



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

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA BASEADA EM MEV-EDS PARA QUANTIFICAÇÃO DA  
CORROSIVIDADE POR ENXOFRE EM TRANSFORMADORES E REATORES**

**MAURICIO ARAUJO DE LIMA(1);LEIDE CARMEN LEMOS LIMA(1)  
ELETROBRÁS ELETRONORTE(1)**

**RESUMO**

Este estudo visa a aplicação de metodologia para quantificação da corrosividade em óleos minerais isolantes de transformadores e reatores em operação, com o objetivo de mensurar as condições de risco daqueles equipamentos que contenham óleo com características corrosivas, incluindo aqueles que apresentem essa condição devido contaminação ou deterioração do óleo isolante. Para tal, foi aplicada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) na avaliação de corpos de prova de cobre após 48 horas de contato a 150°C, de forma a identificar prematuramente o surgimento de espécies químicas de enxofre que desenvolvam elevada reatividade no óleo isolante.

**PALAVRAS-CHAVE**

Enxofre corrosivo, microscopia, óleo mineral isolante.

**1.0 - INTRODUÇÃO**

Óleos minerais isolantes naturalmente possuem em sua composição alguma quantidade de compostos de enxofre de natureza orgânica, tal como ocorre em todo produto derivado do petróleo bruto. Historicamente, sabe-se que diversos equipamentos isolados à óleos minerais isolantes podem sofrer processo químico de alta agressividade desencadeado por compostos de enxofre de natureza corrosiva, vindo a afetar negativamente componentes fabricados em cobre e prata. Com o decorrer dos anos em operação, mesmo equipamentos cujos óleos isolantes inicialmente testaram negativo para corrosividade, e/ou possuíam baixo conteúdo de enxofre total, podem vir a desenvolver elevada reatividade e sofrerem falhas.

O surgimento de espécies corrosivas de enxofre no óleo mineral isolante é indesejável ao bom desempenho de transformadores e reatores e coloca em risco a segurança operacional de ativos da transmissão e geração, especialmente aqueles que se aproximam do final de vida útil. Portanto, é necessário avaliar continuamente a qualidade do óleo mineral isolante quanto à presença de compostos de enxofre de natureza corrosiva.

Para determinar o grau de corrosividade de cada óleo isolante em relação ao processo reativo desencadeado pelos compostos de enxofre de natureza corrosiva, normalmente é realizado ensaio qualitativo, tipo passa/não passa, segundo norma técnica vigente (ASTM D-1275 ou NBR-10505), seguido de inspeção visual dos corpos de prova ao término do ensaio.

Frequentemente, encontramos resultados fora da faixa dos padrões de cores, principalmente em menores níveis de enxofre ou quando o óleo do equipamento apresenta sinais de deterioração, gerando resultados duvidosos. A substituindo da inspeção visual dos corpos de prova de cobre pela inspeção por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) se mostrou vantajoso, pois além da classificação em corrosivo ou não-corrosivo, também foi possível quantificar o nível de corrosividade do óleo de cada equipamento em relação ao cobre e a prata. Isto será feito através da medida quantitativa do teor de enxofre depositado em cada corpo de prova durante o tempo de duração do ensaio normatizado.

**2.0 - BREVE HISTÓRICO**

Os primeiros relatos de falhas relacionadas ao enxofre corrosivo são datados de 1948, período no qual foi desenvolvido o método ASTM D1275. A partir da década de 2000, novas falhas em transformadores e reatores

indicaram a necessidade de revisão no método original, elevando a severidade nas condições de ensaio, objetivando a melhoria na sensibilidade da metodologia para os óleos atuais.

O enxofre é muito reativo ao cobre, principalmente na forma elementar, cuja reação ocorre espontaneamente mesmo em temperaturas moderadas. O enxofre elementar (S) é facilmente removido durante o refino, restando apenas compostos organossulfurados que possuem menor atividade reativa e atuam como inibidores naturais contra processos oxidativos no óleo mineral isolante. Porém, tais espécies de enxofre, que originalmente não apresentam característica corrosiva ao cobre, podem decompor em espécies reativas quando em contato com superfícies metálicas aquecidas no interior do equipamento.

Todavia, está claro que a deposição de sulfetos metálicos no interior de transformadores e reatores depende de diversos fatores, não apenas do potencial de corrosividade do óleo, tais como condições de operação (temperaturas elevadas ambiente e/ou operacional) e de projeto (quantidade de oxigênio e nível de proteção do cobre), cabendo aos gestores de ativos efetuarem a devida avaliação de riscos para cada caso específico.

Além do óleo mineral isolante, outros materiais de manufatura podem liberar pequenas quantidade de composto de enxofre no interior do transformador, tais como vedações, resinas e o próprio cobre, além do risco de contaminação cruzada através do maquinário de tratamento de óleo.

### 3.0 - EFEITOS DANOSOS

Além do aumentado risco de falhas catastróficas, o processo de corrosão pelo enxofre pode desencadear perdas de desempenho nos equipamentos afetados, pois, ao final do processo reativo, cobre é retirado dos enrolamentos podendo levar a elevação generalizada de temperatura na unidade e folgas em conexões. Tal processo afeta de maneira semelhante componentes de prata, levando ao aumento da resistividade de contatos elétricos e folgas em conexões.

O dibenzil dissulfeto (DBDS) é uma das espécies conhecidas por desencadear fenômenos corrosivos no interior de transformadores, tendo sido amplamente detectado em óleos minerais isolantes fornecidos no início da década de 2000. Devido seu emprego como antioxidante na indústria de lubrificantes, acredita-se que o DBDS tenha sido deliberadamente adicionado ao óleo mineral isolante objetivando a melhoria no desempenho do produto. Hoje é possível identificar e quantificar com bastante precisão sua presença em novos lotes de óleo mineral isolante, onde sua detecção justifica a recusa do lote.

Muito embora a questão pontual envolvendo o DBDS tenha sido devidamente equacionada, e sua utilização tenha sido banida pelo setor elétrico mundial, resta ainda a preocupação quanto às demais espécies de enxofre corrosivo presentes no óleo mineral isolante. Ao contrário dos casos envolvendo falhas relacionadas ao DBDS, que envolviam equipamentos relativamente novos (até cinco da energização), para as demais espécies a preocupação envolve principalmente equipamentos antigos e/ou em final de vida útil (> 30 anos), pois o óleo mineral, que inicialmente apresentou resultado negativo para enxofre corrosivo, pode vir a induzir o a formação de espécies corrosivas.

Recentemente houve relatos do aparecimento de corrosividade em equipamentos que foram submetidos ao processo de regeneração do óleo isolante, apesar de inicialmente terem testado negativo na ASTM D1275.

### 4.0 - ENSAIO DE ENXOFRE CORROSIVO

Este ensaio é utilizado para determinar a presença de enxofre livre e compostos de enxofre corrosivo por meio do contato de uma lâmina de cobre com o óleo em condições normatizadas, com a finalidade de verificar o aparecimento de corrosão em corpo de prova de cobre pelas espécies de enxofre de maior reatividade que podem ser oriundas da contaminação e/ou deterioração do óleo mineral isolante do equipamento.

Para ativar o enxofre e acelerar o processo de corrosão, um corpo de prova de cobre eletrolítico polido (250 x 60 mm) é colocado em contato com o óleo mineral isolante previamente coletado de cada equipamento e aquecido à 150°C durante 48 h em estufa com circulação de ar. Em seguida, os corpos de prova são limpos com solvente de alta pureza e inspecionados visualmente e comparados com os padrões de cores estabelecido por norma (ASTM D-1275).

### 5.0 - ENSAIO DE MEV-EDS

As análises de MEV-EDS foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico de varredura Tescan modelo MIRA LMH e espectrômetro de energia dispersiva Bruker modelo XFlash 630, utilizando as condições estabelecidas nos respectivos manuais de operação dos respectivos fabricantes.

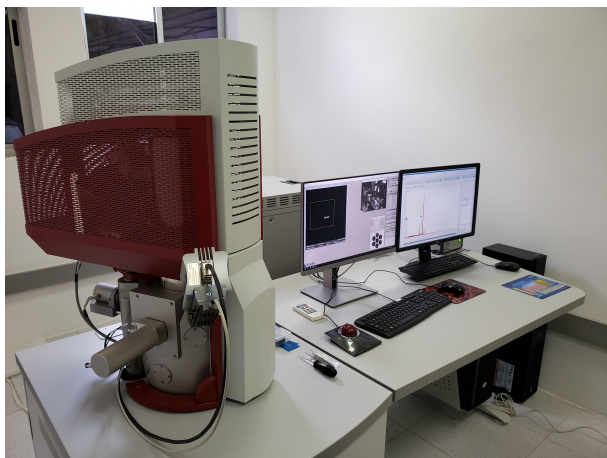


Figura 01. MEV-EDS (Acervo Eletrobras Eletronorte)

## 6.0 - RESULTADOS

### 6.1 - Ensaio enxofre corrosivo

Primeiramente foram realizados ensaios qualitativos de enxofre corrosivo (ASTM D1275), onde foram identificados resultados positivos em 19% daqueles com idade superior a 30 anos ( $n = 16$ ); em 9% daqueles com idade entre 15 a 30 anos ( $n = 11$ ); e 0% naqueles com idade inferior a 15 anos ( $n = 12$ ).

Tabela 01. Percentual de resultados positivos nos ensaios de enxofre corrosivo

	n	Corrosivo ASTM D1275	%
<b>&lt; 15 anos</b>	12	0	0%
<b>15 a 30 anos</b>	11	1	9%
<b>&gt; 30 anos</b>	16	3	19%
Total	39	4	10%

### 6.2 - Ensaio de MEV-EDS

Neste trabalho foram avaliados 39 equipamentos, onde pela técnica proposta foi possível detectar a presença de sulfeto de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) na placa de cobre em 75% daqueles com idade superior a 30 anos ( $n = 16$ ); em 45% daqueles com idade entre 15 a 30 anos ( $n = 11$ ); e 0% naqueles com idade inferior a 15 anos ( $n = 12$ ).

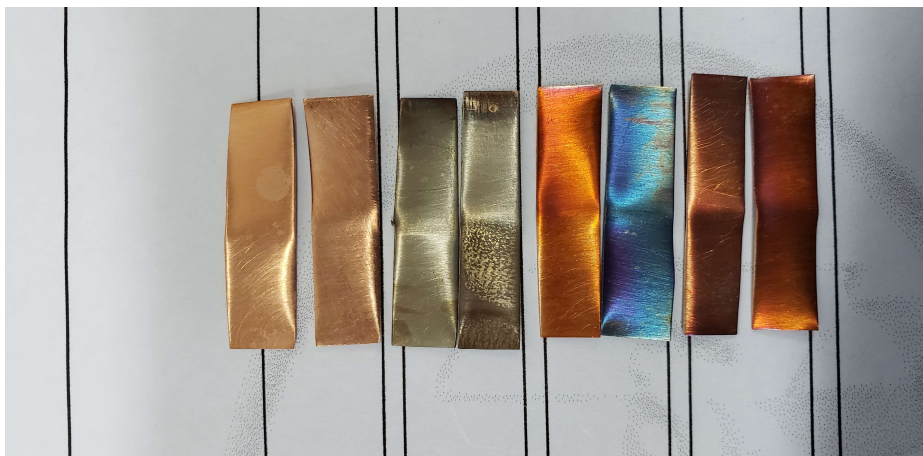


Figura 02. Placas de cobre após aquecimento (Acervo Eletrobras Eletronorte)

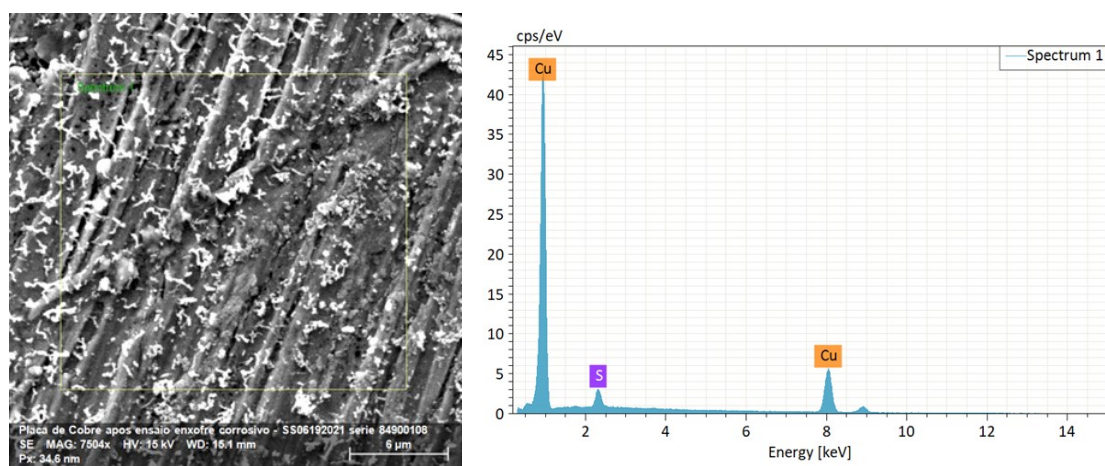


Figura 03. Microfotografia e espectro de EDS em placas após aquecimento (Acervo Eletrobras Eletronorte)

Para avaliação da corrosividade nas placas de cobre após aquecimento em estufa foi adotado o limite de mínimo de 1,0% em massa para atestar a presença de sulfeto de cobre ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Tal percentual é considerado o limite para quantificação de espécies pela metodologia MEV-EDS.

Tabela 02. Percentual de resultados positivos nos ensaios de MEV-EDS

	n	Corrosivo MEV-EDS	%
< 15 anos	12	0	0%
15 a 30 anos	11	5	45%
> 30 anos	16	12	75%
Total	39	17	44%

Tabela 03. Resultados positivos através de inspeção por MEV-EDS (teor de enxofre na placa &gt; 1,0% em peso)

<b>Equipamento</b>	<b>Idade (anos)</b>	<b>ASTM D130</b>	<b>ASTM D1275</b>	<b>% massa de Enxofre na placa de cobre</b>
Transformador 76,6 MVA	40	3b	<b>Suspeito</b>	<b>5,9</b>
Transformador 34,5 MVA	36	3a	Não Corrosivo	<b>10,2</b>
Transformador 30,8 MVA	36	<b>4a</b>	<b>Corrosivo</b>	<b>8,7</b>
Transformador 66,7 MVA	36	3b	<b>Suspeito</b>	<b>5,1</b>
Transformador 30,8 MVA	35	<b>4a</b>	<b>Corrosivo</b>	<b>9,4</b>
Transformador 378 MVA	35	3b	<b>Suspeito</b>	<b>18,6</b>
Transformador 378 MVA	35	3a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 378 MVA	34	3a	Não Corrosivo	<b>1,3</b>
Reator 50 MVA	33	3b	<b>Suspeito</b>	<b>3,6</b>
Transformador 378 MVA	33	1a	Não Corrosivo	0,0
Reator 50 MVA	32	2c	Não Corrosivo	<b>3,8</b>
Transformador 378 MVA	32	3a	Não Corrosivo	<b>8,8</b>
Transformador 196 MVA	31	3a	Não Corrosivo	0,2
Transformador 40,1 MVA	31	3a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 30 MVA	31	<b>4a</b>	<b>Corrosivo</b>	<b>42,9</b>
Transformador 378 MVA	31	3b	<b>Suspeito</b>	<b>18,6</b>
Transformador 378 MVA	28	3b	<b>Suspeito</b>	<b>2,0</b>
Transformador 378 MVA	22	3a	Não Corrosivo	<b>5,9</b>
Transformador 100 MVA	21	<b>4a</b>	<b>Corrosivo</b>	<b>14,2</b>
Transformador 40,1 MVA	19	1a	Não Corrosivo	0,0
Reator 60,5 MVA	18	2c	Não Corrosivo	0,9
Reator 60,5 MVA	18	1b	Não Corrosivo	0,3
Reator 60,5 MVA	18	3a	Não Corrosivo	<b>1,4</b>
Transformador 405 MVA	17	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	17	2b	Não Corrosivo	<b>4,3</b>
Transformador 405 MVA	17	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	16	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 378 MVA	15	1b	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	15	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	15	1b	Não Corrosivo	0,0
Transformador 378 MVA	14	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	14	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	13	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	13	1b	Não Corrosivo	0,0
Transformador 378 MVA	12	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	10	1a	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	3	1b	Não Corrosivo	0,0
Transformador 405 MVA	1	1b	Não Corrosivo	0,4
Óleo Novo de Tambor	0	2c	Não Corrosivo	0,3

## 7.0 - CONCLUSÕES

Com este tipo de levantamento, esperamos uma melhoria na qualidade das informações repassadas às engenharias de manutenção, no que tange ao risco de ativos da transmissão e geração, especialmente em relação àqueles que se aproximam do final de sua vida útil.

A detecção dessas impurezas indesejáveis, muito embora não em valores quantitativos, é um meio de reconhecer os riscos envolvidos, incluindo as condições de operação e de projeto.

Outra aplicação útil seria no controle de qualidade após procedimentos de regeneração de óleos minerais isolantes, devido aos recorrentes casos do aparecimento de corrosividade em equipamentos contendo óleos recém regenerados.

## 8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) OOMMEN, T. V. Corrosive and non-corrosive sulfur in transformer oils. Proceedings of Electrical/Electronics Insulation Conference, 309-311, 1993.
- (2) SAHA, T. K., & PURKAIT, P. Transformer Ageing: Monitoring and Estimation Techniques. Singapura: John Wiley & Sons, 2017.
- (3) SMITH, J. R., & SEN, P. K. Corrosive Sulfur in Transformer Oil. 2010 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, 1-4, 2010.
- (4) SCATIGGIO, F., TUMIATTI, V., MAINA, R., & TUMIATTI, M. Corrosive Sulfur Induced Failures in Oil-Filled Electrical Power Transformers and Shunt Reactors. IEEE Transactions on Power Delivery, 1240-1248, 2009.
- (5) ASTM INTERNATIONAL. Standard Test Method for Corrosive Sulfur in Electrical Insulating Liquids - ASTM D1275-15, Estados Unidos, 2015.
- (6) Associação Brasileira de Normas Técnicas. Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos - Diretrizes para supervisão e manutenção. ABNT NBR 10576:2017.

## DADOS BIOGRÁFICOS



MAURICIO ARAUJO DE LIMA Possui graduação em Química Industrial (2004) e Mestrado em Química (2006) pela Universidade Federal do Pará (UFPA). Desde 2003 atua como analista químico no Laboratório de óleos Isolantes e Lubrificantes do Centro de Tecnologia da Eletrobras Eletronorte, em Belém-PA, com ênfase em monitoramento preditivo de transformadores, turbinas geradoras e sistemas hidráulicos, além de possuir experiência em instrumentação analítica, atuando principalmente com as seguintes técnicas: Espectroscopia (absorção/emissão atômica e molecular), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e técnicas cromatográficas (HPLC, GC e GC-MS).

(2)	LEIDE	CARMEN	LEMOS	LIMA
Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Pará (2005). Desde 2007 atua como Analista Química no Laboratório de óleos Isolantes e Lubrificantes do Centro de Tecnologia da Eletrobras Eletronorte. Tem experiência em instrumentação analítica, atuando principalmente nas seguintes técnicas: Espectroscopia (absorção/emissão atômica e molecular), microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e técnicas				(DGA).