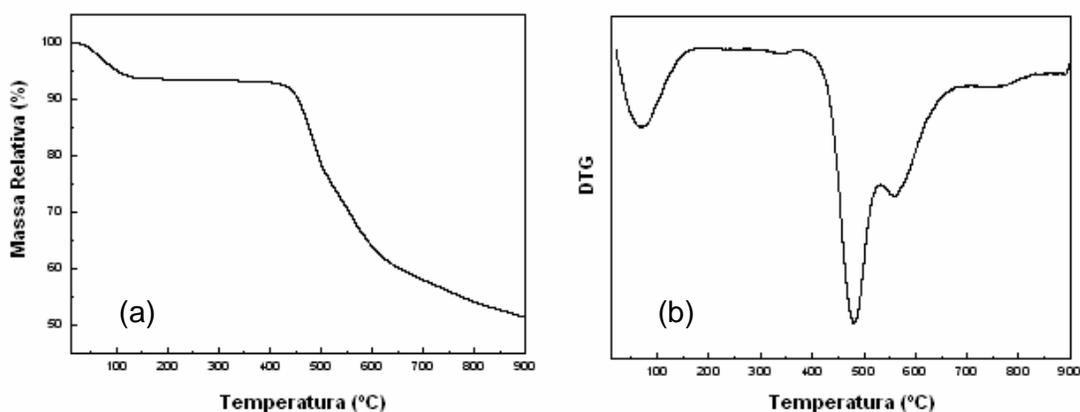


Figura 16 – (a) Curva de análise termogravimétrica (TGA) do papel Nomex[®] sem tratamento prévio e (b) respectiva derivada primeira (DTG).

5.2.2 Cromatografia gasosa

Os produtos gasosos da decomposição térmica do papel Nomex[®], dissolvidos em óleo mineral isolante novo, foram identificados e quantificados através da técnica de cromatografia gasosa, onde o cromatograma obtido é mostrado na Figura 17. Utilizando como referência uma mistura contendo nove gases produzida pela White Martins, foi possível detectar a presença de metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e etano. Os gases hidrogênio, etileno e acetileno não foram detectados

na amostra de óleo isolante analisada. A presença do oxigênio e do nitrogênio é atribuída a contaminação do ar ambiente.

Podemos observar no cromatograma mostrado na Figura 17, o aparecimento de picos cromatográficos que não foram identificados devido a falta de padrões gasosos adequados. Por este motivo, o acompanhamento dos produtos gasosos de decomposição térmica do papel Nomex[®] foi também realizado utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.

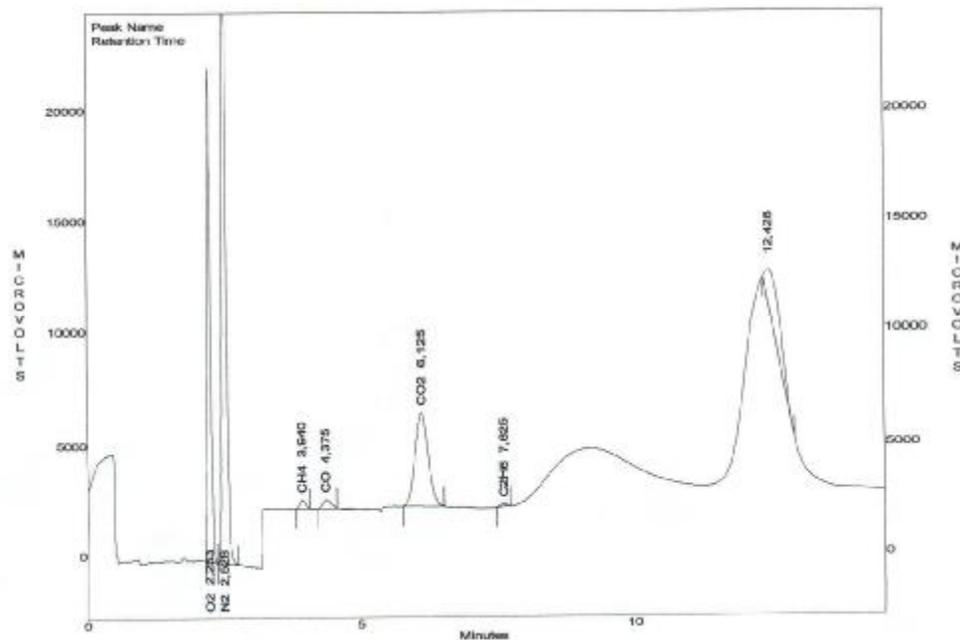


Figura 17 – Cromatograma obtido na análise dos gases dissolvidos no óleo isolante.

Tabela 3 – Concentração em ppm dos gases identificados.

GÁS	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Oxigênio	2,25	5146
Nitrogênio	2,53	12836
Metano	3,94	4
Monóxido de carbono	4,38	5
Dióxido de carbono	6,13	113
Etano	7,63	1

5.2.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise dos produtos gasosos e voláteis da decomposição térmica do papel Nomex[®] foi acompanhada através dos espectros de infravermelho a diferentes temperaturas. O espectro obtido a temperatura de 200 °C, Figura 18(a), mostra somente bandas de baixa intensidade, atribuídas a umidade e dióxido de carbono, presentes em pequena quantidade na linha de arraste do sistema de análise, em concordância com os resultados da análise termogravimétrica discutida anteriormente. O espectro obtido a temperatura de 400 °C, Figura 18(b), apresenta na região de 2960 cm⁻¹ estiramento do grupo C-H alifático, na região de 2375-2250 cm⁻¹ banda de absorção atribuída ao dióxido de carbono, na região de 2240 cm⁻¹ o aparecimento de deformação axial do grupo C≡N, a 1650 cm⁻¹ forte banda de absorção correspondente ao estiramento do grupo carbonila (C=O), na região de 1610 cm⁻¹ estiramento do grupo C=C do anel aromático, a 1325 cm⁻¹ estiramento do grupo C-N aromático e na região de 720 cm⁻¹ deformação fora do plano do grupo N-H.

A Figura 18(c) mostra o aumento da banda de absorção na região de 2240 cm^{-1} , atribuída a deformação axial de $\text{C}\equiv\text{N}$, que está relacionada com a presença de benzonitrila, isoftalonitrila e $\text{HCN}^{(27)}$. As bandas de absorção nas regiões de 3497-3077 cm^{-1} , 1650-1560 cm^{-1} e 900-650 cm^{-1} , caracterizam a deformação axial e flexão do grupo N-H de amins e amidas primárias e a banda de absorção na região de 3008 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C-H aromático.

A presença de vapores de água e gás carbônico começam a aparecer a partir de 300 °C, devido a decomposição do polímero constituinte do papel Nomex[®]. A quantidade de gás carbônico formada mostrou um máximo na temperatura de 500 °C e posterior redução com o aumento da temperatura, conforme indicado na banda de absorção na região de 2375-2250 cm^{-1} da Figura 19.

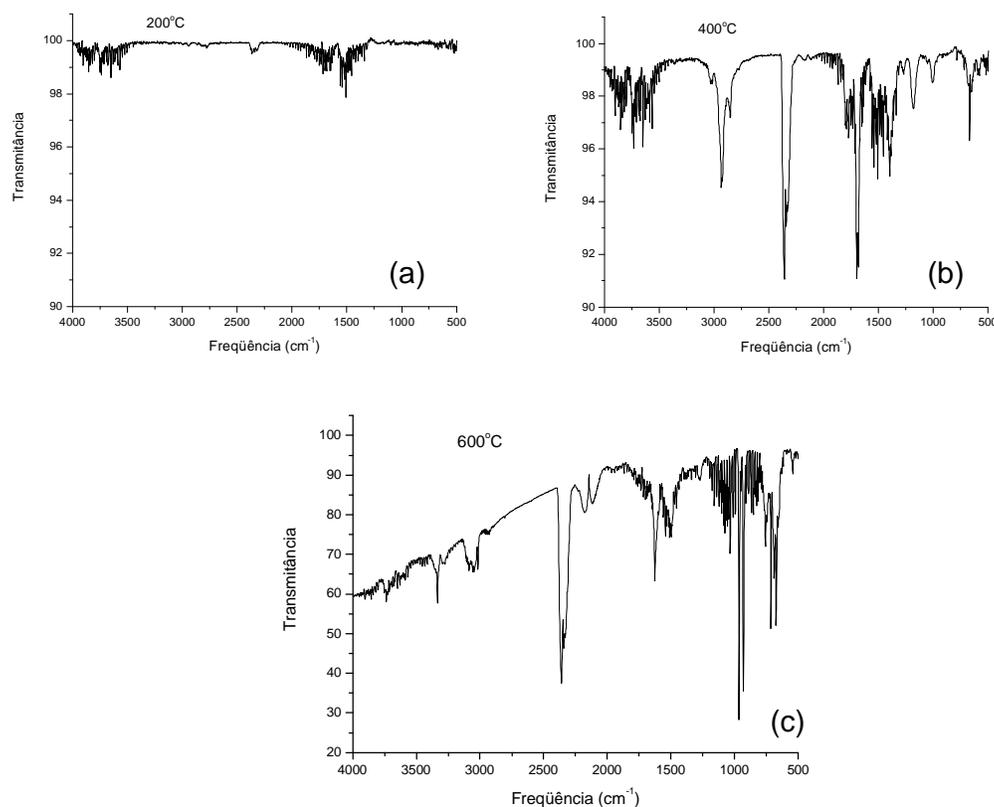


Figura 18 – (a) Espectro de infravermelho dos produtos de decomposição térmica a 200 °C, (b) a 400 °C e (c) a 600 °C.

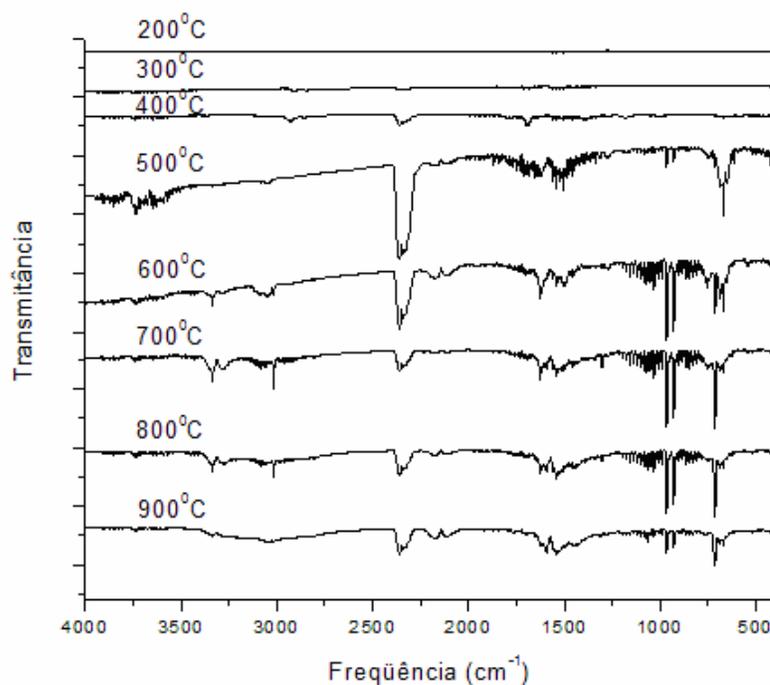


Figura 19 – Espectros de infravermelho (IR) dos produtos de decomposição térmica do papel Nomex[®] a diferentes temperaturas.

5.2.4 Microextração em fase sólida (SPME)

A técnica de microextração em fase sólida (SPME) foi utilizada para determinar a presença de anilina no óleo, uma vez que é bastante sensível e permite determinar quantidades da ordem de partes por milhão de um determinado componente em meio líquido.

Considerando que o óleo mineral isolante é constituído de hidrocarbonetos de diferentes massas molares, a anilina foi transferida do óleo para o meio aquoso por difusão.

Sendo a anilina um produto da decomposição do papel Nomex[®], com características de temperatura de ebulição igual a 185 °C, solúvel em água (3,5 g em 100 mL, a 25 °C) e em diversos solventes orgânicos⁽³⁶⁾, sua identificação no óleo seria uma indicação de decomposição do papel isolante no transformador.

Para obtenção da curva de calibração da anilina em meio aquoso, nas condições cromatográficas descritas na parte experimental, foram relacionadas as áreas do pico obtidas a diferentes concentrações de anilina. Os coeficientes linear e angular calculados são iguais a 5358 e 9283,3, respectivamente, com coeficiente de correlação igual a 0,9927, conforme mostrado na Figura 20.

Foram preparadas soluções de anilina em água nas concentrações de 0,5, 1,25 e 5,0 ppm para a construção da curva de calibração, onde os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Concentração versus área do pico

Concentração (ppm)	Área do pico
0,5	1012
1,25	4172
5,0	41404

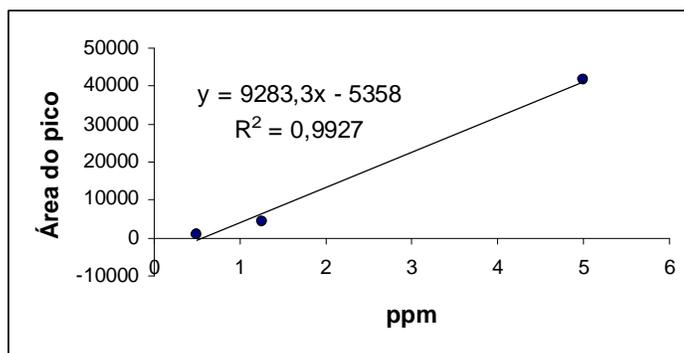


Figura 20 – Área do pico do cromatograma em função da concentração de anilina em meio aquoso.

A concentração de anilina encontrada na amostra de água, mantida em contacto com o óleo isolante utilizado no experimento descrito no item 4.2.9, a partir da área do pico correspondente, é de 0,68 ppm, Figura 21. O limite de detecção para a metodologia utilizada é de 0,012 ppm.

Considerando que a anilina presente na fase aquosa e no óleo estavam em equilíbrio, e utilizando o logaritmo do coeficiente de partição da anilina em água/octanol como igual a 0,90⁽³⁷⁾, obtemos a concentração de anilina no óleo correspondente a 5,4 ppm. Caso o equilíbrio não tenha sido alcançado, a concentração de anilina no óleo pode ser ainda maior, comprovando a viabilidade da detecção da anilina no óleo através desta metodologia.

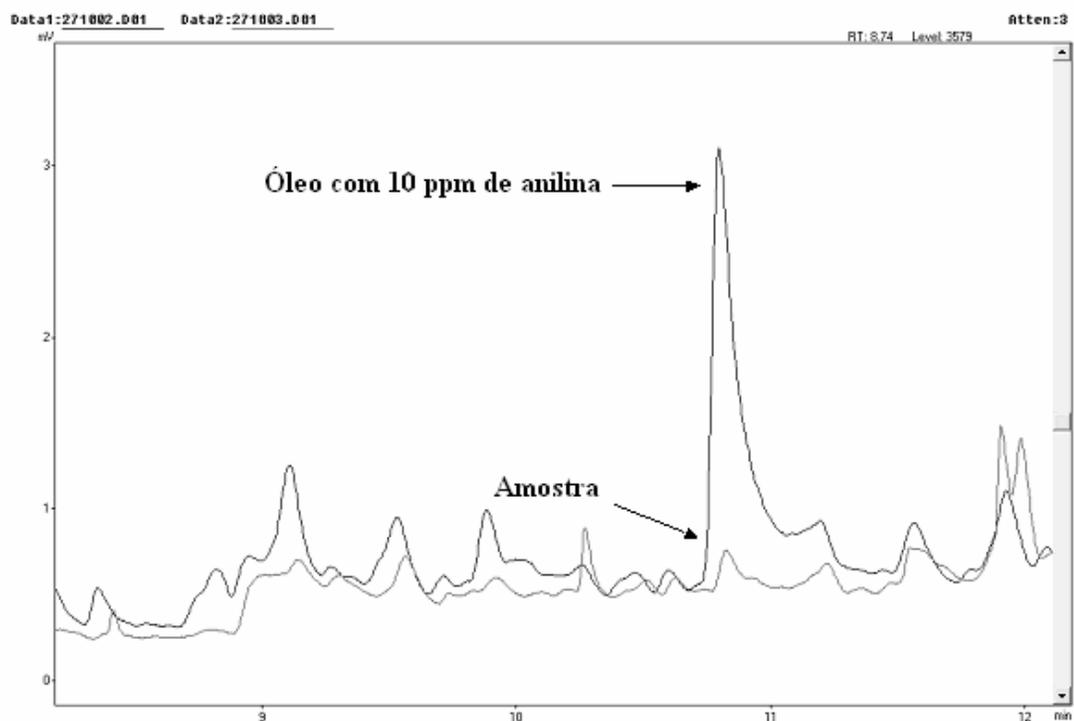


Figura 21 – Cromatograma obtido na determinação de anilina.

No experimento para simulação de descargas elétricas no material isolante, a placa de Nomex[®] continha 18,0 g e foi submersa em 200 mL de óleo isolante, resultando na relação massa do Nomex[®]/massa de óleo na ordem de 1:10. Nos transformadores de potência se estima que esta relação é na ordem de 1:20. Considerando o limite de detecção do método tem-se que a degradação térmica localizada do papel isolante Nomex[®] no transformador pode ser evidenciada pela presença de anilina em amostras do óleo.

Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade da utilização da técnica de microextração em fase sólida (SPME) para determinar presença de anilina, em óleo mineral isolante, proveniente da decomposição térmica do Nomex[®]. É importante salientar que este produto de decomposição formar-se-á a temperaturas superiores a 400 °C, e nesta temperatura poderá ocorrer simultaneamente a formação de gases devido a decomposição do óleo isolante. Estes gases podem ser determinados através da técnica de cromatografia gasosa, conforme discutido anteriormente. Entretanto, a identificação da presença da anilina no óleo indicará que também ocorreu a degradação do papel Nomex[®].

5.2.5 Isotermas de adsorção e desorção

A Figura 22 apresenta as isotermas de adsorção/desorção de nitrogênio sobre o papel Nomex[®] sem tratamento prévio e mantido imerso em óleo durante 164 h a 100 °C. Segundo a classificação de tipos de isotermas, BDDT – Brunauer, Deming, Deming, Teller⁽³⁸⁾, a isoterma de adsorção do papel Nomex[®] sem tratamento prévio apresenta característica obtida em materiais não porosos e a amostra tratada em óleo apresenta característica do tipo V com histerese entre a isoterma de adsorção e desorção, indicando a presença de mesoporos, isto é, poros com diâmetros compreendidos na faixa de 20 - 500 Å^(38, 39). O volume de nitrogênio adsorvido à superfície da amostra para um mesmo valor de pressão relativa [P/P₀], é menor para o papel Nomex[®] sem tratamento prévio, sendo a diferença diretamente proporcional a pressão relativa. Esta observação é concordante com os resultados obtidos da área superficial BET, onde se obteve um aumento de 16,15 m².g⁻¹ para 117,17 m².g⁻¹ em amostras do papel Nomex[®] antes e após o tratamento em óleo, respectivamente.

Villar-Rodil e colaboradores^(40, 41) também observaram o acréscimo no valor da área superficial BET do Nomex[®], após tratamento envolvendo aumento de temperatura.

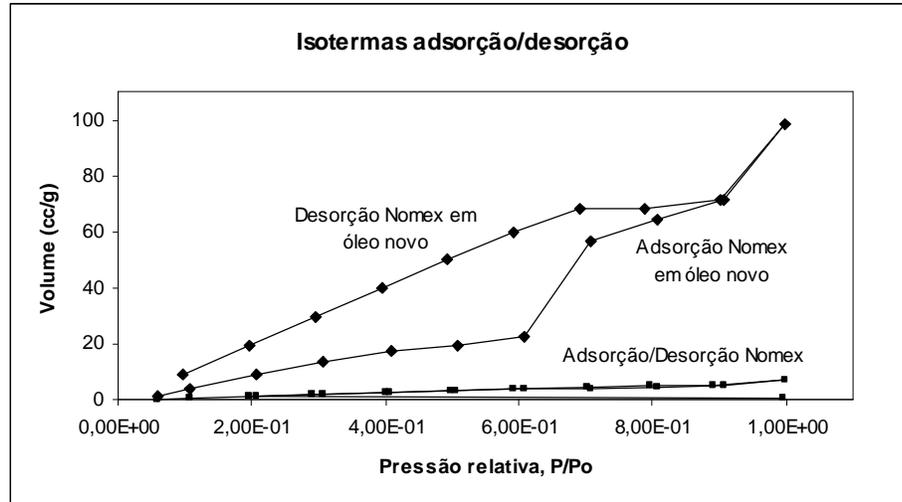


Figura 22 – Curvas de isothermas de adsorção/desorção do papel Nomex[®] sem tratamento prévio e mantido em óleo durante 164 h a 100°C.

A partir dos dados da curva de adsorção/desorção de nitrogênio e utilizando o tratamento proposto por Barrett, Joyner e Halenda (BJH)⁽³¹⁾ podemos estimar a relação entre a distribuição e o tamanho de poros. A Figura 23 apresenta a curva de distribuição de poros em função do diâmetro para amostras de papel Nomex[®] sem tratamento prévio e envelhecidas em óleo. A faixa de distribuição dos tamanhos dos poros da superfície das amostras não apresentou variação, mas um aumento do número de poros foi observado na amostra submetida ao tratamento em óleo. Estes dados corroboram com o aumento da área superficial desta amostra.

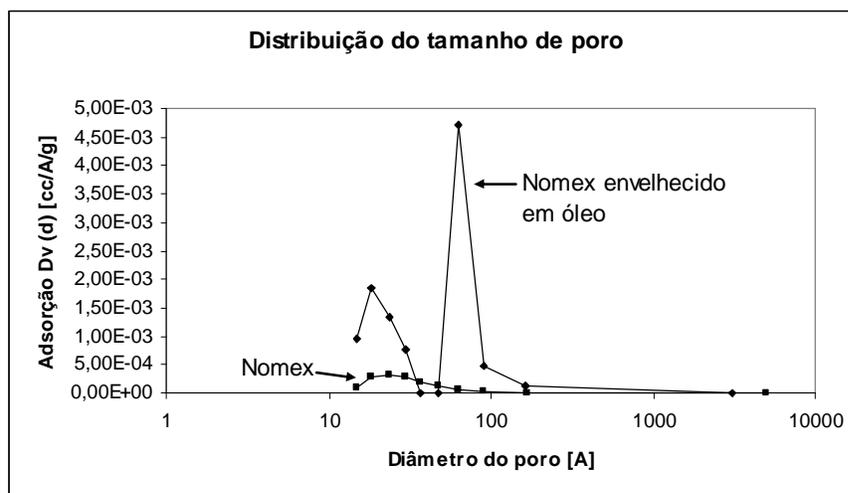


Figura 23 – Distribuição de poros em função do diâmetro determinados a partir da curva de adsorção para amostras de papel Nomex[®] sem tratamento prévio e mantidas em óleo durante 164 h a 100 °C.

5.2.6 Nanoindentação

A utilização da técnica de indentação em escala nano permite avaliar possíveis propriedades de superfície, tais como, dureza e módulo de elasticidade, bem como, a mudança de rugosidade da superfície. Para a mesma carga aplicada um maior valor da penetração foi observado para o papel Nomex[®] após tratamento em óleo em relação ao papel Nomex[®] sem tratamento prévio, conforme mostra a Figura 24. Comportamento análogo da penetração em função da carga aplicada foi observado para o papel Kraft sem tratamento prévio e após envelhecimento em óleo (Figura 25). Os valores de dureza e módulo de elasticidade, determinados para cargas específicas, estão relacionados nas Tabelas 5 e 6. As mudanças na penetração, dureza e módulo de elasticidade sugerem alterações na superfície da amostra após tratamento em óleo, com maior influência para o papel Nomex[®], quando submetido as mesmas condições de envelhecimento induzido.

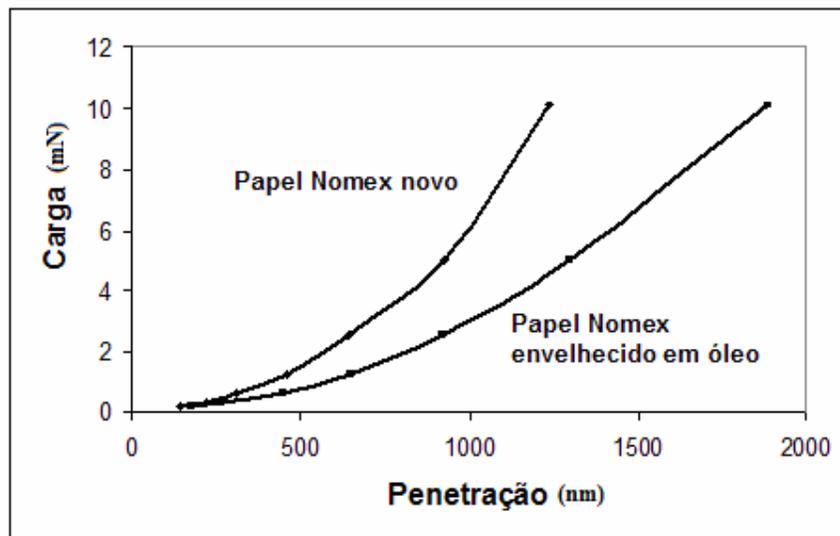


Figura 24 – Gráfico da penetração em função da carga aplicada em amostras de papel Nomex[®].

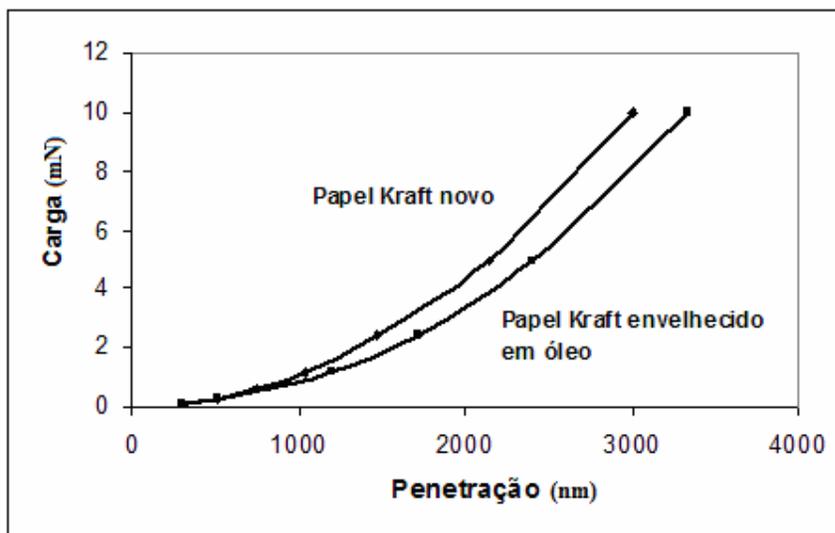


Figura 25 – Gráfico da penetração em função da carga aplicada em amostras de papel Kraft.

Tabela 5 – Valores de penetração, módulo de elasticidade e dureza para as amostras de papel Nomex[®].

Papel Nomex [®]						
Carga (mN)	Antes do tratamento			Após tratamento		
	Penetração (nm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)	Penetração (nm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
0,151	144,749 (58)	11,119 (4)	0,394(0,2)	174,959 (49)	7,251 (3)	0,270(0,1)
0,308	218,286 (72)	8,862 (3)	0,381(0,2)	266,734 (76)	6,110 (3)	0,255(0,1)
0,619	315,031 (90)	7,755 (3)	0,381(0,2)	448,790 (304)	5,249 (3)	0,250(0,1)
1,242	458,080(113)	6,716 (2)	0,365(0,1)	648,552 (446)	4,849 (2)	0,259(0,2)
2,503	643,152(153)	6,529 (2)	0,388(0,2)	918,110 (607)	4,569 (2)	0,269(0,2)
5,018	924,873(210)	5,944 (2)	0,388(0,2)	1296,19(770)	4,211 (2)	0,275(0,2)
10,05	1238,34(188)	5,933 (2)	0,419(0,2)	1885,30(1032)	3,857 (2)	0,270(0,2)

Os valores informados entre parênteses correspondem aos respectivos desvios padrões das medidas.

Tabela 6 – Valores de penetração, módulo de elasticidade e dureza para as amostras de papel Kraft.

Papel Kraft						
Carga (mN)	Antes do tratamento			Após tratamento		
	Penetração (nm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)	Penetração (nm)	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
0,143	314,371 (69)	7,500 (5)	0,066(0,02)	308,023 (30)	5,388 (2)	0,064(0,01)
0,291	512,183 (95)	3,908 (2)	0,053(0,02)	520,983 (85)	3,110 (1)	0,051(0,02)
0,596	746,171 (136)	2,907 (1)	0,053(0,02)	827,922 (261)	2,172 (1)	0,047(0,02)
1,216	1044,76 (199)	2,507 (1)	0,058(0,03)	1197,52 (420)	1,759 (1)	0,048(0,02)
2,457	1477,87 (330)	2,204 (1)	0,063(0,03)	1720,64 (586)	1,590 (1)	0,049(0,02)
4,971	2146,37 (598)	1,944 (1)	0,067(0,04)	2404,04 (807)	1,511 (1)	0,052(0,02)
10,01	3005,89 (787)	1,841 (1)	0,069(0,04)	3332,99 (1071)	1,410 (0,5)	0,055(0,02)

Conforme pode ser observado nas Tabelas 5 e 6, os valores de dureza para as diferentes cargas aplicadas são da mesma ordem de grandeza e apresentam elevado desvio padrão. Considerando-se uma superfície lisa, seria de esperar um valor idêntico de penetração para uma determinada carga aplicada, independentemente da posição analisada. Entretanto, para uma superfície rugosa os valores podem ter uma variação grande. Supondo-se que a rugosidade seja da ordem de grandeza do indentador, a penetração poderia ter uma variação de valores máximos equivalentes a “2d” ou nulos, em relação ao valor “d” para uma superfície lisa.

As Figuras 26 e 27 apresentam as curvas da penetração e do respectivo desvio padrão em função do inverso da carga aplicada para o papel Nomex[®] antes e após o envelhecimento em óleo. Conforme discutido na parte experimental, a partir do ponto em que a penetração apresenta o mesmo valor do desvio, tem-se como obter o valor estimado do pico de rugosidade da superfície analisada.

Denotando-se Rp como pico de rugosidade, tem-se os valores de Rp igual a 58 e 49 nm para o papel Nomex[®] sem tratamento prévio e após tratamento em óleo durante 164 h a 100 °C, respectivamente. Estes resultados indicam que após o tratamento do papel em óleo o valor do pico de rugosidade apresenta-se da mesma ordem de grandeza. A menor variação da diferença entre penetração e desvio com a

redução da carga aplicada para o papel Nomex[®] envelhecido deve-se a maior homogeneidade dos poros da superfície, o qual corrobora com os dados de distribuição de poros discutidos anteriormente.

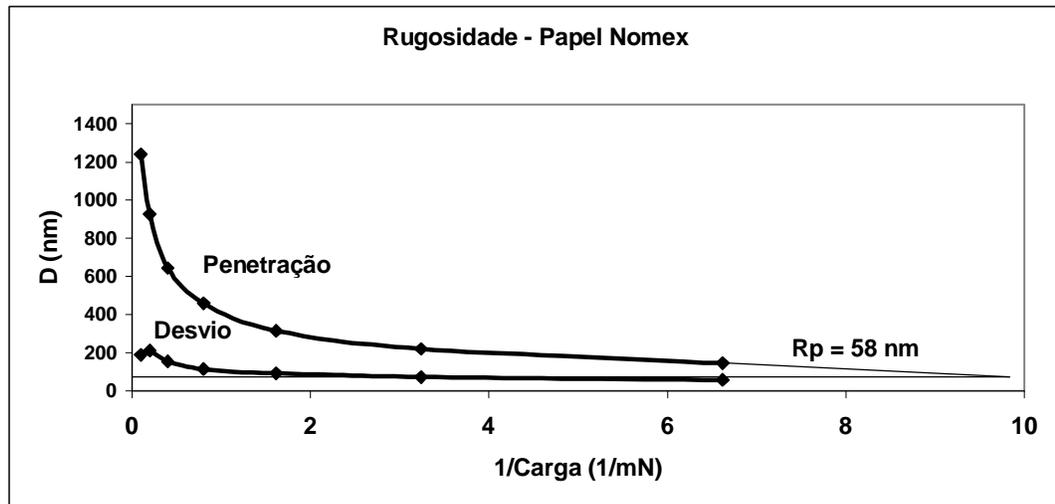


Figura 26 – Gráfico da penetração em função do inverso da carga aplicada para o papel Nomex[®] sem tratamento prévio.

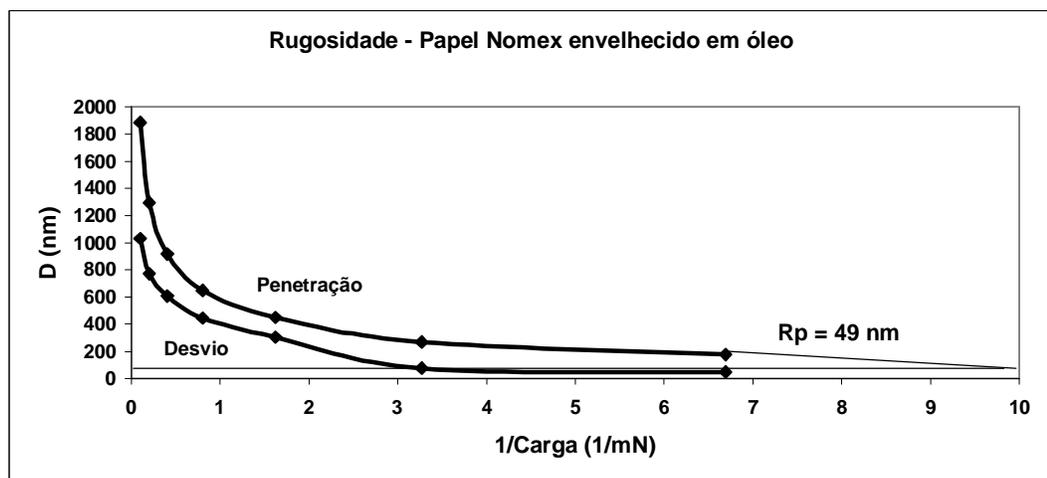


Figura 27 – Gráfico da penetração em função do inverso da carga aplicada para o papel Nomex[®] envelhecido em óleo durante 164 h a 100°C.

Comportamento análogo foi observado para o papel Kraft, tendo-se valores do pico de rugosidade igual a 29 e 70 nm para o papel Kraft sem tratamento prévio e após tratamento em óleo, nas mesmas condições utilizadas para o papel Nomex[®], respectivamente (Figuras 28 e 29). A maior diferença do valor de R_p no papel Kraft em relação ao papel Nomex[®], deve-se principalmente a composição e características do mesmo.

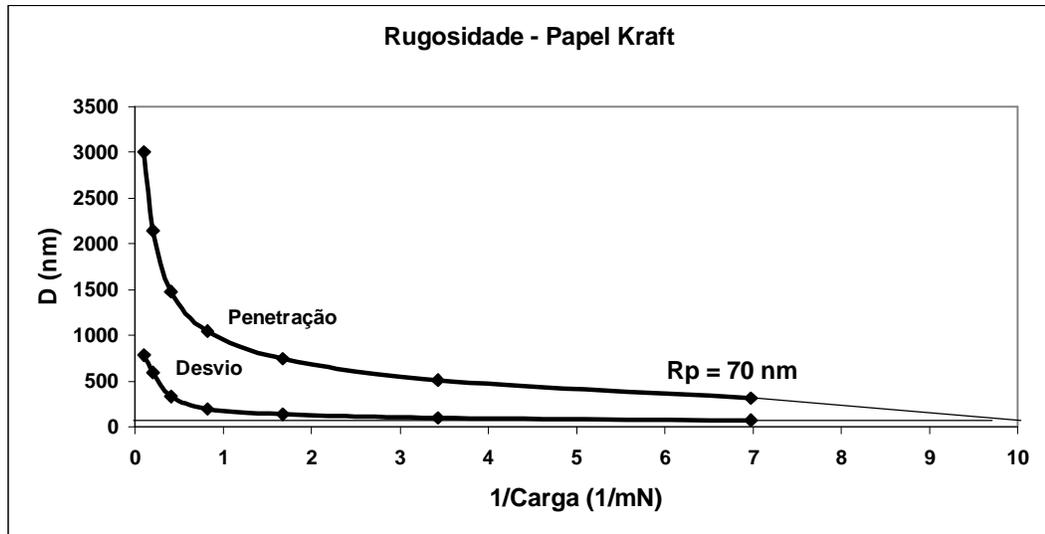


Figura 28 – Gráfico da penetração em função do inverso da carga aplicada para o papel Kraft sem tratamento prévio.

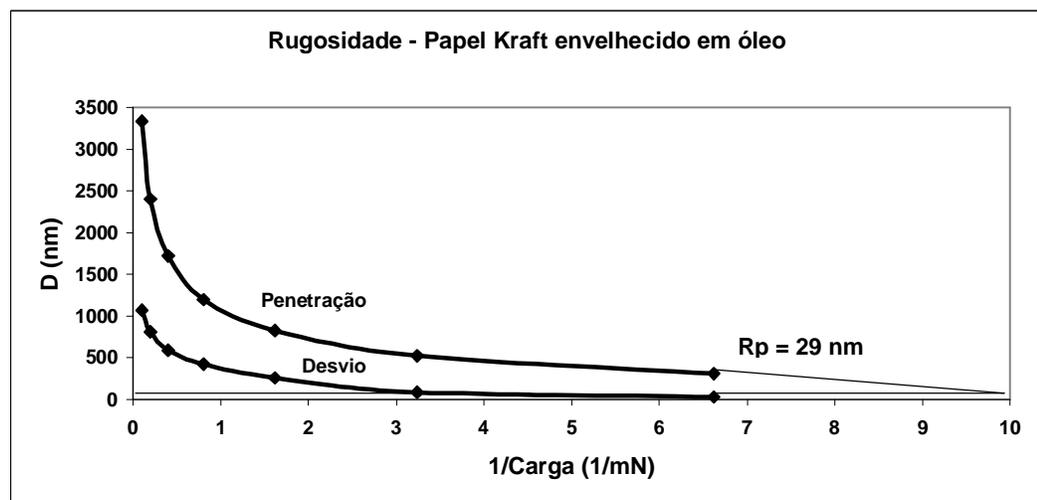


Figura 29 – Gráfico da penetração em função do inverso da carga aplicada para o papel Kraft envelhecido em óleo durante 164 h a 100 °C.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES

O papel Nomex[®] tipo 410, constituído de poliamida aromática com uma fase densa intercalada por fibras, apresentou estabilidade térmica até a temperatura de 300 °C. Acima desta temperatura tem início o processo de decomposição do material com formação de água e dióxido de carbono, evidenciado nos espectros de FTIR. Para uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, a quantidade de gás carbônico gerada foi máxima na temperatura de 500 °C.

A anilina é um dos produtos de decomposição térmica do Nomex[®] obtida quando o material é submetido a descargas elétricas de alta energia. A identificação e quantificação da anilina em óleo mineral isolante utilizado em equipamentos elétricos mostraram viabilidade através das técnicas SPME e cromatografia gasosa. Este produto de decomposição formar-se-á a temperaturas superiores a 400 °C e nesta temperatura ocorrerá simultaneamente a formação de gases devido à decomposição do óleo isolante. Entretanto, a identificação da anilina no óleo indicará que também ocorreu a degradação do papel Nomex[®], agregando informações para elaboração do diagnóstico do equipamento.

A análise das características de superfície do papel Nomex[®] após imersão em óleo isolante por 164 h a 100 °C, simulando envelhecimento acelerado, apresentaram mudanças na dureza e módulo de elasticidade em escala nano, bem como, na área superficial e no tamanho dos poros quando comparado com amostras sem tratamento. Estas variações indicam que o papel isolante sofre influência do meio, mas estudos posteriores do aumento e distribuição de poros em função do tempo de imersão em óleo deverão ser avaliados, considerando que a vida útil de um transformador de potência está estimada em 30 anos. Modificações análogas das características de superfície ocorreram no papel Kraft, utilizado tradicionalmente como isolante em transformadores, mas com menor influência do que no papel Nomex[®], quando submetido as mesmas condições de envelhecimento induzido.

6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Embora os resultados obtidos através das técnicas de SPME e cromatografia gasosa, discutidos neste trabalho, tenham sido satisfatórios com relação a aplicabilidade para diagnosticar a degradação térmica de Nomex[®] em transformadores, estudos posteriores de otimização da metodologia utilizada para determinação de anilina em óleo isolante se faz necessário visando melhorar a sensibilidade do procedimento experimental.

Devido as variações das características de superfície evidenciadas no papel Nomex[®] tratado em óleo, sugere-se mudanças nas variáveis do envelhecimento acelerado, tais como, tempo de imersão, temperatura e umidade, de maneira que as alterações das características de superfície possam ser relacionadas com a avaliação das propriedades macroscópicas.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GRIFFIN, P. J. Measurement of cellulose insulation degradation: A study of service-aged transformers. **Doble Engineering Company**, 1992.
- [2] MCGRAW, E. Improved cellulosic insulation for distribution and power transformers. **Electric Power Research Institute**, 1987.
- [3] McNUTT, W.J.; PROVOST, R.L.; WHEARTY, R.J. Thermal Life Evaluation of High Temperature Insulation Systems and Hybrid Insulation Systems in Mineral Oil. **IEEE Transactions on Power Delivery**, Vol. 11, No. 3, 1996.
- [4] E.I. DuPont de Nemours and company. Repotenciamento de transformadores com isolante nomex[®], site: www.dupont.com/nomex (acessado em dezembro de 2005).
- [5] ZODEH, O.M.; WHEARTY, R.J. Thermal characteristics of a meta-aramid and cellulose insulated transformer at loads beyond nameplate. **IEEE Transactions on Power Delivery**, Vol. 12, No. 1, 1997.
- [6] MILASCH, M. Manutenção de transformadores em líquido isolante, **Editora Edgar Blücher**, 1984.
- [7] BASSETO, F. A.; MAK, J. Determination of the degree of polymerization of paper microsamples from power transformer windings. **Minutes of the fifty-eighth annual international conference of Doble Clients**, Sec. 6-17.1, 1991.
- [8] BOZZINI, C.A. Transformer aging diagnosis by means of measurements of degree of polymerization – Results in new experiments. **CIGRÉ**, Section 12-08, 1968.
- [9] OOMMEN, T. V., ARNOLD, L. N. Cellulose insulation materials evaluated by degree of polymerization measurements. **IEEE 15th electrical/electronics insulation conference**, 61-257, 1981.
- [10] SHROFF, D. H.; STANNETT, A. W. A review of paper aging in power transformer. **IEE Proceedings**, Vol. 132, No. 6, 312-318, 1985.
- [11] EMSLEY, A. M.; STEVENS, G.C. Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers, **IEE Proc.-Sci. Meas. Technol.**, Vol. 141, No. 5, 1994.
- [12] EMSLEY, A. M.; XIAO, X.; HEYWOOD, R. J.; ALI, M. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: Effects of oxygen and water on ageing in oil, **IEE Proc.-Sci. Meas. Technol.**, Vol. 147, No. 3, 115-118, 2000.

- [13] HEAVERS, M. F. et al. Permalex, a new insulation system, **IEEE Transactions on PAS**, 64-73, 1960.
- [14] MOSER, H. P. Transformerboard, **EHV-Weidmann Lim.**, St. Johnsbury, p. 122, 1979.
- [15] E.I. DuPont de Nemours and company. Moisture effects and processing information for Nomex® paper, **site: www.dupont.com/nomex** (acessado em dezembro de 2005), 2002.
- [16] DE PABLO, A.; PAHLAVANPOUR, B. Furanic compounds analysis: a tool for predictive maintenance of oil-filled electrical equipment, **Electra**, 8-32, 175, 1997.
- [17] GRIFFIN, P. J.; LEWAND, L. R.; PAHLAVANPOUR, B. Paper degradation by-products generated under incipient-fault conditions. **Minutes of the 61 st Annual Intl. Conf. of Doble Clients**, Sec. 10-5.1, 1994.
- [18] SCHEIRS, J.; CAMINO, G.; TUMIATTI, W.; AVIDANO, M. Study of the mechanism of thermal degradation of cellulosic paper insulation in electrical transformer oil. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, 259, Nr 4504, 19-24, 1998.
- [19] EMSLEY, A.M. The kinetics and mechanisms of degradation of cellulosic insulation in power transformers. **Polymer Degradation and Stability**, 44, 343-349, 1994.
- [20] ALI, M.; EMSLEY, A.M.; HERMAN, H; HEYWOOD, R.J. Spectroscopic studies of the ageing of cellulosic paper. **Polymer**, 42, 2893-2900, 2001.
- [21] MAcALPINE, J.M.K.; ZHANG, C.H. Observations from measurements of the furfural content of oil samples from transmission transformers. **Electric Power Systems Research**, 57, 173-179, 2001.
- [22] BURTON, P. J. et al. Applications of liquid chromatography to the analysis of electrical insulating materials. **CIGRE Session**, paper 15-08, 1988.
- [23] EMSLEY, A. M.; XIAO, X.; HEYWOOD, R. J.; ALI, M. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 2: Formation of furan products in insulating oil, **IEE Proc.-Sci. Meas. Technol.**, Vol. 147, No. 3, 110-114, 2000.
- [24] BURTON, P.J.; GRAHAM, J.; HALL, A. C.; LAVER, J. A; OLIVER, A. J. Recent developments by CEGB to improve the prediction and monitoring of transformer performance, **CIGRÉ paper**, 12-09, 1984.
- [25] DE PABLO, A. New physico-chemical methods for evaluating the behaviour of the material constituting the impregnated insulations and for improving diagnosis of the defects revealed by dissolved gas analysis. **CIGRÉ**, TF 15-01-08 , 1996.
- [26] **ABNT** - NBR IEC 60599. Equipamento elétrico em serviço impregnado com óleo mineral - Guia de interpretação da análise dos gases livres e dissolvidos, 2003.

- [27] BROWN, J.R.; POWER, A. J. Thermal degradation of aramids: Part I - pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of poly(1,3-phenylene isophthalamide) and poly(1,4-phenylene terephthalamide). **Polymer Degradation and Stability**, 4, 379-392, 1982.
- [28] BROWN, J.R.; POWER, A. J. Thermal degradation of aramids: Part II - pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of some model compounds of poly(1,3-phenylene isophthalamide) and poly(1,4-phenylene terephthalamide). **Polymer Degradation and Stability**, 4, 479-490, 1982.
- [29] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.G. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 3 ed., 1974.
- [30] **ABNT** - NBR 7070. Guia para amostragem de gases e óleo mineral isolante de equipamentos elétricos e análise dos gases livres e dissolvidos, 1999.
- [31] BARRETT, E.P.; JOYNER L.G.; HALENDA P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the american chemical society**, 73(1): p. 373-380, 1951.
- [32] LEE, E.H., LEE, Y., OLIVER, E. C., MANSUR, L.K. Hardness measurements of Ar⁺ beam treated polyamide by depth sensing ultra load indentation. **Journal of Matter Research**, v8, 2, 377, 1993.
- [33] OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Res.**, Vol. 7, No. 6, 1992.
- [34] MÜLLER, L; FATTORE, E; BENFENATI, E. Determination of aromatic amines by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry in water samples, **Journal of chromatography A**, 791 (1997) 221-230.
- [35] VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO A.; TASCÓN, J.M.D. Studies on pyrolysis of Nomex polyaramid fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 58-59, 105-115, 2001.
- [36] LEO, A.; HANSCH, C.; ELKINS, D. Partition coefficient and their uses, **Chemical Reviews**, 71(6), 572, 1971.
- [37] WONG, K-S.; KENSETH, J.; STRASBURG, R. Validation and long-term assessment of an approach for the high throughput determination of lipophilicity (log Pow) values using multiplexed, absorbance - based capillary electrophoresis. **J. Pharm Sci**, 93, 916-931, 2004.
- [38] BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. **Journal of the American Chemical Society**, 62, 1723, 1940.
- [39] BOER, J. H. The structure and properties of porous materials. **Butterworths**, London, p. 68, 1958.

[40] VILLAR-RODIL, S.; DENOYEL, R.; ROUQUEROL, J.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J.M.D. Porous Texture Evolution in Nomex-Derived Activated Carbon Fibers. **Journal of Colloid and Interface Science.**, 252, 169-176, 2002.

[41] BLANCO LÓPEZ, M.C.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN J.M.D. Microporous texture of activated carbon fibres prepared from Nomex aramid fibres, **Microporous and mesoporous materials**, 34, 171-179, 2000.