

**ESTANDARIZACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE LA NORMA ASTM D-4243
PARA LA DETERMINACIÓN DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN DEL PAPEL
ELÉCTRICO (NUEVO Y USADO) COMO AISLANTE EN TRANSFORMADORES
DE POTENCIA POR EL MÉTODO DEL PROMEDIO VISCOSIMÉTRICO**

PRESENTADO POR:

ANGIE ALEJANDRA MORENO VILLA

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍA ESCUELA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA**

**ESTANDARIZACIÓN E IMPLEMENTACIÓN DE LA NORMA ASTM D-4243
PARA LA DETERMINACIÓN DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN DEL PAPEL
ELÉCTRICO (NUEVO Y USADO) COMO AISLANTE EN TRANSFORMADORES
DE POTENCIA POR EL MÉTODO DEL PROMEDIO VISCOSIMÉTRICO**

PRESENTADO POR:

ANGIE ALEJANDRA MORENO VILLA

TRABAJO DE GRADO:

REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL TÍTULO DE QUÍMICO INDUSTRIAL

DIRECTOR:

HOOVER VALENCIA SÁNCHEZ

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE TECNOLOGÍAS ESCUELA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE QUÍMICA INDUSTRIAL
PEREIRA**

RESUMEN

Este trabajo se elaboró con el fin de realizar un aporte a la estandarización e implementación de la norma ASTM D-4243 en el laboratorio de aceites de la empresa ABB transformadores de la ciudad de Pereira, por medio de la cual se determina el grado de Polimerización (GP) del papel Kraft que envuelve el cobre constituyente de las bobinas de los transformadores de potencia. Los ensayos se realizaron con papel Kraft nuevo y envejecido, a diferentes tiempos de agitación con lo que se obtuvieron diferencias notables entre ensayos. Los resultados indican que los mejores tiempos de agitación se encuentran entre 12, 14 y 16 horas, pues permite una dispersión y posterior solubilización de la totalidad del papel en el solvente CuprilEtilendiamina.

Para lograr el ensayo completamente se deben realizar procesos adicionales a la determinación del tiempo de flujo de la muestra para la determinación del GP, esto comprende pues la estimación del contenido de humedad de la muestra misma, contenido de materia orgánica insoluble y desengrase del papel. La determinación del contenido de agua se realizó por dos métodos, el primero fue por secado de la muestra en estufa y el segundo secado por medio del determinador de humedad. Al realizar un contraste de significación entre los resultados obtenidos se pudo observar que si existen diferencias significativas entre las técnicas y se determinó que el mejor método es el de analizador de humedad y que la cantidad de agua extraída de las muestras oscila entre el 7 y 8%.

En lo referente a la cantidad de materia orgánica insoluble se estableció que esta es invariante para el papel kraft nuevo o que ha sido sometido a diferentes procesos térmicos durante su manufactura, y que existe alrededor del 3% de insolubles en una porción de muestra de 25 mg, esto indica que las ligninas forman parte del papel incluso cuando este ha sido sometido a procesos químicos de blanqueo, que no se solubiliza en el aceite mineral y que no se ve modificada por el tiempo de agitación a la que sea sometido la muestra.

ABSTRACT

This paper was produced in order to make a contribution to the standardization and implementation of ASTM D-4243 in the oil laboratory of the ABB company transformers Pereira, through which the degree of polymerization (GP) is determined Kraft paper that envelops the copper constituting the windings of power transformers. Assays were performed with Kraft paper new and aged at different stirring times with notable differences between tests that were obtained, the results indicate that the best mixing times are 12, 14 and 16 hours, allowing a dispersion and subsequent solubilization of the whole paper in the solvent CuprilEtilendiamina.

To achieve the assay must be performed completely in addition to the determination of the flow time of the sample for the determination of GP processes, since it includes the estimated moisture content of the sample itself, insoluble organic matter content of the paper and degreasing. The water content determination was performed by two methods, the first being for sample drying and oven drying the second half of the moisture analyzer, performing a significant contrast between the results obtained it was observed that any differences significant between techniques and found that the best method is the moisture analyzer and the amount of water removed from the samples is between 7 and 8% coinciding with those reported in the literature.

Regarding the amount of insoluble organic matter was established that this is invariant to either type of Kraft paper used, and that there is about 3% of insoluble portion in a 25 mg sample, indicating that this part lignins even when the paper has been subjected to chemical bleaching processes, which are not solubilized in the mineral oil and is not altered by the agitation to which the sample is subjected.

TABLA DE CONTENIDO

1. JUSTIFICACIÓN	13
2. OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. MARCO TEÓRICO.....	16
3.1 PAPEL KRAFT	16
3.1.1 Proceso Kraft o al sulfato:.....	17
3.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PAPEL KRAFT.....	18
3.2.1 Celulosa	18
3.2.1.1 Características de la celulosa.....	19
3.2.2 Hemicelulosas o poliosas.....	19
3.2.3 Ligninas.....	20
3.3 PROPIEDADES DE LA CELULOSA.....	21
3.3.1 Grado de Polimerización	21
3.3.2 Cristalinidad.....	22
3.3.3 Higroscopicidad	23
3.3.4 Hinchamiento y solubilidad	23
3.3.5 Disolución de la celulosa.....	24
3.3.6 Tensión de ruptura	25
3.3.7 Propiedades dieléctricas del papel.....	26
3.4 ENVEJECIMIENTO DEL PAPEL.....	26
3.4.1 Envejecimiento del papel mediante hidrólisis	26
3.4.2 Envejecimiento del papel mediante oxidación.....	29
3.4.3 Envejecimiento del papel mediante pirólisis	30
3.4.4 Envejecimiento del papel en función de la posición	31
3.5 MÉTODOS PARA DETERMINAR EL GRADO DE POLIMERIZACIÓN	31
3.5.1 Determinación de la concentración de los óxidos de carbono.....	32

3.5.2	Determinación del contenido de furanos	33
3.5.3	Determinación del grado de polimerización	35
3.6	MEDIDA DE LA VISCOSIDAD.....	37
3.6.1	Viscosidad específica:	38
3.6.2	Viscosidad Intrínseca:.....	38
3.6.3	Fluidos Newtonianos.....	38
3.6.4	Fluidos No Newtonianos:	38
3.7	TIPOS DE COMPORTAMIENTOS NO NEWTONIANOS	39
3.7.1	Comportamiento dilatante:.....	39
3.7.2	Comportamiento plástico:	39
3.7.3	Comportamiento pseudoplástico:	40
3.8	FACTORES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD ...	41
3.8.1	Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.	41
3.8.2	Efecto de la concentración del polímero:	42
3.8.3	Influencia de la temperatura:	42
4	METODOLOGÍA.....	44
4.1	CARACTERÍSTICAS DEL PAPEL KRAFT	44
4.2	VERIFICACIÓN DE LA CONSTANTE DEL VISCOSÍMETRO	45
4.3	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD	48
4.3.1	Método de estufa.....	48
4.3.2	Método del analizador de humedad:.....	48
4.4	DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD ESPECÍFICA (η) COMO FUNCIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA (η_s) Y LA CONCENTRACIÓN DEL PAPEL (c).....	49
4.5	DESENGRASE DEL PAPEL PRESENTE EN TRANSFORMADORES EN SEVICIO	50
4.6	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA INSOLUBLE	52
4.7	DETERMINACIÓN DE LAS PROPORCIONES MOLARES DEL REACTIVO CUPRILETILENDIAMINA	53
4.7.1	Determinación del contenido de cobre:	53
4.7.2	Determinación del contenido de Etilendiamina:	54
4.8	CÁLCULOS ESTADÍSTICOS.....	55

4.8.1	Reproducibilidad:.....	55
4.8.1.1	Promedio o media aritmética:.....	55
4.8.1.2	Desviación estándar:	55
4.8.1.3	Coeficiente de varianza:.....	55
4.8.2	Distribución t de student:.....	55
4.9	REALIZACIÓN DE INSTRUCTIVO	56
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
5.1	Verificación Constante del viscosímetro.....	57
5.2	DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD PARA PAPEL KRAFT NUEVO.....	58
5.2.1	MÉTODO DE LA ESTUFA.....	58
5.2.2	MÉTODO DEL ANALIZADOR DE HUMEDAD.....	65
5.3	VISCOSIDAD DEL REACTIVO CUPRILETILENDIAMINA	69
5.4	DETERMINACIÓN DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN PARA PAPEL KRAFT NUEVO	70
5.4.1	Grado de Polimerización para una muestra que ha sido agitada por un tiempo de 2h	72
5.5	DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA INSOLUBLE	76
5.6	DESENGRASE DEL PAPEL KRAFT PRESENTE EN TRANSFORMADORES EN SERVICIO	77
5.7	DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD DE PAPEL KRAFT ENVEJECIDO.....	78
5.7.1	MÉTODO DE SECADO POR ESTUFA.....	78
5.7.2	MÉTODO DEL ANALIZADOR DE HUMEDAD.....	81
5.8	DETERMINACIÓN DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN DE PAPEL KRAFT USADO	83
5.8.1	Grado de Polimerización para una muestra envejecida con tiempo de agitación de 2h	83
5.9	DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE MATERIA ORGÁNICA INSOLUBLE PARA PAPEL KRAFT ENVEJECIDO.....	86
5.10	DETERMINACIÓN DE LAS PROPORCIONES MOLARES DE COBRE Y ETILENDIAMINA.....	87
5.10.1	Determinación de la concentración de Cobre.....	87
5.10.2	Determinación de la concentración de Etilendiamina.....	88

6	CONCLUSIONES.....	91
7	RECOMENDACIONES	92
8	BIBLIOGRAFÍA	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Bovinas de un transformador de potencia [13].	16
Figura 2. Composición de una hoja de árbol, a través de diversas estructuras de la celulosa.	18
Figura 3. Estructura de la cadena de celulosa [23].	19
Figura 4. Estructura de la cadena de Hemicelulosa [19].	20
Figura 5. Estructura de la cadena de Lignina [19].	21
Figura 6. Estructura química de la CuED [26].	24
Figura 7. Mecanismo de conversión de la celulosa en 2-FAL y ácidos [38].	27
Figura 8. Proporciones de CO/CO ₂ vs. DP [42].	33
Figura 9. Compuestos furánicos detectados en transformadores [49].	34
Figura 10. Relación entre el GP y la Resistencia Mecánica [38].	37
Figura 11. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento [70].	39
Figura 12. Representación esquemática de los posibles enlazamientos entre cadenas poliméricas [77].	40
Figura 13. Ciclo de histéresis observado para un fluido Tixotrópico [80].	42
Figura 14. Viscosímetro de Ubbelohde y baño termostático (autor).	47
Figura 15. Equipo de extracción Soxhlet para realizar el desengrase del papel Kraft (autor).	51
Figura 16. Filtro sinterizado acoplado a sistema de vacío (autor).	52
Figura 17. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 6h.	61
Figura 18. Gráfico del producto de la viscosidad intrínseca y la concentración del papel seco como función de la viscosidad específica (autor).	71
Figura 19. Gráfico del Grado de Polimerización vs el Tiempo de agitación (autor).	73
Figura 20. Muestra de papel Kraft impregnada de aceite mineral dieléctrico y después de la extracción en Soxhlet para la remoción del aceite (autor).	77
Figura 21. Titulación del Reactivo CuED 1.0 M para determinación de contenido de Cobre (autor).	87
Figura 22. Titulación del Reactivo CuED 1.0 M para determinación de contenido de Etilendiamina (autor).	88

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Grados de polimerización en la celulosa en distintos materiales fibrosos.....	22
Tabla 2. Variación de las propiedades del papel con el aumento de la cristalinidad	23
Tabla 3. Significado de los rangos de Grado de Polimerización.....	36
Tabla 4. Especificaciones técnicas del papel Kraft.....	44
Tabla 5. Información del viscosímetro de Ubbelodhe marca Cannon.....	45
Tabla 6. Datos de calibración a 40°C del viscosímetro Ubbelodhe	45
Tabla 7. Certificado de análisis del Estándar N2.....	46
Tabla 8. Especificaciones técnicas del horno DIES	48
Tabla 9. Especificaciones técnicas del analizador de humedad marca OHAUS.....	49
Tabla 10. Reactivos utilizados en las titulaciones para la verificación de las concentraciones de Cobre y Etilendiamina	53
Tabla 11. Resultados de los tiempos de flujo del estándar en el viscosímetro Ubbelodhe	57
Tabla 12. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 2h	58
Tabla 13. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 4h	59
Tabla 14. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 6h.....	60
Tabla 15. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 2h.....	65
Tabla 16. Datos estadísticos para la confirmación o rechazo de la hipótesis nula.	68
Tabla 17. Resultados del tiempo de flujo de una solución de CuED 0.5 M para dos ensayos	69
Tabla 18. Producto de la viscosidad intrínseca y la concentración del papel seco como función de la viscosidad específica	70
Tabla 19. Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel Kraft nuevo para dos ensayos	72
Tabla 20. Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 2h para dos ensayos	72
Tabla 21. Resumen Grados de Polimerización vs tiempo de agitación	73
Tabla 22. Porcentaje de Material Orgánico Insoluble en las muestras de papel Kraft con diferentes tiempos de agitación	76
Tabla 23. Porcentaje de aceite mineral extraído de muestras de papel Kraft.....	77
Tabla 24. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 2h	78

Tabla 25. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 4h.....	79
Tabla 26. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 6h.....	80
Tabla 27. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 2h.....	81
Tabla 28. Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel Kraft usado para dos muestras.....	83
Tabla 29. Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 2h.....	83
Tabla 30. Resumen Grados de Polimerización vs tiempo de agitación.....	84
Tabla 31. Porcentaje de Material Orgánico Insoluble en las muestras de papel Kraft con diferentes tiempos de agitación.....	86
Tabla 32. Volúmenes de titulante gastado en la determinación de la concentración de Cobre y Etilendiamina.....	89
Tabla 33. Volúmenes de titulante gastado en la determinación de la concentración de Cobre y Etilendiamina.....	89
Tabla 34. Cálculo de las proporciones de moles de Cobre y Etilendiamina en el Reactivo CuprilEtilendiamina 1.0 M.....	89

LISTA DE ANEXOS

Anexo A

- Norma ASTM D-4243
- Norma ASTM 445
- Norma ASTM 446

Anexo B

Instructivo elaborado para la compañía ABB a cerca de como tomar, transportar, identificar y analizar una respectiva muestra de papel para la determinación del Grado de polimerización.

Anexo C

- Tabla con los valores de $t_{\text{crítico}}$ para diferentes niveles de confianza
- Tablas de los tiempos de flujo y los valores de Grado de Polimerización obtenidos para diferentes tiempos de agitación de papeles Kraft nuevos y envejecidos.

1. JUSTIFICACIÓN

Los transformadores de potencia representan un activo muy importante en la producción y distribución de energía eléctrica [1], por lo que es primordial que trabajen en las mejores condiciones posibles y se realice el mantenimiento adecuado para alargar su vida útil.

Predecir el final de vida de un transformador es una actividad imprescindible en el manejo de activos que pueden ahorrar mucho dinero y proteger todo el sistema de distribución de energía sin generar sobrecostos. La degradación del aislamiento sólido (papel) puede ser considerado la principal razón por la que un transformador alcanza el final de su vida [2-9].

Los transformadores están constituidos principalmente por dos sistemas de aislamiento, el sólido y el líquido. El aislamiento líquido es un tipo de aislamiento de fácil tratamiento y mantenimiento para recuperar sus propiedades, e incluso si está muy deteriorado cambiarlo con un coste moderado [10]. Sin embargo, el aislamiento sólido envuelve milímetro a milímetro el cobre, por lo que no es pensable sustituirlo (a lo sumo se puede sustituir una bobina completa, pero entonces el costo aumenta en gran medida) o tratarlo, por esta razón es de vital importancia la determinación de la capacidad de cumplimiento de su función.

El sistema principal de aislamiento eléctrico de un transformador consiste en papel impregnado en aceite y cartón pressboard. La resistencia eléctrica y mecánica del papel depende de la condición de funcionamiento del transformador y distintos procesos físicos y químicos de envejecimiento. [1]

Los principales factores que provocan el envejecimiento de los materiales aislantes son la temperatura y la humedad, y muchas veces los propios productos del proceso de envejecimiento (agua, ácidos, etc.). El conocimiento del comportamiento general de un sistema de aislamiento impregnado y su envejecimiento es la clave para mejorar las condiciones de servicio del papel aislante (por ejemplo, el contenido en agua, oxígeno y el contenido en ácidos) y disminuir la tasa de envejecimiento de la celulosa. [11]

Cuando se degrada el papel aislante ubicado en el interior del transformador, el valor del grado de polimerización disminuye y se producen monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y furanos, entre otros compuestos.

A raíz de la presencia de estos compuestos derivados de la degradación del papel aislante, es que se han elaborado tres métodos con los cuales se pueden detectar cambios en la condición de la celulosa del papel: medición del grado de polimerización, de los compuestos furánicos (furanos) disueltos en el aceite y de los Óxidos de Carbono disueltos en el aceite (CO, CO₂). Los últimos dos son considerados métodos indirectos, ya que las pruebas no se realizan directamente en una muestra de papel obtenida del devanado, sino en el aceite muestreado del equipo [12].

Conocer el estado de envejecimiento de un transformador es importante para planificar su retirada de servicio. Si el transformador se retira de servicio antes de tiempo se está desaprovechando un bien de alto costo, lo que supone una utilización un poco eficiente de los recursos. Si, por el contrario, no se retira de servicio un transformador que está al final de su vida se corre el riesgo de que sobrevenga un fallo y a causa del mismo se deriven grandes perjuicios económicos debidos a reclamaciones de usuarios, multas de comunidades autónomas y otros entes administrativos y posibles incendios ocasionados por la avería.

Por todo lo anterior expuesto, se hace pertinente que el laboratorio de aceites de la empresa ABB Transformadores tenga dentro de su portafolio de servicios tanto para transformadores en proceso de fabricación, como para los transformadores de clientes externos, la implementación de la prueba del Grado de Polimerización, primero para garantizar la calidad del papel que se encuentra en los transformadores que están vendiendo y segundo para ofertar la prueba a los clientes que así lo requieran. Todo lo anterior debe ser realizado bajo los mejores estándares de calidad, ya que el laboratorio se encuentra acreditado con la norma ISO 17025, por lo tanto se escogió la implementación de la norma ASTM D-4243.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Estandarizar, implementar y describir detalladamente las actividades para la toma, transporte, recepción, identificación, manipulación y análisis de muestras de papel aislante, así mismo como determinar el grado de polimerización de una muestra de papel por medio del método de viscosidad según la norma ASTM D-4243 vigente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estandarizar los respectivos ensayos para lograr la reproducibilidad del método.

Determinar el grado de polimerización del papel por medio de la ecuación de Martin por medio del cálculo de la viscosidad específica y la viscosidad intrínseca.

Establecer el método para determinar las proporciones de las concentraciones molares de Cobre y de Etilendiamina para llevar a cabo la determinación del grado de polimerización.

Elaborar un instructivo que reúna los métodos y condiciones necesarios para realizar los análisis en el laboratorio.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 PAPEL KRAFT

Los transformadores de potencia son los activos más costosos de un sistema de transmisión. Los modos de falla y los procesos de deterioro que estos equipos experimentan son complejos y en la mayoría de los casos de carácter multivariable.

Los diferentes análisis de fallas de los transformadores demuestran que las operaciones de mantenimiento se deben orientar de manera que aseguren la eficiencia del aislamiento. El proceso de degradación evoluciona gradualmente hasta presentarse la falla, que en ocasiones puede ser catastrófica. Es un hecho que la vida de un transformador está ligada a la vida de su aislamiento sólido por lo que el envejecimiento o deterioro de este aislamiento determina la expectativa de vida de un transformador [13].

El aislamiento del transformador está formado por:

- Aceite
- Papel Kraft impregnado en aceite
- Cartón prensado (Pressboard) impregnado en aceite



Figura 1. Bobinas de un transformador de potencia [13].

Como aislantes líquidos se utiliza el aceite mineral cuyas funciones son aislar, refrigerar y extinguir arcos que se pudieran producir. Este aceite mineral se encuentra recirculando por convección natural [14]. Entre los aislantes sólidos más utilizados se encuentra el papel Kraft empleado para envolver los conductores de los bobinados y el cartón prensado (pressboard) que dan forma a estructuras de aislamiento rígidas [15].

El sistema de aislamiento de los transformadores se compone de varios materiales, en las bobinas de alta y baja tensión se utiliza papel Kraft y para lograr el perfecto aislamiento entre los devanados y en el núcleo se utiliza cartón prensado (pressboard), además de esmaltes especiales, bandas de fibra de vidrio que juntos hacen que el transformador sea capaz de soportar voltajes relativamente altos que podrían presentarse en el servicio normal, y también hacen que se soporten los esfuerzos térmicos y mecánicos que se presentan en el cortocircuito. Los bobinados se realizan a partir de conductor de Cobre con aislamiento sólido entre espiras y entre capas. La geometría de los bobinados se mantiene mediante el encintado de los conductores de cobre, obteniendo un conjunto compacto capaz de soportar los esfuerzos de cortocircuito [16].

En los transformadores de potencia, la celulosa se utiliza en diversas formas como un material de aislamiento sólido, tal aislamiento está hecho de pulpa "kraft" y proporciona características de impregnación de aceite de manera sencilla y por lo tanto un excelente rendimiento en campos eléctricos. Los materiales fabricados a partir de celulosa también tienen buena estabilidad geométrica en aceite, son fáciles de moldear, envolver, curvar, cortar, moler (dependiendo del grosor) y siguen siendo, con mucho, el aislamiento sólido más económico en la elaboración de transformadores.

Para la fabricación de papel y cartón prensado para el aislamiento eléctrico, de pulpa blanquear se utiliza pasta kraft de madera blanda. La celulosa se refina del árbol por el llamado proceso "al sulfato" o proceso "kraft". [17]

3.1.1 Proceso Kraft o al sulfato:

Es el proceso de fabricación de pasta de papel más extendido e importante, actualmente más de la mitad de la producción mundial de pasta se fabrica mediante este método [18]. Sus rendimientos varían entre un 40 y 60% y ventajosamente requiere tiempos de cocción bajos además de ser poco selectivos en cuanto a la madera utilizada ya que se pueden emplear tanto leñosas como maderas blandas con contenidos importantes residuales.

El agente químico de pulpeo es una mezcla de NaOH y Na₂S. La resistencia de la pasta "Kraft" (del alemán resistencia) es la característica principal de la cual deriva su nombre. El sulfuro acelera la reacción y se forma por la reducción de sulfato de sodio adicionando por sustitución del álcali perdido durante el proceso [18]. Normalmente los digestores operan en discontinuo a temperaturas de 160 a 180°C con tiempos de residencia entre 4 y 6 horas. También se encuentran digestores en continuo que operan entre 190 y 200°C con tiempos de cocción de 15 a 30 min. Actualmente, se busca reducir las altas emisiones de compuestos azufrados generadas en las fábricas de pastas, así como las de SO_x de los gases de combustión y de compuestos que contienen azufre reducido (RS) que tienen sus orígenes en distintas etapas de fabricación de la pasta. [19]

Después de procesar la composición típica de celulosa kraft blanqueada es 78-80% de celulosa, 10-20% de hemicelulosa y 2-6% de lignina.

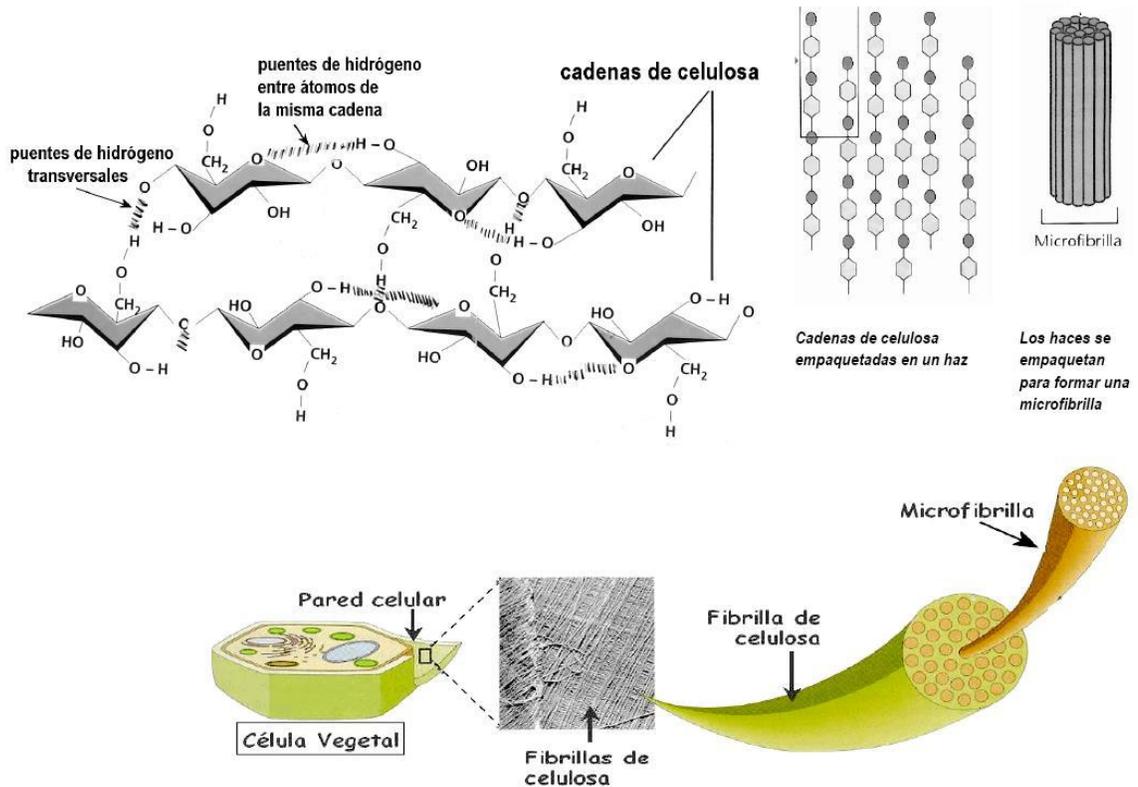


Figura 2. Composición de una hoja de árbol, a través de diversas estructuras de la celulosa

3.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL PAPEL KRAFT

3.2.1 Celulosa

La Celulosa es el componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos. Base estructural de las células vegetales, es la sustancia natural más importante, tanto por su abundancia como por su aprovechamiento tecnológico. Actualmente te es la base de muchos productos de interés industrial (papel, fibras, aditivos, etc.) [20].

La celulosa de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ es un homopolímero lineal constituido por unidades de β -glucosa unidas entre sí por enlaces 1-4. Estas moléculas se pueden hidrolizar con dificultad en medios catalizados por ácido. Ente las principales propiedades fisicoquímicas de la celulosa se encuentran el índice o grado de polimerización, la cristalinidad y la porosidad [21]. La cadena de celulosa

es alargada y las unidades de glucosa están dispuestas en un solo plano debido a la presencia del anillo glicosídico y a su conformación [22]. La configuración más estable es en forma de silla con los grupos hidroxilos en posición ecuatorial. Los grupos OH que se encuentran en los dos extremos de la cadena muestran un comportamiento diferente. Mientras que el grupo OH del C1 que se encuentra en uno de los extremos es un grupo aldehído y por tanto con propiedades reductoras, el grupo OH del grupo C4 que está situado al extremo opuesto de la cadena es un grupo hidroxialcohol y en consecuencia no reductor [23].

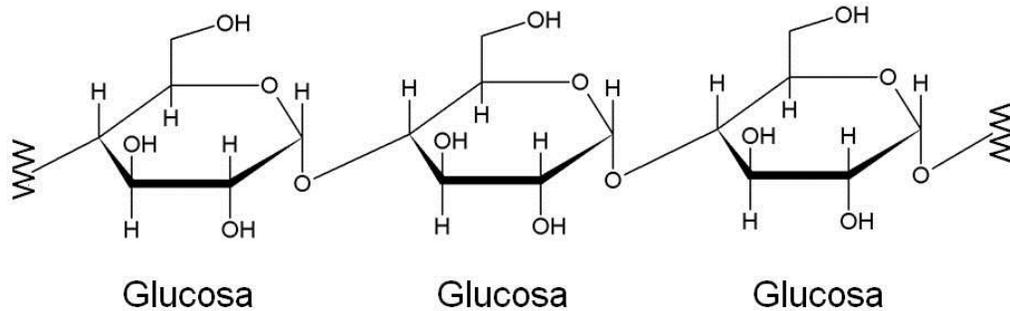


Figura 3. Estructura de la cadena de celulosa [23].

3.2.1.1 Características de la celulosa

- Es un homopolímero, es decir que está compuesto de un solo tipo de monómero.
- Posee una estructura lineal.
- Estas dos características, más la alta simetría en cuanto a la ubicación de grupos atómicos y a la falta de tensiones, hacen a la molécula sumamente estable y apta para extenderse a través de muchísimas uniones monoméricas.
- La ubicación de los oxhidrilos permite la formación de puentes hidrógenos con otras moléculas iguales en varios planos.

3.2.2 Hemicelulosas o poliosas

Se engloban dentro de esta denominación el resto de los polisacáridos que se encuentran en los lignocelulósicos además de la celulosa. Las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa están compuestas de diferentes azúcares formando cadenas más cortas y con ramificaciones. Los azúcares que forman las poliosas se pueden dividir en diferentes grupos como las pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa), ácidos hexurónicos (ácidos glucurónico, metilglucurónico y galacturónico) y deoxihexosas (ramnosa y fucosa). La cadena principal de una poliosa puede consistir en una sola unidad (homopolímero) como

por ejemplo los xilanos o en dos o más unidades (heteropolímero) como por ejemplo los glucomananos.

El contenido de hemicelulosas, tanto por cantidad como por variedad difiere mucho en función de las distintas especies, tanto si se trata de madera como de otros lignocelulósicos. En el caso de madera se puede apreciar una mayor cantidad de manosa y galactosa en las coníferas, mientras que la xilosa y los grupos acetyl son más abundantes en las frondosas [19].

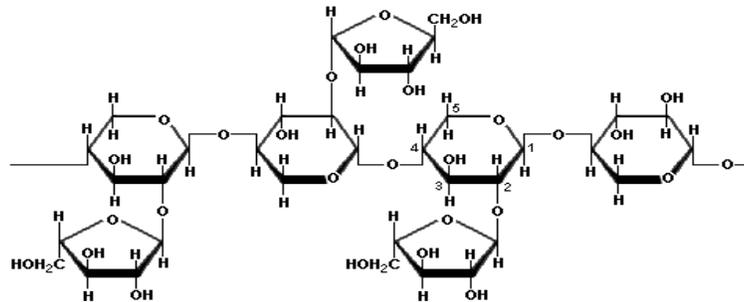


Figura 4. Estructura de la cadena de Hemicelulosa [19].

3.2.3 Ligninas

Después de la celulosa es el polímero más abundante en el mundo vegetal y su función es asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos además de actuar como elemento aglomerante de las fibras. Es un componente característico de las plantas superiores (gimnospermas y angiospermas), aparecen típicamente en los tejidos vasculares, especializados en el transporte de líquido y en dar resistencia mecánica [24]. Químicamente la lignina es un polímero tridimensional amorfo constituido a partir de unidades fenilpropano que se unen entre sí por enlaces tipo alquil-aril-éter o carbono-carbono [24]. La estructura y composición, así como su contenido relativo en el lignocelulósico, dependen de las diferentes especies. Así las coníferas presentan generalmente un contenido más elevado en lignina que las frondosas.

Además las ligninas provenientes de los dos tipos de material presentan también algunas diferencias estructurales. El peso molecular de la lignina es más difícil de determinar que el de la celulosa debido principalmente a las fuertes modificaciones que experimenta su estructura en los tratamientos de separación, a su baja solubilidad y a la tendencia a formar agregados en la mayoría de los disolventes [25].

Desde el punto de vista de la morfología de la pared celular, la lignina es una sustancia amorfa de estructura muy variable localizada en la lámina mediana y en la pared secundaria. La asociación entre la lignina y los polisacáridos es la que

determina la rigidez y la resistencia estructural del material. Durante el desarrollo de las células se incorpora como el último componente de la pared celular, interpenetrando las fibrillas y en consecuencia reforzando la pared celular. Sin embargo, la lignina no se encuentra únicamente depositada sobre las fibras celulósicas sino que también existen enlaces covalentes entre la lignina y los carbohidratos como es el caso de la galactosa, la arabinosa o el ácido 4-O-metilglucurónico mecánica [19].

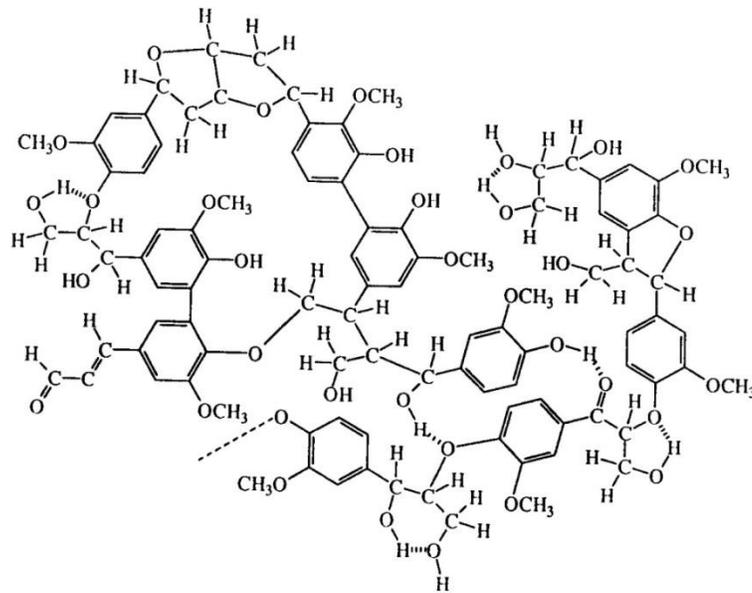


Figura 5. Estructura de la cadena de Lignina [19].

3.3 PROPIEDADES DE LA CELULOSA

3.3.1 Grado de Polimerización

La finalidad de la celulosa en los tejidos vivos es la de proporcionar una "celda" rígida a la célula para que esta no se expanda indefinidamente debido a la presión osmótica positiva que posee. Por lo tanto la planta debe sintetizar una estructura que posea estas propiedades y a su vez durabilidad para la función posterior de sostén. Esto lo logra por medio de la unión β -glucosídica y un alto grado de polimerización. Los valores de grado de polimerización (GP) hallados son del orden de varios miles de unidades glucosa. Por eso a la celulosa se le llama 'alto polímero'.

El grado de polimerización de la celulosa es un atributo sumamente importante en la industria de la pulpa y el papel, dado que la resistencia individual de las fibras, después del tratamiento por los distintos procesos de pulpado químico, es proporcional a dicho valor. Como el grado de polimerización disminuye paulatinamente con los tratamientos siempre es mejor partir de un valor alto. Hay

que remarcar, por otro lado, que el grado de polimerización no tiene que ver con la longitud de las fibras. En el caso del algodón son los valores directamente hallados de las fibras. Para las 'celulosas', son preparaciones extraídas de la madera disminuyendo en lo posible la degradación. Los valores de las pulpas son los que corresponden a la medición de los productos industriales. Por otro lado el grado de polimerización de la celulosa desciende continuamente en la madera desde el momento de la maduración de las fibras, siguiendo con el crecimiento del árbol, el estacionamiento, el pulpado, el blanqueo, el secado, y la elaboración y utilización del papel [26].

Tabla 1. Grados de polimerización en la celulosa en distintos materiales fibrosos

MATERIAL	GP	PM
Algodón (fruto Cerrado)	15300	2.478.600
Algodón (fruto abierto)	8300	1.344.600
Celulosa de Álamo	10300	1.668.600
Celulosa de Abeto	8000	1.296.000
Celulosa de Pino	7900	1.279.800
Pulpa Kraft blanqueada de Pino	890	144.180
Pulpa Kraft blanqueada de Abeto	1255	203.310
Pulpa Bisulfito Blanqueada de Eucalipto	650	105.300
Celulosa Regenerada para rayón	305	49.410

3.3.2 Cristalinidad

Las moléculas de celulosa son lineales, coplanares y simétricas, tanto en la voluminosidad de los grupos atómicos, como por los puentes hidrógenos posibles entre los hidroxilos remanentes y los oxígenos del anillo piranósico. Por lo tanto es obvio pensar que la conformación de un agregado cristalino entre moléculas ubicadas paralelamente, no solo es posible sino inevitable [27]. Los estudios a nivel molecular y los fenómenos macroscópicos observados en la celulosa y sus derivados confirman esta idea, es decir que la celulosa posee un alto nivel de cristalinidad. En la celda unitaria cristalina, las moléculas planas y largas de celulosa se ubican imbricadas y alternativamente en direcciones opuestas, es decir una "apuntando hacia un lado y otra hacia el otro". Esta estructura de láminas paralelas imbricadas es la que genera los fenómenos propios de la anisotropía que muestra la celulosa, a partir de la cual ha podido ser estudiada su estructura más íntima [28].

La cristalinidad de la celulosa no es completa. A regiones de microfibrillas elementales perfectamente orientadas siguen otras que, sin llegar al estado amorfo, están más desordenadas. La celulosa amorfa o subcristalina es más reactiva que la completamente cristalina y por lo tanto más fácilmente degradable.

El nivel de cristalinidad de la celulosa natural oscila entre alrededor de 90% para las fibras de ramio, 80 – 85% para el algodón y entre 60 y 85% para la celulosa de madera [29].

Existe considerable evidencia de que las zonas amorfas son las únicas reactivas en los procesos de pulpado químico, por lo que posiblemente de ser este material completamente cristalino no se degradaría de forma apreciable en estos procesos, y por ende no disminuiría la resistencia de las fibras como sucede normalmente [29].

Tabla 2. Variación de las propiedades del papel con el aumento de la cristalinidad

Propiedades que aumentan	Propiedades que disminuyen
Resistencia a la tracción	Elongación
Resistencia al rasgado	Absorción de agua
Rigidez	Hinchamiento
Estabilidad dimensional	Absorción de colorantes
Densidad	Flexibilidad
Módulo de Young	Reactividad química

3.3.3 Higroscopicidad

Dado el contenido de oxhidrilos, y sabiendo que los azúcares son muy higroscópicos, es seguro que la celulosa va a ser higroscópica. Sin embargo, lo es en una medida relativamente pequeña.

Tanto el algodón como la pulpa blanqueada adoptan al abandonarse en una atmósfera normal valores de humedad del orden del 5 al 7%. [19]

3.3.4 Hinchamiento y solubilidad

En los altos polímeros se nota más que en otras moléculas el efecto necesario de la solvatación e hinchamiento como paso previo a la disolución. El solvente debe penetrar dentro de la trama molecular, vencer la fuerza de cohesión y separar las moléculas para disolver la sustancia. En el caso de la celulosa no existe ningún solvente simple que posea la fuerza suficiente para hacerlo, dado el tamaño de las moléculas poliméricas con respecto a las de la fase líquida. Por lo tanto la celulosa es totalmente insoluble en agua y en todos los solventes simples orgánicos e inorgánicos [30].

El efecto es tan marcado que generalmente ni llegan a hincharla, como es el caso de todos los hidrocarburos alifáticos y aromáticos y los derivados clorados. El hinchamiento posee alguna importancia en solventes de baja polaridad pero que poseen grupos que brinden posibilidad de uniones hidrógeno, como los alcoholes. El agua hincha considerablemente a la celulosa pero sin llegar a disolverla, y el

hinchamiento se hace muy marcado cuando se agregan compuestos alcalinos como los hidróxidos fuertes y aminas orgánicas. A esto se lo denomina "super hinchamiento" Este fenómeno es el que se presenta en todos los pulpados alcalinos. En ellos la degradación y disolución del complejo hemicelulosa – lignina se realiza previo agrandamiento de los microcapilares de las microfibrilas. [26]

3.3.5 Disolución de la celulosa

Como ya se dijera, la celulosa es insoluble en todos los solventes simples. Se han hallado algunas pocas soluciones acuosas que pueden disolverla, o mejor dicho dispersarla, todas del mismo carácter químico, que comprenden una serie de complejos de coordinación formados por cationes de metales de transición y amoníaco o aminas primarias. Los cationes más utilizados son Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} y Co^{2+} , y los grupos coordinativos el amoníaco y la etilendiamina. La composición de algunos de ellos es las siguientes [26]:

"Cuproamonio"	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$
"Cuprietilendiamina" o "CuED"	$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2] (\text{OH})_2$
"Cadmioetilendiamina" o "Cadoxene"	$[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2] (\text{OH})_2$

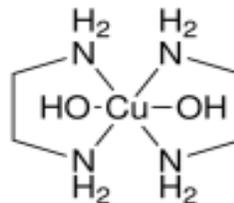


Figura 6. Estructura química de la CuED [26].

Los sistemas que forman en agua estos complejos y la celulosa, no son soluciones verdaderas en el sentido estricto, puesto que poseen algunas propiedades de las mezclas, tales como dispersión de la luz y sedimentación de la fase sólida por ultracentrifugación. Por ello se les llama "dispersiones" [31].

Los fenómenos propios de las dispersiones se pueden atribuir al gran tamaño de las moléculas que sin embargo, suficientemente diluidas están como individuos aislados en el seno del líquido. Las soluciones de celulosa en estos complejos poseen solo valor en investigación y para el análisis de la celulosa, aunque en la primera mitad del siglo XX las soluciones de cuproamonio fueron utilizadas para la fabricación de fibras sintéticas.

Las fibras de celulosa colocadas en soluciones diluidas de cuprietilendiamina por ejemplo, no llegan a disolverse, aunque sufren un superhinchamiento. Cuando la concentración referida al cobre llega a niveles del orden de 0,1 M, la disolución es

completa. La dispersión resultante es viscosa debido al tamaño de las moléculas que generan una alta fricción interna [31].

Puesto que la viscosidad es función de la concentración de celulosa y de su grado de polimerización, manteniendo la primera constante se puede medir por este medio el grado de polimerización promedio, y este es el método utilizado en los procesos industriales y en el laboratorio para determinar la degradación de la celulosa. O sea que cuando se dice en los ambientes papeleros 'determinación de viscosidad', se sobreentiende que se está midiendo el grado de polimerización de la celulosa y por ende su degradación.

El grado de polimerización, o directamente "la viscosidad" como se dice habitualmente, es un valor importante para predecir la resistencia físico-mecánica de la hoja de papel. Ello se debe a que en el entramado fibroso, la resistencia a la tracción y al desgarramiento es función, entre otras variables, de la resistencia individual de las fibras, y esta depende, de la mayor o menor rotura de las moléculas que forman las microfibrilas elementales de la estructura íntima de la pared celular [17].

3.3.6 Tensión de ruptura

Es un componente de las resistencias más complejas que las de explosión, doblez y rasgado. No es una resistencia a la tensión verdadera, ya que mide la carga de ruptura por unidad de ancho, en lugar de hacerlo por unidad de área. Su medida se puede realizar con una gran variedad de instrumentos. La resistencia a la tensión es aproximadamente proporcional al gramaje del papel.

El largo de ruptura es una cifra útil para llevar a cabo comparaciones de resistencia a la tensión básica de muestras con distintos gramajes. Representa el largo calculado de una tira que fuera lo suficientemente pesada para romperse bajo su propio peso. Al aumentar el contenido en humedad aumenta la resistencia a la tensión hasta un punto en que el papel está en equilibrio con aproximadamente 30% de humedad relativa. Si seguimos aumentando la humedad se ocasionará una reducción en la resistencia a la tensión.

La cantidad y calidad de unión de las fibras es el factor más importante entre los que afectan la resistencia a la tensión: Un aumento en la unión ya sea por un batido más prolongado o por un aumento en el prensado húmedo, aumentará la resistencia a la tensión, pero ésta será siempre mucho menor que la resistencia a la tensión de una fibra cuando ambas se expresan en función del área transversal. La resistencia a la tensión tiende a mostrar una leve caída si se bate excesivamente la pulpa (por la destrucción de la estructura de las fibras), pero no hay disminución en la resistencia a la tensión cuando la hoja aumenta en densidad mediante el prensado húmedo. [32]

3.3.7 Propiedades dieléctricas del papel

Las propiedades dieléctricas más importantes del papel, las que proporcionan la calidad al aislamiento, son la permitividad dieléctrica Z , el factor de pérdidas $\tan \delta$ y la conductividad σ . Se pueden encontrar valores de tangente de delta de 0.0009 a 0.004 a 40°C y en cuanto a la resistencia volumétrica en el papel seco podemos obtener unos valores entre 10^{15} y $10^{10} \Omega \text{ cm}$ a humedades relativas en el ambiente del 84%. Sin embargo el papel tiene que estar protegido del contacto directo con la humedad para mantener sus propiedades dieléctricas, debido a la alta afinidad del papel por el agua. [33,34]

Así mismo en el transformador existen áreas, las cuales soportan, altas tensiones eléctricas y mecánicas. Estas tensiones mecánicas pueden no ser soportadas por el papel aislante, y por esta razón, para determinadas condiciones se usa el cartón prensado [33]. Es muy importante que el papel aislante del transformador no se degrade ya que, una vez que comienza la degradación todas sus propiedades se deterioran, si bien las propiedades mecánicas lo hacen más rápidamente que las propiedades dieléctricas [33].

3.4 ENVEJECIMIENTO DEL PAPEL

El proceso de envejecimientos del papel es esencialmente una despolimerización. Cuando los vínculos entre las unidades en las cadenas de celulosa se rompen, el grado de polimerización se reduce y la resistencia mecánica cae con él. Cuando se obtiene el papel, éste presenta un grado de polimerización (GP) aproximadamente de 1255. Después de pasar por el proceso de secado en la fábrica éste GP se reduce a 800-1000 con un contenido en agua de 0,5%. La resistencia a la tracción se reduce en torno a un 20 % de su valor original. [35]

La resistencia a la tracción mecánica del papel depende de su grado de polimerización. Por debajo de un grado de polimerización de 200 no se garantiza que el transformador sea capaz de soportar los esfuerzos de repulsión de cortocircuitos y el transformador presentará fallas.

Las reacciones químicas que pueden provocar la despolimerización de la celulosa son la hidrólisis, pirólisis y la oxidación. Por tanto, los principales factores que influyen en el envejecimiento de la celulosa en los transformadores son la temperatura, la humedad y el oxígeno [36].

3.4.1 Envejecimiento del papel mediante hidrólisis

En este mecanismo de envejecimiento la degradación de la celulosa se debe a la hidrólisis y la posterior oxidación de los productos. Con la glucosa y las pentosas, como paso intermedio, los compuestos furánicos o furfural son los productos de la reacción [37].

La hidrólisis de una cadena de celulosa además de dar cadenas más pequeñas, da lugar a tres moléculas de agua por lo que el contenido de agua del aislamiento de un transformador va aumentando a lo largo de su vida pudiendo constituir un porcentaje considerable en peso de la masa total del aislamiento sólido del cual por lo general menos del 1% de la cantidad total del agua se disuelve en el aceite. La presencia de agua incrementa la tasa de degradación. Al comienzo de la vida de un transformador, el aislamiento de papel Kraft contiene en torno a un 0,5% de agua. Los niveles de agua en el transformador pueden aumentar hasta un 5% durante su vida útil [38].

La hidrólisis además de producir agua, produce CO, CO₂, ácidos y compuestos furánicos que son productos del envejecimiento del papel y no del aceite y por ellos, el análisis de furanos es un buen método de análisis del envejecimiento de un transformador, especialmente el 2-FAL se ha encontrado útil en el diagnóstico del transformador.

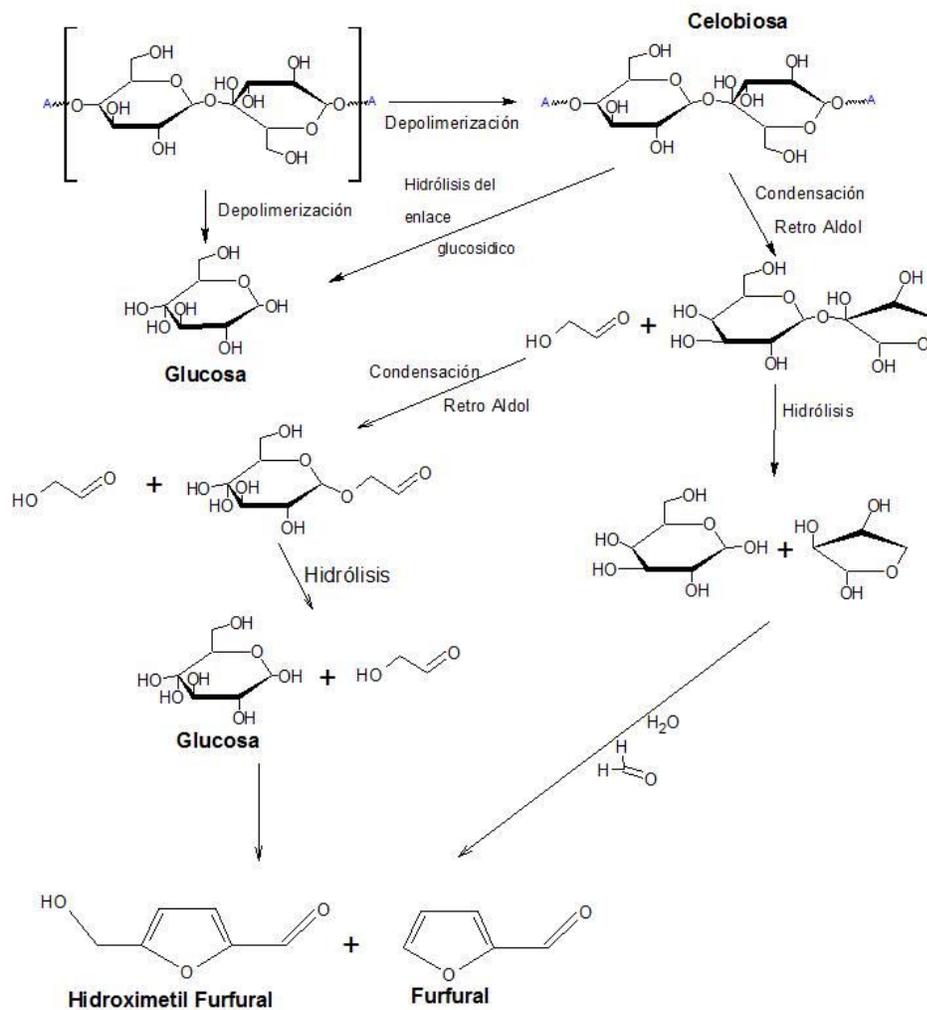


Figura 7. Mecanismo de conversión de la celulosa en 2-FAL y ácidos [38].

El CO y CO₂ son los últimos productos de degradación de todos los componentes de papel y cartón, y en menor cantidad son también productos de la degradación del aceite [38].

Los ácidos producidos por la rotura de las cadenas de celulosa se obtienen por las reacciones de deshidratación siguientes a la hidrólisis donde 5-hidroxi-2-furfural es el mayor producto cuya descomposición da ácido levulínico (el cual puede descomponerse en ácido polimérico) y ácido fórmico. La oxidación del papel también es causante de la producción de ácidos, tanto libres como grupos de ácidos unidos a la cadena de celulosa que hacen aumentar la acidez del sistema, y acelerar el proceso de envejecimiento que se atribuye a la hidrólisis catalizada por ácido y las reacciones de deshidratación [35]. De esta manera la hidrólisis es una reacción auto acelerada.

Una alta acidez en el aceite acelera el envejecimiento debido a que el deterioro del papel está combinación con el del aceite. La hidrólisis ácida se puede comprender usando dos sustancias modelo, las cuales son D-glucopiranososa y celobiosa demostrando así que la hidrólisis es catalizada por ácidos, es decir, es catalizada exclusivamente por iones hidrogeno H⁺ provenientes de los ácidos disociados, ya que los ácidos carboxílicos sin disociar no despolimerizan la celulosa [35].

El agua afecta a la concertación de H⁺ por causa de la disociación de los ácidos carboxílicos, y de esta manera ejerce una profunda influencia en el proceso de envejecimiento. Cuando los vínculos entre las unidades de celulosa y hemicelulosa son hidrolizados por el ácido se consume una molécula de agua por cada enlace roto. Sin embargo, cuando la actividad de agua en el sistema es muy baja, y sobre todo cuando la temperatura supera los 100 °C, la hidrólisis ácida de los enlaces internos continua, con relativa rapidez, por un conjunto de reacciones de deshidratación ácido-catalizadas que conducen a la liberación de tres moléculas de agua por cada unidad monosacárida.

El esqueleto de carbono de la unidad de azúcar se convierte al mismo tiempo en un derivado del furano, que es bastante estable al ácido, por lo que su medida puede usarse para proporcionar un índice arbitrario de la liberación de agua. Lundgaard sugiere que la hidrólisis de la celulosa es un proceso catalítico, donde la velocidad de la reacción depende de los ácidos disociados o iones que pueden entrar en las zonas amorfas de la celulosa [39].

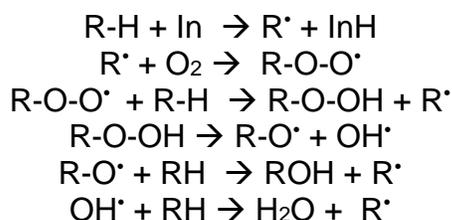
La sinergia entre el agua y los ácidos es muy clara. Obviamente, la tendencia de un ácido carboxílico de disociar es un parámetro importante para una contribución de los ácidos a la catálisis ácida. También la importancia del peso molecular de los ácidos se hace evidente, este efecto explica el hecho de que los ácidos de bajo peso molecular son absorbidos más fácilmente por las fibras de celulosa, mientras que los ácidos de gran peso molecular no lo son a causa de su polaridad inferior.

Para retardar el envejecimiento se puede mejorar el papel mediante la vinculación de sustituyentes voluminosos como los grupos éter-cianoetil a los grupos HO- de la celulosa y la hemicelulosa, o agregar bases débiles orgánicas como diciandiamida, la urea o la melamina con el fin de neutralizar los ácidos producidos por la oxidación del aceite y el papel. Cabe señalar que estas bases están sujetas a la hidrólisis acida, y el agua que se consume a cada paso, por lo que se pueden considerar como agentes químicos orgánicos desecantes [35].

3.4.2 Envejecimiento del papel mediante oxidación

La segunda causa principal de envejecimiento del papel es el oxígeno [20]. Es esencialmente una forma de pirólisis o combustión lenta, ya que sus productos finales son el agua y el dióxido de carbono. Hay muchos productos intermedios en el proceso oxidativo, como 2-furfural, hidroximetilfuraldehído y el monóxido de carbono que son producidos también por el proceso de la hidrólisis. Otros parecen ser producidos exclusivamente por la oxidación y su identificación tiene valor para diagnóstico. Estos productos son el 5-metil-2-fur-aldehído, 2-acetil-fúrano y alcohol furfúrico.

La despolimerización oxidativa es catalizada por radicales hidroxilo (OH), que se producen por la descomposición del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y de hidroperóxidos orgánicos (ROOH). El peróxido de hidrogeno se puede formar, por ejemplo, a partir del oxígeno y el agua por la reacciones catalizadas por los cationes de metales de transición (como Cu⁺, Cu²⁺ o Fe²⁺, Fe³⁺). Los radicales hidroxilo se forman a partir del peróxido de hidrogeno o ROOH en una reacción catalizada por trazas de Fe³⁺ y otros metales activos junto con pequeñas cantidades de compuestos auto oxidables como los fenoles, aminas aromáticas o tioles. Estos son especialmente importantes porque los grupos aromáticos tiol se introducen en la lignina durante el proceso de fabricación Kraft. El grupo de los fenólicos también se forman por la oxidación de compuestos aromáticos en el aceite, y también están presentes debido a la adición de antioxidantes, aunque no hay evidencia en la actualidad que este último tenga ningún efecto perjudicial [35]. También se ha sugerido que la oxidación se reduce en ambiente ácido, lo que reducirá la importancia de estas reacciones con el tiempo [38]. A continuación se plantean las posibles reacciones que suceden en el proceso de Oxidación. [40]:



Donde In^{\bullet} cualquier especie química con uno o más pares de electrones desapareados incluyendo el O_2 capaz de extraer un átomo de Hidrógeno a un hidrocarburo.

3.4.3 Envejecimiento del papel mediante pirólisis

La pirolisis hace referencia a un proceso que puede tener lugar en ausencia de agua u oxígeno o cualquier otro agente que pueda iniciar la descomposición. A temperatura normal o sobrecarga ($\leq 140^{\circ}C$) este proceso es de poca relevancia. A altas temperaturas, pueden ocurrir defectos con la consiguiente generación de H_2O , 2-Furfural, CO y CO_2 [16].

La pirolisis puede llevarse a cabo a distintas velocidades de calentamiento, distinguiéndose así la pirolisis lenta, rápida, la pirolisis flash y la reactiva. La primera, también conocida como la pirolisis convencional o carbonización, ocurre a temperaturas entre 400 y $600^{\circ}C$, con tiempos de residencia de horas y la carbonización, donde los productos principales son sólidos.

En el intervalo de 250 a $350^{\circ}C$ tiene lugar la fase cuantitativamente más importante de la pirolisis, completándose en este intervalo la descomposición térmica en su mayor parte la de la celulosa. Las reacciones principales consisten en rupturas de enlaces glicosídicos con la consiguiente despolimerización parcial del componente celulósico de la madera [22].

El proceso de pirolisis conduce al rendimiento de diferentes cantidades de gas, líquido y carbón, según las condiciones de operación, fundamentalmente velocidad de calentamiento y temperatura final [16].

Durante la carbonización tiene lugar la reorganización de los átomos de carbono en estructuras microcristalinas tipo grafito. A medida que aumenta la temperatura, los compuestos primarios se polimerizan e independientemente de que el material original tenga cadenas alifáticas o aromáticas, se origina un sistema planar de moléculas tipo benceno condensadas, formándose así un sólido como resultado de las uniones C-C entre planos vecinos.

Desde 400 hasta $700^{\circ}C$ estos sistemas condensados crecen gradualmente, pero todos los átomos periféricos están unidos por enlaces químicos a átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbonados, estas sustancias tienen alta resistividad eléctrica. Entre 700 y $800^{\circ}C$, muchos de los átomos de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados son eliminados, dejando pequeños cristallitos con estructura similar al grafito lo que coincide con una drástica reducción de la resistividad eléctrica o un mayor ordenamiento observado por Difracción de Rayos X (XRD) [26]

3.4.4 Envejecimiento del papel en función de la posición

La temperatura de un transformador no tiene una distribución uniforme, sino que en un transformador en servicio la parte superior de las bobinas está más caliente que la parte central y que la parte inferior. Esto se debe a dos causas principales, la primera es que el aceite del transformador se mueve por diferentes densidades, de modo que el aceite frío baja y el caliente sube recogiendo el calor que van soltando los devanados y calentándose aún más. La segunda se debe a que los extremos de las bobinas se tienen unas pérdidas adicionales superiores a las que se tienen en la parte central debido al efecto borde. Todo ello hace que la parte superior envejezca más deprisa y por tanto el fin de vida del transformador estará más relacionado con el fin de vida de la zona superior de los arrollamientos.

Cuando se toman muestras para calcular el grado de polimerización (DP) medio de una bobina se debe tomar muestras uniformemente repartidas a lo largo de la altura de la bobina. Si, por ejemplo, se hubieran tomado demasiadas muestras de la zona superior de esta (donde es más fácil de obtener las muestras en la práctica) los valores de DP serán demasiados bajos ya que en estas zonas se produce mayor stress térmico y por lo tanto mayor degradación.

El papel aislante que se encuentra en la parte superior de la bobina es el que más envejecido se encuentra y por tanto es la parte de papel que más riesgo de fallo tiene, por tanto es el que mejor indica el grado de envejecimiento de un transformador. Si es posible se deben tomar muestras de la bobina en cualquier posición de su eje axial, comenzando a tomar medidas en el centro de la bobina y posteriormente se tomarían muestras equidistantes tanto en la parte superior como inferior para el cálculo de la media de DP. Si el estudio se realiza en transformadores trifásicos, las muestras deben ser tomadas en la columna del centro del transformador ya que allí se acumula el mayor stress térmico [37].

3.5 MÉTODOS PARA DETERMINAR EL GRADO DE POLIMERIZACIÓN

Cuando se degrada el papel aislante ubicado en el interior del transformador, el valor del grado de polimerización disminuye y se producen monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) y furanos, entre otros compuestos. A raíz de la presencia de estos compuestos derivados de la degradación del papel aislante, es que se han elaborado tres métodos con los cuales se pueden detectar cambios en la condición de la celulosa del papel: medición de los compuestos furánicos (furanos) disueltos en el aceite, de los gases disueltos en el aceite (CO, CO₂) estos son considerados métodos indirectos, ya que las pruebas no se realizan directamente en una muestra de papel obtenida del devanado, sino en el aceite muestreado del equipo [41] Y medición del grado de polimerización.

3.5.1 Determinación de la concentración de los óxidos de carbono

Una técnica indirecta para la valoración del aislamiento sólido es mediante el análisis de gases disueltos (DGA). En sentido contrario al método de Grado de polimerización, el DGA puede ser fácilmente aplicado a un transformador en funcionamiento [42]. Para el análisis del aceite aislante de transformador, específicamente la concentración de gases, la generación de tasa y la cantidad de gases combustibles, se emplea un análisis de DGA, en la norma ASTM D-3612 (método de análisis para la determinación de gases en aceite mineral dieléctrico por cromatografía de gases) se indica cómo realizarlo.

Tamura [43] reporta una relación entre la cantidad de Óxidos de Carbono, CO y CO₂, disueltos en el aceite del transformador y el grado de polimerización del papel aislante. De Pablo [42] reporta que el agua y el dióxido de carbono, son los principales productos de la degradación térmica de la celulosa. Por lo tanto, la proporción de CO/CO₂ es normalmente usada como un indicador de tal degradación.

De acuerdo al estándar de la IEEE las proporciones de CO/CO₂ son normalmente un poco superiores a siete, siempre que los respectivos valores de CO₂ y CO sean mayores a 5000 ppm y 500 ppm con el fin de mejorar la exactitud del método. Cuando la proporción es menor de tres, la degradación del papel es severa. Cuando la relación de las proporciones es superior a diez indica un fallo a temperaturas menores de 150 °C.

De acuerdo a Duval [44], las fallas en el transformador empiezan a surgir cuando la razón entre las concentraciones de los gases es menor que seis. Los diagnósticos del aislamiento sólido usando las concentraciones de CO y CO₂ no son muy confiables, pues los óxidos de carbono pueden ser generados también por una oxidación a largo plazo de los componentes presentes en el aceite, o como resultado de una fuga en el transformador y por medio de la cual existe intercambio de gases con la atmósfera [45], Además de todos los factores exógenos que contribuyen en la degradación del papel aislante, como la construcción y sellado del transformador, e incluso el porcentaje de carga, . En el gráfico 6 se muestra la relación entre el DP y la relación CO/CO₂.

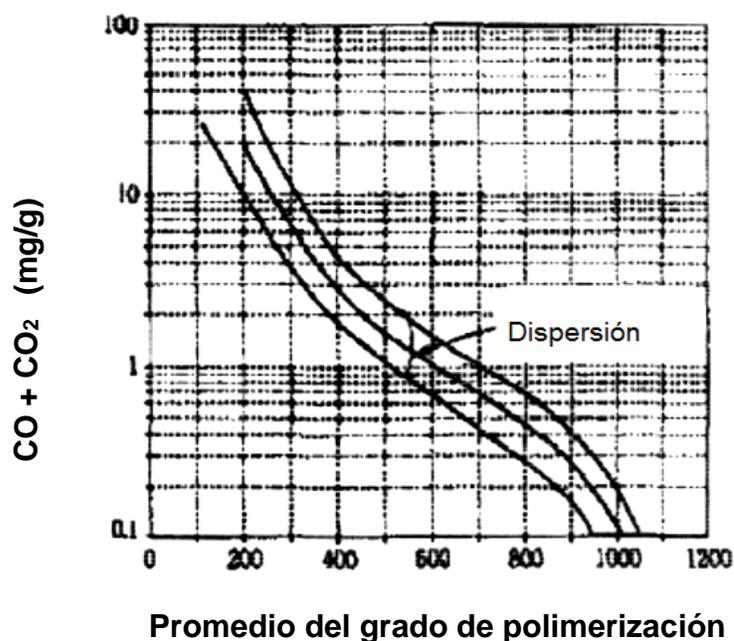


Figura 8. Proporciones de CO/CO₂ vs. GP [42].

3.5.2 Determinación del contenido de furanos

Los compuesto furánicos, que son principalmente producidos por procesos de oxidación e hidrólisis del papel, pueden ser directamente extraídos del aceite para caracterizar la descomposición térmica del papel aislante [46]. La concentración de Furanos en el aceite del transformador de pende de la relación másica entre el aceite y la celulosa. [47], Levoglucosano permite la formación de compuestos furánicos a una temperatura superior a 200°C y la tasa de producción de furanos, está relacionada con la cantidad de enlaces glicosídicos rotos. [48]

Al presentarse una sobre temperatura en el devanado del transformador, ya sea por una sobrecarga o por la presencia de fallas recientes, se han encontrado cantidades considerables de compuestos furánicos disueltos en el aceite. Las temperaturas a las cuales ocurre la degradación de la celulosa y la presencia de niveles anormalmente altos de oxígeno y humedad, determinan qué compuestos son formados, tomando en consideración que el mecanismo de hidrólisis oxidativa es la fuente más importante del furano tipo 2-FAL en transformadores en operación. En modelos experimentales, los siguientes furanos han sido encontrados [49]: 2-furfurol (FOL), 2-furfural (2-FAL), 2-acetil-furano (2-ACF), 5-hidroximetil-2-fufural (5-HMF) y 5-hidroximetil-2-furfural (5-MEF). En muchos casos solamente el 2-FAL ha sido encontrado por sobre el límite de detección (10 µg/l.).

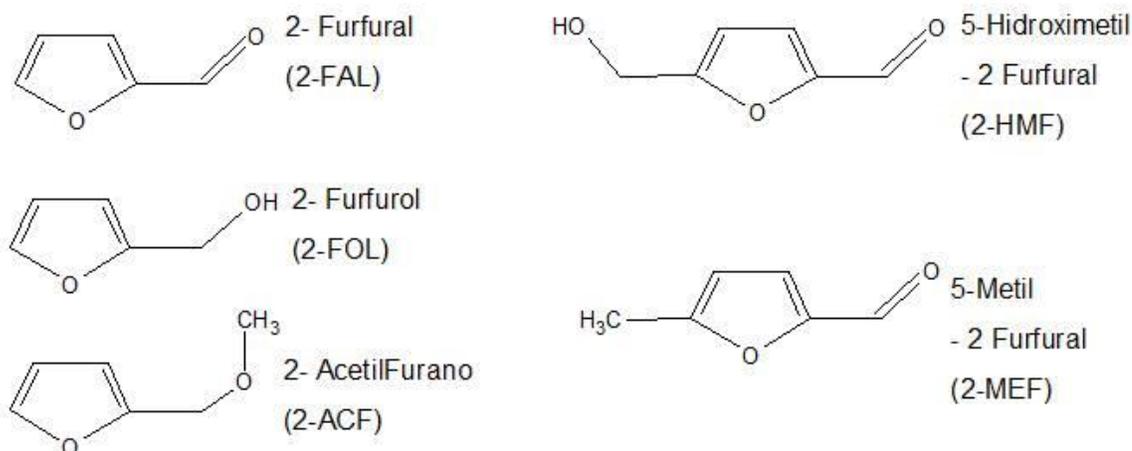


Figura 9. Compuestos furánicos detectados en transformadores [49].

En la degradación por Hidrólisis de la celulosa se han encontrado estos compuestos furánicos 2-FAL, 5-HMF y 5-MEF, en un rango de temperatura entre 100 -200°C siendo la concentración de 2-FAL la predominante. Mediciones experimentales proporcionaron que el valor del DP decrece, cuando incrementa la concentración de furanos en el aceite del transformador y existe una relación logarítmica entre la concentración de 2-FAL y el DP. [50-52].

Investigaciones avanzadas han demostrado que solo 2-FAL y 5-HMF son detectados a temperaturas de 120°C, la concentración de ambos compuestos incrementan con el aumento de la temperatura hasta los 160°C, después cualquiera de los dos empieza a decrecer. Igualmente se reporta que la concentración de todos los derivados furánicos incrementa exponencialmente con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo y luego decrecen. [53]

Chendong propuso una relación lineal entre la concentración en escala logarítmica de Furfural y el valor del DP. Como se muestra a continuación:

$$\log(2FAL) = 1.51 - 0.0035 DP_v \quad \text{Ec (1)}$$

Donde 2-FAL es la concentración de Furfuraldehído en mg/L. De Pablo [42] reporta la siguiente correlación entre 2-FAL y e DP:

$$DP_v = \frac{7100}{8.88 + 2FAL} \quad \text{Ec (2)}$$

Donde 2-FAL es la concentración de Furfuraldehído en mg/Kg de aceite. Sin embargo se ha notificado que el papel de todos los devanados no se degradan con el mismo ritmo, ya que también depende de las condiciones de

funcionamiento del transformador. La fórmula que se obtuvo fue entonces la siguiente:

$$DP_v = \frac{7100}{8.88+2FAL+1} \quad \text{Ec(3)}$$

3.5.3 Determinación del grado de polimerización

El grado de polimerización (GP) es una técnica directa, aplicada para evaluar la condición de papel aislante en el transformador de potencia como se indica en la norma IEC 60450 [54].

Valor GP revela una fuerte correlación entre el deterioro del papel aislante y la formación de productos de envejecimiento. El número de monómeros anhidro- β -glucosa, $C_6H_{10}O_5$ (también conocidos como GP) en la cadena de celulosa son un indicador directo de la descomposición de esta. Con la técnica de GP, la longitud de la cadena de celulosa se mide por el promedio GP basado en viscosidad (GP_v) método para determinar la calidad de la celulosa [55].

El método Viscosímetro para determinar los valores de GP fue introducido por Staudinger en principios de 1930 [56] y la correlación de la viscosidad intrínseca con el peso molecular, conocido como la ecuación Martin-Houwink y se formuló en 1940, [47]. La viscosidad intrínseca de un polímero en una solución diluida se correlaciona con el volumen hidrodinámico de la molécula en solución, la cual depende de la forma y el tipo de polímero [56]. Sin embargo, Ecuación de Martin-Houwink sólo era válida para las soluciones diluidas aproximadamente entre 0,1 a 1,0%, ya que la relación de GP y la viscosidad intrínseca sólo es lineal dentro de este intervalo [32].

$$\eta_r = 1 + B_m + D_m^2 \quad \text{Ec(4)}$$

Donde η_r es la viscosidad relativa que se obtiene dividiendo la viscosidad absoluta η entre la viscosidad del solvente η_0 , m es la molalidad y B y D son constantes características del sistema y de la temperatura a la que se encuentra sometido.

El coeficiente B que aparece en la ecuación, está relacionado con el tamaño y forma de las moléculas de soluto y también dependen del tipo y magnitud de las interacciones soluto-solvente.

De acuerdo con la teoría hidrodinámica, se ha planteado que en soluciones muy diluidas, para las cuales el término D_m^2 en la ecuación 4 se hace insignificante el coeficiente B de viscosidad, puede expresarse en términos del volumen hidrodinámico V_H , o sea el volumen molar efectivo de soluto que tienden a rotar en las líneas de flujo, mediante la siguiente ecuación:

$$B = k V_H * 10^{-3} \quad \text{Ec (5)}$$

Donde k es una constante que depende de la geometría de las moléculas de soluto y que tiene un valor de 2.5 para partículas esféricas no solvatadas en un solvente normal no estructurado. El caso de las partículas elipsoidales el valor de k es de aproximadamente 2.5 si la geometría molecular no se aleja notoriamente de la forma esférica y en general oscila entre 0 y 2.5 para especies no solvatadas en un solvente no estructurado. Como la celulosa es un polímero lineal ordenado, el valor de k es de 7.5×10^{-3} [57].

El procedimiento estándar ASTM D-4243, utiliza la **fórmula de Martin** para calcular la viscosidad intrínseca.

Shroff y Stannett [36] demostraron que la fuerza de tracción del papel es proporcional con el valor DP hasta que el transformador llega al final de su vida como se muestra en la figura 7. El papel Kraft Nuevo tiene una longitud media DP de alrededor de 1000 a 1500 y la resistencia a la tracción es de aproximadamente 1200. Cuando el valor de DP disminuye 1000-450, es considerado como moderado deterioro y la fuerza es prácticamente constante. Sin embargo, cuando el valor de DP está cayendo por debajo de 450, es un indicador de que la resistencia mecánica en papel es crítica. El cambios de color del papel es de marrón a oscuro cuando los valores de DP se encuentra en el intervalo de 200 a 250, y cuando alcanza una valor entre 150 a 200, se considera que el papel no tiene resistencia mecánica ya, y la vida útil del transformador es acabó [58-61]. La correlación entre la DP de papel de aislamiento y su resistencia mecánica se resume en la Tabla 3.

Tabla 3. Significado de los rangos de Grado de Polimerización

Rango de Valores de DP	Resistencia Mecánica	Significado
1200-700	Excelente	óptimas condiciones
700-450	Constante	Deterioro moderado
450-250	Crítica	Deterioro Extensivo
< 250	Sin resistencia	Criterio de fin de vida

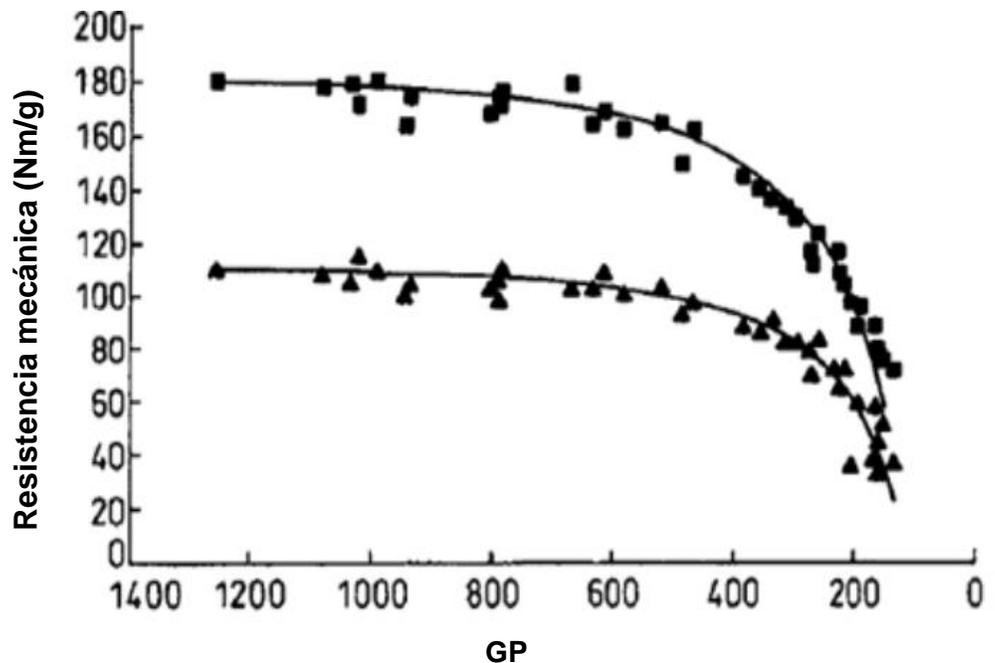


Figura 10. Relación entre el GP y la Resistencia Mecánica [38].

3.6 MEDIDA DE LA VISCOSIDAD

Algunos fluidos, fluyen más fácilmente que otros. La propiedad que caracteriza la resistencia de un fluido a fluir es la *viscosidad* η , la cual tiene como principio que el caudal de un líquido o gas a través de un tubo es inversamente proporcional a esta. [62]

La viscosidad es una de las propiedades más importantes de las soluciones poliméricas. La viscosidad depende de la estructura química del polímero, de las interacciones con el disolvente y del peso molecular. Normalmente, una molécula de alto peso molecular en un buen disolvente adquiere un gran volumen hidrodinámico y la viscosidad de la solución aumenta. Los polímeros modifican la reología (viscosidad) de un líquido debido a su alto peso molecular. Además de los enredos entre cadenas y las interacciones polímero-disolvente. El comportamiento en solución se puede predecir considerando la estructura química y el volumen hidrodinámico (volumen ocupado por la cadena solvatada).

La viscosimetría de soluciones diluidas está relacionada con la medida de la habilidad intrínseca de un polímero para incrementar la viscosidad de un disolvente a una temperatura determinada y es útil para obtener información

relacionada con el tamaño y la forma de las moléculas de polímero en solución y las interacciones polímero-disolvente. En el régimen diluido la viscosidad de una solución polimérica (para concentraciones de polímero muy bajas) es determinada relativa a la viscosidad del disolvente. Los siguientes términos son definidos en estos casos [63]:

3.6.1 Viscosidad específica:

Hace referencia a la fricción interna de un líquido, y se puede calcular comparando la velocidad del flujo del líquido a través de un tubo, con la de un líquido estándar. En el caso de un polímero en solución la viscosidad de referencia se determina midiendo el tiempo de flujo del solvente puro y posteriormente se determina el tiempo de flujo del conjunto polímero-solvente y se calcula de acuerdo a la ecuación 6 [64]:

$$n_s = \frac{T_s - T_0}{T_0} \quad \text{Ec(6)}$$

3.6.2 Viscosidad Intrínseca:

Es una medida indirecta del peso molecular, o sea, del tamaño promedio de las moléculas que definen al polímero. Cualquier disminución en la viscosidad del polímero tiene implícita la disminución de la cadena de monómeros que conforman su estructura [64].

3.6.3 Fluidos Newtonianos

Un fluido newtoniano es un fluido cuya viscosidad puede considerarse constante en el tiempo. Los fluidos newtonianos son uno de los fluidos más sencillos de describir. La curva que muestra la relación entre el esfuerzo o cizalla contra su velocidad de deformación es lineal. El mejor ejemplo de este tipo de fluidos es el agua en contraposición al pegamento, la miel o los geles que son ejemplos de fluido no newtoniano. [65]

3.6.4 Fluidos No Newtonianos:

Un fluido no newtoniano es aquel fluido cuya viscosidad varía con la temperatura y la tensión cortante que se le aplica. Como resultado, un fluido no newtoniano no tiene un valor de viscosidad definido y constante, a diferencia de un fluido newtoniano. Particularmente las soluciones concentradas, así como soluciones de polímeros y otros materiales moleculares complejos son, usualmente, no newtonianas [66].

3.7 TIPOS DE COMPORTAMIENTOS NO NEWTONIANOS

Una gran cantidad de fluidos, presentan desviaciones de la ley de Newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de cizalla aplicada; la diferencia básica entre el comportamiento Newtoniano y el no Newtoniano es la longitud de la molécula del fluido, de forma que aquellos fluidos con moléculas de pequeño tamaño (agua, metanol, etanol) presentan un comportamiento Newtoniano en contraposición de aquellos (disoluciones de polímeros, polímeros fundidos) que posean moléculas de mayor tamaño [67-69].

Es muy importante tener en cuenta la variación que pueda sufrir la viscosidad de un fluido que no sigue la ley de Newton (Fluido no Newtoniano) con la velocidad de deformación. En la figura 11 se representa el esfuerzo de cizalla frente a la velocidad para algunos de estos comportamientos que se alejan de la ley de Newton, este tipo de curvas se denominan normalmente curvas de flujo y se usan corrientemente para expresar el comportamiento reológico de los fluidos [70].

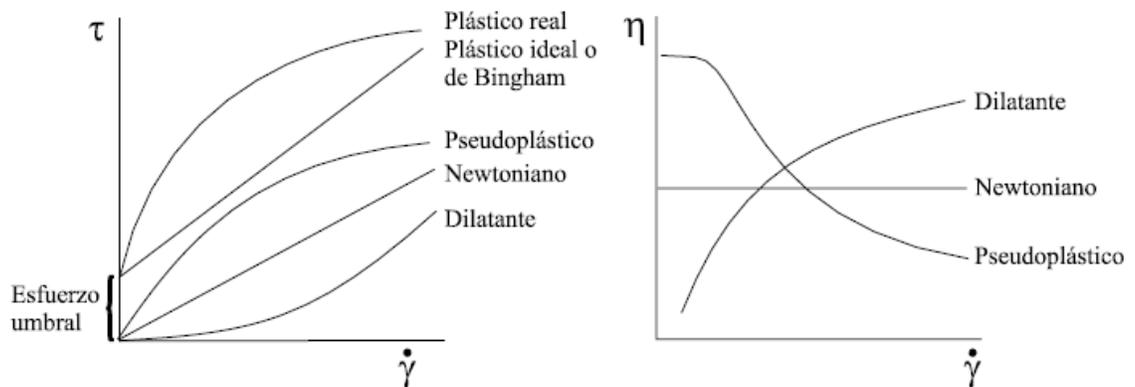


Figura 11. Curvas de flujo para distintos tipos de comportamiento [70].

3.7.1 Comportamiento dilatante:

Lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada, causado por reorganizaciones en su microestructura. Los fluidos que siguen este comportamiento son poco numerosos, podríamos citar suspensiones de almidón en agua, y ciertas suspensiones de PVC [71].

3.7.2 Comportamiento plástico:

La plasticidad es un fenómeno que muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de energía, cuando estos materiales son sometidos a esfuerzos menores que cierto valor umbral (esfuerzo de rendimiento) [72]; mientras que con un esfuerzo superior al umbral se

deforman continuamente como un fluido, siendo el esfuerzo una función, lineal o no, de la velocidad de deformación [73].

3.7.3 Comportamiento pseudoplástico:

Son materiales que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación [74]. Muchos materiales muestran este tipo de comportamiento en mayor o menor grado y es el comportamiento más común. Así por ejemplo, numerosas sustancias que se encuentran en emulsiones, suspensiones, o dispersiones son ejemplos de este tipo de fluidos [75].

Quizá, por ser el comportamiento más común, y encontrarse en gran cantidad de sustancias de aplicación industrial ha sido ampliamente estudiado. Disoluciones de polímeros y polímeros fundidos muestran este tipo de comportamiento, siendo la pseudoplasticidad más o menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión [76]. La pseudoplasticidad de los polímeros fundidos o disueltos se puede explicar de acuerdo a la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y al desenmarañamiento de las mismas. En ausencia de cizalla, un polímero fundido se encontraría en un estado aleatorio de “equilibrio”, como el de la figura 12, en el cual la movilidad en las cadenas del polímero, propiciada por la temperatura, produce la simultánea desaparición y formación de interacciones entre las distintas cadenas poliméricas, siendo el resultado neto nulo; la presencia de dichas interacciones y los posibles enmarañamientos entre las cadenas poliméricas son los responsables de la viscosidad del fluido η [77].

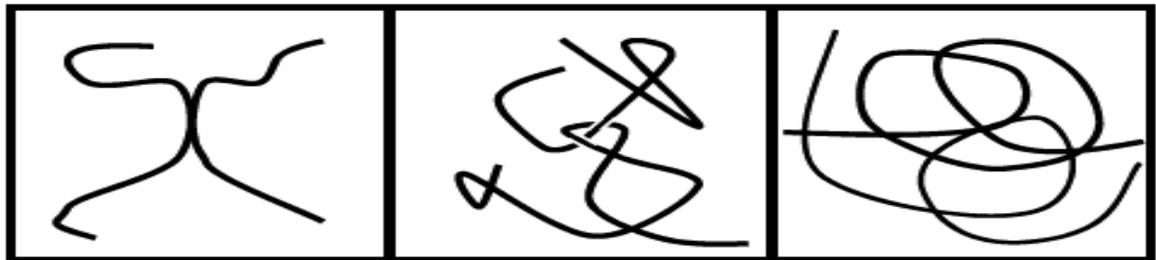


Figura 12. Representación esquemática de los posibles enlazamientos entre cadenas poliméricas [77].

Cuando comienza a actuar un esfuerzo de cizalla sobre el fluido se produce una mayor destrucción de las interacciones entre las cadenas poliméricas, pero la movilidad térmica es capaz de compensarlas creándolas por otra parte, dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del fluido [78].

Sin embargo, si se continúa aumentando el esfuerzo de cizalla, se puede alcanzar un momento a partir del cual se destruyen más interacciones de las que se crean, dando lugar a una pérdida de la estructura presente; por otra parte, se puede

producir también un desenmarañamiento y una alineación de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas, siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del fluido (pseudoplasticidad) [73].

3.8 FACTORES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE LA VISCOSIDAD

Por lo general, las soluciones acuosas de los polímeros solubles en agua muestran comportamiento pseudoplástico. Esto significa que la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de cizallamiento. La viscosidad de las soluciones poliméricas en cambio, depende de la conformación de los polímeros en solución y cómo las repulsiones coulombicas o el impedimento estérico pueden provocar la expansión de la cadena para incrementar la viscosidad de las soluciones [79].

3.8.1 Variación de la viscosidad con el tiempo de aplicación de la cizalla.

A menudo los valores de viscosidad encontrados para unos determinados valores de velocidades de cizalla no se mantienen constantes conforme aumenta el tiempo de aplicación de la deformación. Si el valor de esta viscosidad disminuye es el caso de un fluido *tixotrópico*, mientras que si aumenta es un fluido *reopéctico* [80]. Por lo tanto, el comportamiento de un fluido de estos tipos depende en gran medida de la historia y distintas curvas podrían obtenerse para una misma muestra, dependiendo del procedimiento experimental. Ejemplos de fluidos tixotrópicos son pastas de almidón, gelatinas, pinturas, adhesivos, etc. Sin embargo la reopexia es un fenómeno más difícil de encontrar. Las causas más comunes que provocan la variación de la viscosidad con el tiempo suelen estar asociadas a ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que formen una estructura reticular en la muestra [81].

El efecto de la tixotropía en una muestra podría ser observado en la figura 13 donde se observa una reducción en la viscosidad tras la aplicación previa de una cizalla; de esta forma se observa un ciclo de histéresis denominado a veces como ciclo de tixotropía al medirse una viscosidad mayor durante una primera medida, al incrementar la velocidad de cizalla, que durante la segunda medida, al disminuir paulatinamente la velocidad de cizalla [80].

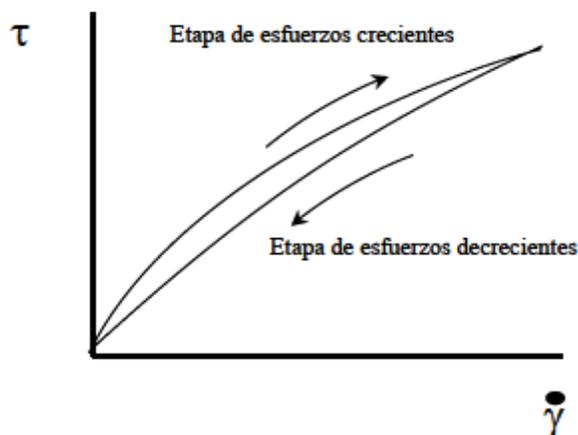


Figura 13. Ciclo de histéresis observado para un fluido Tixotrópico [80].

Experimentalmente es difícil detectar diferencias entre la pseudoplasticidad o la tixotropía ya que los efectos combinados de la cizalla y el tiempo pueden superponerse durante una medida, con el inconveniente añadido de que la mayoría de los fluidos tixotrópicos son pseudoplásticos [80].

3.8.2 Efecto de la concentración del polímero:

En general, al aumentar el peso molecular y/o la concentración del polímero se incrementa la viscosidad de la solución [82]. Como la concentración del polímero aumenta, la distancia entre las moléculas de este disminuye. El agrupamiento de las largas cadenas flexibles se incrementa, y las fuerzas de Van der Waals serán más grandes, de modo que será más difícil para las moléculas de polímero deformarse. Sin embargo, cuando se trata de pesos moleculares muy elevados, los polímeros son propensos a la degradación por cizallamiento [83].

Otro aspecto que debe ser considerado son las interacciones que existen en disolución, ya sean iónicas, estéricas o hidrófobas. Casi siempre, de estas interacciones dependen de la extensión de la cadena de polímero y, por lo tanto, las propiedades que se le confiera a la disolución. [66]

3.8.3 Influencia de la temperatura:

La dependencia es exponencial y puede haber variaciones de hasta un 10% por cada 1°C modificado. En relación con este aspecto, hay dos factores que deben ser considerados (a) la temperatura a la que se somete el polímero, y (b) el período de tiempo que se mantenga esta condición. En general, las soluciones poliméricas pierden viscosidad con el incremento de la temperatura; por otro lado, cuando las soluciones de polímeros pasan períodos de tiempo prolongados a

elevadas temperaturas, ocurre degradación de las cadenas poliméricas, lo cual también afecta la viscosidad de la solución. [66]

4 METODOLOGÍA

4.1 CARACTERÍSTICAS DEL PAPEL KRAFT

La muestra de papel kraft para realizar los ensayos de determinación del Grado de Polimerización en papeles nuevos fue tomada de un carrito de papel marca Munksjö, cuyas especificaciones se encuentran en la siguiente tabla. Para la determinación del GP en papeles en uso se sometió una muestra del mismo papel a las condiciones de fabricación y secado a las se encuentra en un transformador de Potencia [84].

Tabla 4. Especificaciones técnicas del papel Kraft

PROPIEDADES	UNIDADES	VALORES TESTEADOS
Gramaje	g/m ²	37.6
Espesor de relleno / 5 hojas	Mm	49
Densidad aparente	g/cm ³	0.767
Resistencia al aire	s/100cc	348
Permeabilidad al aire	µm/Pa*s	0.37
Contenido de humedad	%	5.6
Asenso capilar en 10 min	Mm	5.0
Resistencia a la tracción MD	kN/m	3.85
Resistencia a la tracción MD	Kg/mm ²	8.0
Resistencia a la tracción CMD	kN/m	1.73
Resistencia a la tracción CMD	Kg/mm ²	3.6
Índice de tracción MD	Nm/g	102.4
Índice de tracción CMD	Nm/g	46.0
Elongación MD	%	2.2
Elongación CMD	%	5.8
Resistencia al rasgado MD	Mn	251
Resistencia al rasgado CDM	Mn	276
Índice de rasgado MD	mN*m ² /g	6.7
Índice de rasgado CDM	mN*m ² /g	7.3
Resistencia al estallido	KPa	174
Índice de estallido	kPa*m ² /g	4.6
Contenido de Ceniza	%	<0.50
Rigidez dieléctrica en el papel	kV/mm	60
Factor de disipación	tan δ	0.0038
pH del extracto acuoso		6.7
Conductividad del extracto acuoso	mS/m	2.0
Rigidez dieléctrica en el aire seco	kV/mm	10.6
Contenido de Nitrógeno	%	1.5
Grado de Polimerización		1200

4.2 VERIFICACIÓN DE LA CONSTANTE DEL VISCOSÍMETRO

El aparato para medir la viscosidad se describe en el la norma ASTM-445 y D446 ambas normas se encuentran en el anexo A.

- El método tiene aplicación a los líquidos que presenta comportamientos Newtonianos y No Newtonianos.
- La gama de viscosidades cubiertas por este método es de 0.02 mm²/s a 300000 mm²/s a todas las temperaturas.
- Los valores se referencian en las unidades del SI. Para la viscosidad cinemática están dadas en mm²/s y para la viscosidad dinámica en mPa·s.

Se usó un viscosímetro de Ubbelodhe Marca Cannon Referencia M323, con constante de 0.009984 cSt/s o 9.984 x 10⁻⁹ m²/s².

Tabla 5. Información del viscosímetro de Ubbelodhe marca Cannon

Constante	Incertidumbre expandida	Rango de viscosidades cinemática
mm ² / s ²	%	mm ² / s, (cSt)
0.009984	0.156	2-10

Datos de Calibración del Viscosímetro, dados por el proveedor a una temperatura de 40°C.

Tabla 6. Datos de calibración a 40°C del viscosímetro Ubbelodhe

Estándar	Viscosidad Cinemática mm ² / s, (cSt)	Tiempo de Flujo s	Constante mm ² / s ² (cSt/s)
I2	2.428	243.18	0.009986
I3	3.860	386.65	0.009982
PROMEDIO			0.009984

La constante del viscosímetro se corroboró en el laboratorio a 20°C una vez obtenido tal valor, se calcula el porcentaje de error de entre el valor hallado experimentalmente y el valor dado en el certificado del fabricante por medio de la ecuación 7:

$$\% \text{ de error} = \frac{C_{teórica} - C_{Experimental}}{C_{teórica}} * 100 \quad \text{Ec(7)}$$

La constante del viscosímetro fue corroborada en el laboratorio con un Estándar N2 marca Cannon con número de lote 14201, de la siguiente composición: n-Tetradecano (90-95%) y n-Decano(5-10%)

A continuación se resumen las propiedades del estándar para calcular la constante del viscosímetro

Tabla 7. Certificado de análisis del Estándar N2

Temperatura		Viscosidad Cinemática	Viscosidad Dinámica	Densidad
°C	°F	mm ² /s (cSt)	mPa· s (cP)	g/cm ³ (g/mL)
20.00	68.00	2.916	2.221	0.7617
25.00	77.00	2.639	2.001	0.7582
37.78	100.00	2.095	1.569	0.7491
40.00	104.00	2.021	1.510	0.7475
50.00	122.00	1.728	1.280	0.7404
80.00	176.00	1.170	0.8412	0.7190
98.89	210.00	0.9557	0.6742	0.7055
100.00	212.00	0.9448	0.6658	0.7047

El cálculo de la constante del viscosímetro se hace como lo indica la ecuación 8:

$$c = \frac{\eta}{\rho \cdot T} \quad \text{Ec (8)}$$

Donde:

η : es la viscosidad del estándar a la temperatura del ensayo

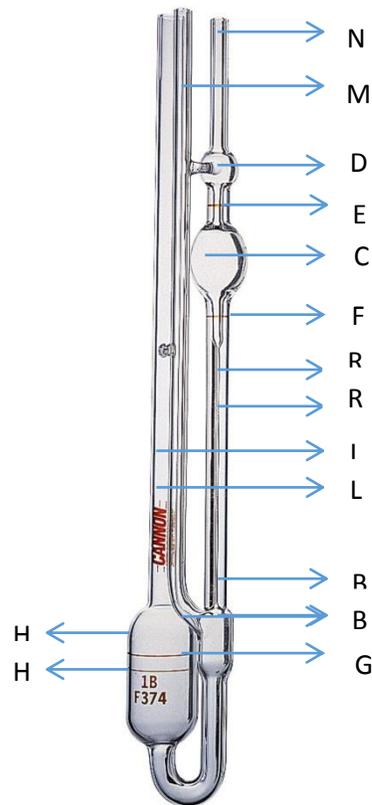
ρ : Es la densidad del estándar

T: es el tiempo del flujo del estándar entre la marca superior e inferior del viscosímetro

Para la determinación del tiempo de flujo del estándar, de la solución de Cupriletilendiamina 1.0 M y el conjunto de la muestra de papel Kraft en CuED, se debe realizar el siguiente procedimiento: Tomar un volumen aproximado de 15 mL con una pipeta y transvasarlo al reservorio del viscosímetro (mostrado en la figura 14) por medio del tubo L de tal forma que el volumen quede entre las marcas G y H del reservorio, una vez hecho esto se introduce el viscosímetro en el baño termostático y se deja reposar por un periodo de una hora, pasado este tiempo se coloca un dedo sobre el tubo (M) y se aplica succión en el tubo (N) hasta que el líquido alcance el centro del bulbo (D), remueva la succión del tubo (N) y el dedo del tubo (M), tome el tiempo de flujo del líquido mientras este se desplaza entre las

marca superior (E) e inferior (F) del bulbo (C) con un cronómetro de precisión 0.001 s. A continuación se muestra la imagen del viscosímetro de Ubbelodhe.

Viscosímetro de Ubbelodhe



L. Tubo de llenado del viscosímetro.

G. Marca superior del reservorio.

H. Marca inferior del reservorio.

B. Bulbo por el que drena el fluido.

F. Marca inferior del bulbo principal.

C. Bulbo principal contenedor de líquido.

E. Marca superior del bulbo principal.

D. Bulbo auxiliar.

M. Tubo de generación de vacío.

N. Tubo de Succión.

R. Capilar del viscosímetro.



Figura 14. Viscosímetro de Ubbelohde y baño termostático (autor).

4.3 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

4.3.1 Método de estufa

Se necesita un pesamuestras impermeable al vapor de agua y tapas con cierre hermético, el horno debe contar con secador por ventilador y control termostático con ± 0.2 °C. Una vez establecidas estas condiciones se tara el pesamuestras y se procede a tomar una muestra de papel de aproximadamente 2.0 g, se pone en el pesamuestras y se introduce en el horno a una temperatura de 105°C hasta que la muestra alcance una masa constante, significando ello que no hay más pérdida de agua, tal proceso puede tomar entre 2 y 18 h. Una vez se alcance el estado constante, se procede a poner el pesamuestras en un desecador hasta que se enfríe, esto requiere de un tiempo aproximado de 45 minutos a 1 hora y finalmente se calcula la masa de agua perdida por gravimetría. Si la cantidad de muestra es insuficiente para calcular la humedad por los métodos 1 ó 2 se calculara de la tabla 1 del anexo C con la relación cantidad de agua contenida vs Humedad relativa del aire.

Para la determinación termogravimétrica de la humedad de las muestras de papel Kraft por este método se utilizó un horno con las características mencionadas en la tabla 8.

Tabla 8. Especificaciones técnicas del horno DIES

Marca del horno	DIES
Modelo	115
Rango de temperatura	Desde +7 °C hasta 260°C
Tipo de Control	Microprocesador con indicación digital
Resolución del control	$\pm 2^\circ\text{C}$
Resolución de la medida	$\pm 1^\circ\text{C}$

Para la determinación del contenido de humedad en base seca en la muestra cuando esta se hace por el método de la estufa se utiliza la ecuación 9:

$$H = \frac{M - M_0}{M_0} \quad \text{Ec(9)}$$

Donde:

M: Masa de la muestra inicial usada para la determinación del contenido de humedad en gramos.

M₀: Masa de a muestra después del secado en gramos.

4.3.2 Método del determinador de humedad:

Se realiza a una temperatura de 105°C con un control termostático de ± 0.1 °C por un tiempo de 2h, una vez programadas las condiciones del equipo, en el

platillo de la balanza de humedad se ponen 2.0 g de papel se tara el equipo y se espera a que termine el tiempo de realización de la prueba. La balanza arroja el porcentaje de agua perdida durante el calentamiento de la muestra. Las características técnicas del analizador de humedad se muestran en la tabla a continuación:

Tabla 9. Especificaciones técnicas del analizador de humedad marca OHAUS

Marca	OHAUS
Modelo	MB45
Escalón	0.001 g, 0.01%
Rango de Temperatura	De 50°C a 200°C
Incrementos de Temperatura	1°C
Fuente de Calor	Halógena

Como el método del analizador de humedad determina la cantidad de humedad en porcentaje, la masa de agua perdida se calcula mediante la ecuación 10.

$$H = M * \frac{\% \text{ agua perdida}}{100} \quad \text{Ec(10)}$$

Donde:

M: Masa de la muestra inicial usada para la determinación del contenido de humedad en gramos.

Una vez se obtiene el valor de Humedad (H) por cualquiera de los dos métodos se procede a calcular la concentración de papel seco en la muestra de acuerdo de a la ecuación 11:

$$C = \left(m \frac{100}{45} \right) * \left(\frac{1}{1+H} \right) \quad \text{Ec(11)}$$

4.4 DETERMINACIÓN DE LA VISCOSIDAD ESPECÍFICA (η) COMO FUNCIÓN DE LA VISCOSIDAD INTRÍNSECA (η_s) Y LA CONCENTRACIÓN DEL PAPEL (c)

La realización de este ensayo se realiza como se muestra en la norma ASTM D-4243 que se encuentra en el anexo A. Para calcular la viscosidad lo primero que se necesita son los tiempos de flujo del conjunto del papel y solución de CuED 0.5 M, procedimiento que se realiza como en el numeral 4.2.

La viscosidad intrínseca se calcula según la ecuación de Martín (Ec. 4), pero ya que está ecuación no permite calcular fácilmente el valor de la viscosidad específica, se utiliza para tal fin la tabla 18, en la que se tienen los valores numéricos del producto $\eta \cdot c$ como una función de η_s .

Una vez determinada la variable C, se hace uso de la ecuación 6 para determinar la viscosidad específica de la solución Papel-Cupriletildiamina. Ya teniendo los valores de η_s y C se procesa a hacer uso de la tabla 19 donde están los valores del producto $\eta \cdot c$ como una función de η_s . Después de la estimación se procede a calcular el Grado de Polimerización por medio de la ecuación 12.

$$GP_v^\alpha = \frac{\eta}{k} \quad \text{Ec(12)}$$

Donde:

GP_v^α : Es el grado de Polimerización determinado por el método del promedio viscosimétrico.

η : Es la viscosidad intrínseca

k: es una constante que depende de la geometría de las moléculas de soluto y que tiene un valor de 7.5×10^{-3}

La norma exige que para la validez de los resultados cada muestra se debe evaluar por duplicado y establece un criterio de aceptación para rechazar o aprobar los datos de grado de polimerización obtenidos en los ensayos que se deben hacer por duplicado. Se utiliza la siguiente relación matemática:

$$|\overline{GP}_1 - \overline{GP}_2| < 2.5\% x_T \quad \text{Ec(13)}$$

Donde:

\overline{GP}_1 : Grado de Polimerización del ensayo 1

\overline{GP}_2 : Grado de Polimerización del ensayo 2

X_t : Promedio de los dos grados de polimerización

4.5 DESENGRASE DEL PAPEL PRESENTE EN TRANSFORMADORES EN SERVICIO

Los transformadores que se encuentran en servicio tienen su parte activa completamente sumergida en aceite, lo que implica que el papel que se encuentra envolviendo el alambre de Cobre esté también impregnado de este y siendo necesario retirarlo para realizar las pruebas pertinentes. Para esto se emplea una extracción en Soxhlet, utilizando 250 mL de Hexano en un balón de ebullición con capacidad de 500 mL y adicionando perlas de ebullición por un tiempo de 4 horas, la muestra previamente se corta en pequeñas piezas y se introducen dentro de un

dedal elaborado de celulosa de alto rendimiento. Una vez pasado el tiempo de extracción se permite la evaporación del solvente a condiciones ambientales se calcula el porcentaje de aceite retirado de la muestra y finalmente se procede a realizar el ensayo.

$$\% \text{ aceite extraido: } \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100\% \quad \text{Ec(14)}$$

Donde:

m_i : Masa inicial de la muestra a desengrasar

m_f : Masa de la muestra al final del desengrase



Figura 15. Equipo de extracción Soxhlet para realizar el desengrase del papel Kraft (autor).

La norma establece que el proceso de desengrase se puede realizar también con Cloroformo, pero esta es una sustancia muy tóxica y su uso es fuertemente regulado por el ministerio de justicia, por tanto no se realizaron ensayos con este solvente, sin embargo se probó con otro solvente, en este caso Pentano para tener un referente de comparación y verificar la eficiencia del Hexano, pero el Pentano tiene una presión de vapor mayor que el Hexano y en un tiempo aproximado de 40 minutos se evaporaba casi que por completo, ocasionando que no se pudiera determinar la cantidad de aceite extraído pues el proceso nunca se completó.

4.6 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA INSOLUBLE

Para la determinación del grado de Polimerización el conjunto de 25 mg de papel kraft, 25 mL de CUED y 25 mL de agua destilada, se somete a agitación magnética en una plancha de agitación hasta garantizar una completa dispersión del papel en el solvente. Pasado este tiempo se toma una cantidad de la muestra y se transvasa al viscosímetro, se introduce en el baño termostático por 1 hora a una temperatura de 20°C previamente a la realización del ensayo, el volumen sobrante se reserva y una vez determinados los tiempos de flujo de la muestra la totalidad del volumen se hace pasar por un filtro sinterizado de vidrio que se encuentra acoplado a un sistema vacío. Cuando toda la solución haya pasado por el filtro, este se lava con una solución de Ácido Sulfúrico en agua destilada 3:1 y finalmente con agua destilada, se seca el filtro en una estufa a 110°C por 1 hora, finalizado este tiempo se introduce en un desecador, se espera aproximadamente 30 minutos y se determina el peso final del filtro, el porcentaje de materia insoluble se determina por diferencia de pesos, por lo que es necesario tener el registro de la masa inicial de este y se calcula de acuerdo a la ecuación 15:

$$\% \text{ materia insoluble} = \frac{m_f - m_i}{m_t} * 100\% \quad \text{Ec(15)}$$

Donde:

m_f : Masa del filtro después del secado

m_i : Masa del filtro antes de pasar la solución

m_t : Masa de la muestra de papel usado para el ensayo de viscosidad

El porcentaje de materia insoluble no puede ser superior al 5% de la masa inicial usada en el ensayo para la determinación de la viscosidad.



Figura 16. Filtro sinterizado acoplado a sistema de vacío (autor).

4.7 DETERMINACIÓN DE LAS PROPORCIONES MOLARES DEL REACTIVO CUPRILETILENDIAMINA

Para la determinación de las concentraciones molares de Cobre y Etilendiamina en la solución de Cupriletildiamina es necesario hacer dos titulaciones para determinar tales proporciones. En la siguiente tabla se pueden observar las características de los reactivos utilizados en tales titulaciones:

Tabla 10. Reactivos utilizados en las titulaciones para la verificación de las concentraciones de Cobre y Etilendiamina

Reactivo	Concentración	Laboratorio
Cupriletildiamina	1.0 M	Sigma-Aldrich
Solución de Yoduro de Potasio	10%	Mollabs
Solución de Tiosulfato de Sodio	0.1M	Mollabs
Ácido Sulfúrico	2.0 M	Mollabs
Ácido Sulfúrico	0.5 M	Mollabs
Solución de Almidón	0.2%	Mollabs
Naranja de metilo		Mollabs

4.7.1 Determinación del contenido de cobre:

Las determinaciones tanto de Cobre como de Etilendiamina se determinan por medio de volumetrías, la determinación de cobre es una titulación de Oxido-Reducción y la de Etilendiamina es una titulación de neutralización ácido-base. El procedimiento a seguir se describe a continuación:

Se toman 25 mL de Solución de CuED 1.0 M se transfieren a un matraz de 250 mL y se afora con agua destilada. A Esta solución se llamará *solución madre*.

Se pipetea 25 mL de solución madre y se transfieren en un Erlenmeyer, Adicionar 50 mL de Yoduro de Potasio al 10% y acidificar con 100 mL de Ácido Sulfúrico 2.0 M, someter la mezcla a agitación constante mientras se realiza la titulación con Tiosulfato de sodio 0.1 M. La solución pasa por una serie de virajes de color que serán mostrados en el numeral 5.10. El punto final de la valoración se presenta cuando al adicionar unas gotas de Solución de almidón al 0.2% no se presenta coloración morada.

Para calcular la concentración de Cobre en la solución se hace uso de la ecuación 16:

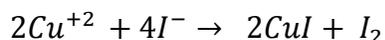
$$\rho = n * 0.04 \quad \text{Ec(16)}$$

Donde:

ρ : es la concentración de Cobre

n : es el volumen de Tiosulfato de Sodio 0.1 M gastado en la titulación

En la determinación de Cobre se utiliza un método Yodométrico en el que se proporciona un medio ácido. En una disolución que contiene ion Yoduro el Cobre (Cu^+) precipita en forma de Yoduro de Cobre (CuI); En una disolución saturada de CuI la concentración de Cu^+ es tan pequeña, que el porcentaje del sistema Cúprico- Cuproso es mucho más positivo que el potencial normal 0,153 v y el Cu^{+2} oxida cuantitativamente el yoduro a Yodo:



4.7.2 Determinación del contenido de Etilendiamina:

Se toman 20 mL de la solución madre de CuED se transfieren a un Erlenmeyer y se le adicionan 3 o 4 gotas de indicador Naranja de Metilo y se procede a titular con Ácido Sulfúrico 0.5M, la Solución empieza a virar de morado a azul, posteriormente a verde y finalizando en un color rosa.

$$E = (q - 4\rho) * 0.25 \quad \text{Ec(17)}$$

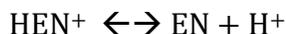
Donde:

E: Concentración de Etilendiamina

q: Volumen de H_2SO_4 0.5 M gastados en la titulación

ρ : concentración de Cobre hallada con la ecuación 16

La determinación de Etilendiamina se hace mediante una titulación de neutralización Ácido-Base en la que el naranja de metilo indica el final de la titulación cuando el pH del medio cambia de básico a ácido en aproximadamente un rango entre 3.1 y 4.4 adquiriendo la coloración rosa esperada. Las reacciones para la neutralización se muestran a Continuación.



Donde se observa que la se obtiene un medio ácido al neutralizar la Etilendiamina, necesario para la coloración rosa del Naranja de Metilo.

4.8 CÁLCULOS ESTADÍSTICOS

4.8.1 Reproducibilidad:

se evaluó por duplicado según lo indica la norma ASTM D-4243, referente al cambio de muestra para cada uno se calculó: promedio (\bar{x}), desviación estándar (s), y el coeficiente de variación (CV). Las respectivas ecuaciones se muestran a continuación:

4.8.1.1 Promedio o media aritmética:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Ec(18)}$$

Donde:

\bar{x} : Media aritmética o poblacional

x_i : Valor medido del ensayo i

n : Número de medidas realizadas.

4.8.1.2 Desviación estándar:

$$s = \sqrt{\sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Ec(19)}$$

Donde:

SD : Desviación estándar

x_i : Valor medido del ensayo i

\bar{x} : Media aritmética o poblacional

n : Número de medidas realizadas.

4.8.1.3 Coeficiente de varianza:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} * 100\% \quad \text{Ec(20)}$$

Donde:

CV : Coeficiente de Variación

s : Desviación estándar

\bar{x} : Media aritmética o poblacional

4.8.2 Distribución t de student:

Se aplicó para comprobar que si existe una diferencia significativa entre los dos métodos de determinación de humedad en la muestra.

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{Ec(21)}$$

Donde:

t : Distribución t student

$\bar{x}_1 - \bar{x}_2$: Diferencia de las medias

s : Desviación estándar

n_1 y n_2 : Número de medidas realizadas en ambos ensayos

4.9 REALIZACIÓN DE INSTRUCTIVO

Para el desarrollo de este objetivo no se dispuso de una metodología específica, se realizó tomando como base la norma ASTM D-4243 y los conocimientos obtenidos en el tiempo de práctica en la empresa ABB transformadores, el instructivo se puede encontrar en el anexo B.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Verificación Constante del viscosímetro.

Se corroboró la constante del viscosímetro dada por el fabricante en el certificado de análisis del equipo.

Tabla 11. Resultados de los tiempos de flujo del estándar en el viscosímetro Ubbelodhe

Ensayo	Tiempo 1 (S)	Tiempo 2 (S)	Tiempo 3 (S)	Promedio
1	289	288	290	289.00
2	288	289	289	291.33
3	292	292	292	292.00
4	292	292	292	292.00
5	292	292	292	292.00
6	292	292	292	292.00
7	292	292	292	292.00
8	292	292	292	292.00
9	292	292	292	292.00
10	292	292	292	292.00
PROMEDIO				291.63

Por medio de la ecuación 7 y haciendo uso de la tabla 8 donde se encuentran las propiedades del estándar se confirmó que la constante del viscosímetro es:

$$C = 9.9983 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^2$$

El resultado obtenido es el esperado, ya que la constante del viscosímetro es la misma independiente de la temperatura a la que esta se realice, porque depende de la geometría misma del equipo y no de las propiedades del estándar con la que se calcula.

Se estimó además el porcentaje de error entre el valor calculado experimentalmente y el valor dado por el fabricante, mediante la ecuación 7 y se obtuvo que fue de 0.001%, lo que hace pensar que el método de confirmación es confiable y que se puede calcular independiente del estándar que se utilice, pues el fabricante usó para este fin los estándares I2 e I3 y para efectos prácticos se usó el N2, siempre teniendo en cuenta los rangos operacionales de los respectivos patrones.

5.2 DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD PARA PAPEL KRAFT NUEVO

5.2.1 MÉTODO DE LA ESTUFA

Tabla 12. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 2h

Ensayo	t ₀ =tiempo inicial		t ₁ = 2h					
	Recipiente (g)	Muestra (g)	Peso inicial Recipiente + Muestra (g)	Peso final Recipiente + Muestra	Masa de agua perdida	Masa de la muestra después del secado	Porcentaje de Humedad	
							Base Húmeda (%)	Base seca (%)
1	73,6709	2,0016	75,6725	75,5924	0,0801	1,9215	4,00	4,17
	68,2030	2,0005	70,2035	70,1255	0,0780	1,9225	3,90	4,06
	75,7443	2,0013	77,7456	77,6650	0,0806	1,9207	4,03	4,20
2	73,6709	2,0077	75,6786	75,5986	0,0800	1,9277	3,98	4,15
	68,2030	2,0070	70,2100	70,1285	0,0815	1,9255	4,06	4,23
	75,7443	2,0044	77,7487	77,6659	0,0828	1,9216	4,13	4,31
3	73,6709	2,0069	75,6778	75,5979	0,0799	1,9270	3,98	4,15
	68,2030	2,0030	70,206	70,1276	0,0784	1,9246	3,91	4,07
	75,7443	2,0004	77,7447	77,6636	0,0811	1,9193	4,05	4,23
4	73,6709	2,0044	75,6753	75,5950	0,0803	1,9241	4,01	4,17
	68,2030	2,0082	70,2112	70,1311	0,0801	1,9281	3,99	4,15
	75,7443	2,0013	77,7456	77,6668	0,0788	1,9225	3,94	4,10
5	73,6709	2,0027	75,6736	75,5928	0,0808	1,9219	4,03	4,20
	68,2030	2,0076	70,2106	70,1313	0,0793	1,9283	3,95	4,11
	75,7443	2,0024	77,7467	77,6681	0,0786	1,9238	3,93	4,09
PROMEDIO							3,99	4,16
DESVIACIÓN ESTÁNDAR							0,06	0,07
COEFICIENTE DE VARIACIÓN							1,57	1,64

El Coeficiente de variación obtenido indica un valor menor al 5% tanto para los resultados en base seca como en base húmeda, mostrando una variabilidad muy pequeña, lo que quiere decir que se tiene una menor incertidumbre en la estimación y demuestra que la medición es precisa y que todos los datos obtenidos se encuentran dentro de los límites estimados para una confiabilidad del 95%.

Se espera que este papel tenga un contenido total de humedad entre un 5% y 7% en base húmeda, pues la celulosa es un material higroscópico y fácilmente capta el agua de atmósferas húmedas, la plata de ABB transformadores no cuenta con ambiente controlado por lo que tal valor puede cambiar bastante dependiendo las condiciones atmosféricas, encontrándose dentro de los valores reportados en la literatura. Tales análisis se realizaron por un periodo de 3 meses.

Tabla 13. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 4h

Ensayo	t ₂ = 4h					
	Recipiente + Muestra (g)	peso final del recipiente + muestra (g)	Masa de agua perdida	Masa total de agua perdida	Porcentaje de Humedad	
					Base Húmeda (%)	Base seca (%)
1	75,5924	75,5612	0,0312	0,1113	5,48	5,79
	70,1399	70,1119	0,0280	0,1060	5,23	5,51
	77,7026	77,6733	0,0293	0,1099	5,41	5,72
2	75,5986	75,5689	0,0297	0,1097	5,38	5,69
	70,1285	70,0986	0,0299	0,1114	5,47	5,79
	77,6659	77,6349	0,0310	0,1138	5,59	5,92
3	75,5859	75,5558	0,0301	0,1100	5,40	5,71
	70,1098	70,0789	0,0309	0,1093	5,37	5,68
	77,6708	77,6423	0,0285	0,1096	5,40	5,71
4	75,6124	75,5823	0,0301	0,1104	5,43	5,74
	70,1443	70,1151	0,0292	0,1093	5,36	5,67
	77,6979	77,6694	0,0285	0,1073	5,29	5,58
5	75,6065	75,5781	0,0284	0,1092	5,38	5,68
	70,1441	70,1137	0,0304	0,1097	5,38	5,69
	77,6964	77,6664	0,0300	0,1086	5,34	5,65
PROMEDIO					5,39	5,70
DESVIACIÓN ESTÁNDAR					0,08	0,09
COEFICIENTE DE VARIACIÓN					1,54	1,63

Para un tiempo de secado de 4 horas se obtuvieron igualmente Coeficientes de Variación menores al 5% indicando esto que el esparcimiento de los datos es prácticamente homogéneo en todos los tiempos de eliminación de agua, estas observaciones son igualmente válidas para un tiempo de extracción de agua de 6 horas, lo que quiere decir que el método es totalmente reproducible pues tiene una alta precisión, siendo de perfecta aplicación dentro del laboratorio.

Como es de esperarse en el tiempo de secado de 4 horas la cantidad de agua extraída es mucho menor que la primera y representa generalmente entre un 20 y un 30 % de la humedad total retirada durante los tres tiempos de secado sucesivos que experimenta la muestra.

Tabla 14. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 6h

Ensayo	t ₃ = 6h					
	Recipiente + muestra (g)	peso final del Recipiente + Muestra (g)	masa de agua perdida	Masa total de agua perdida	Porcentaje de Humedad	
					Base húmeda	Base seca
1	75,5612	75,5502	0,0110	0,1223	5,98	6,36
	70,1080	70,0967	0,0113	0,1173	5,75	6,10
	77,6733	77,6627	0,0106	0,1205	5,90	6,27
2	75,5656	75,5544	0,0112	0,1209	5,90	6,27
	70,0986	70,0875	0,0111	0,1225	5,98	6,36
	77,6422	77,6319	0,0103	0,1241	6,07	6,46
3	75,5577	75,5455	0,0122	0,1222	5,96	6,34
	70,0863	70,0761	0,0102	0,1195	5,85	6,21
	77,6446	77,6343	0,0103	0,1199	5,88	6,25
4	75,5766	75,5657	0,0109	0,1213	5,93	6,30
	70,1151	70,1031	0,0120	0,1213	5,92	6,29
	77,6694	77,6580	0,0114	0,1187	5,82	6,17
5	75,5102	75,4995	0,0107	0,1199	5,87	6,24
	70,0530	70,0425	0,0105	0,1202	5,87	6,23
	77,5992	77,5876	0,0116	0,1202	5,88	6,25
PROMEDIO					5,90	6,27
DESVIACIÓN ESTÁNDAR					0,08	0,09
COEFICIENTE DE VARIACIÓN					1,29	1,37

Como era de esperarse en el primer tiempo de secado correspondiente a 2 horas fue donde se obtuvo una mayor eliminación de la humedad de las muestras, siendo esto referente a un 3.99% en promedio y perteneciendo a un 67.6% del total de agua evaporada. En el segundo periodo de secado que fue aumentado en dos horas del tiempo inicial se logró una evaporación de agua promedio de 5.39% correspondiendo a un 23.7% del total eliminado. El tercer tiempo de secado corresponde a 6 horas, lo que significa el triplicado del tiempo inicial, en el que se separaron en promedio 5.90% de agua de la muestra de papel kraft y que corresponde a un 8.6% del total retirado. Se pudo observar que en promedio una muestra de 2.0g de papel kraft contiene aproximadamente 0,1202 g de agua lo

que significa que el 6% del contenido del papel corresponde a la humedad y coincide con lo reportado en la literatura por Godoy [19].

El contenido de humedad en el papel Kraft tiene un impacto significativo en el envejecimiento del mismo ya que causa deterioro, se solubiliza en el aceite mineral y hace que este disminuya su resistencia dieléctrica teniendo así un efecto perjudicial sobre el sistema aislante del transformador, sin embargo, como en este caso se trata de un papel *nuevo* la humedad que se encuentra allí, es procedente de dos posibles fuentes, la humedad natural del papel y la humedad absorbida por el papel de la atmósfera en la que se encuentra, puesto es sabido que el papel tiene propiedades higroscópicas. Para evitar tener niveles elevados de humedad en el transformador, durante su proceso de fabricación, es sometido a uno, dos o tres secados, dependiendo las especificaciones del equipo o del tipo de transformador que sea, sin embargo esto afecta directamente el grado de polimerización del papel aislante y por cada secado se pierden entre 60 y 70 unidades monoméricas de anhídridos β -Glucosa, por tanto se debe tener mucho cuidado al momento de realizar el secado de las partes activas del dispositivo.

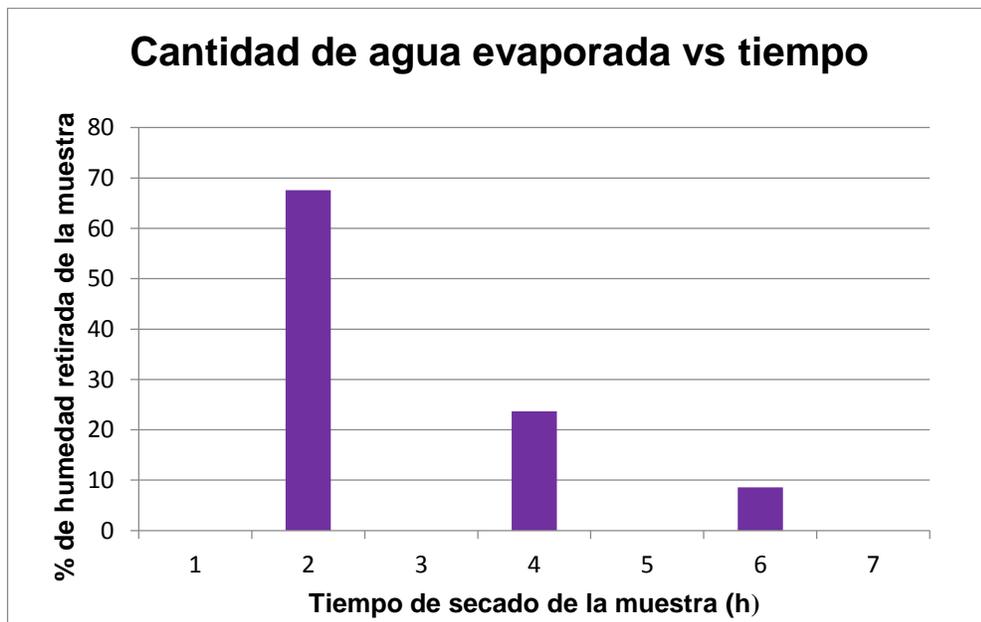


Figura 17. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 6h

La gráfica muestra perfectamente el tiempo más eficiente de extracción de agua en 2 horas, sin embargo no es una eliminación total, pues la muestra no está en contacto directo con el aire caliente que realiza el proceso de secado y por ello se requieren de tantos secados consecutivos para lograr una óptima remoción de la humedad presente en la totalidad de las muestras.

Tabla 15. Valores de humedad para muestra nueva de papel Crepado que se ha secado por un tiempo de 2h

Ensayo	t ₀ =tiempo inicial		t ₁ = 2h					
	Recipiente (g)	Muestra (g)	Peso inicial Recipiente + Muestra (g)	Peso final Recipiente + Muestra	Masa de agua perdida	Masa de la muestra después del secado	Porcentaje de Humedad	
							Base Húmeda (%)	Base seca (%)
1	73,6450	2,0009	75,6459	75,5687	0,0772	1,9237	3,86	4,01
	68,2000	2,0016	70,2016	70,1211	0,0805	1,9211	4,02	4,19
	75,7450	2,0011	77,7461	77,6693	0,0768	1,9243	3,84	3,99
2	73,6450	2,0002	75,6452	75,5652	0,0800	1,9202	4,00	4,17
	68,2000	2,0008	70,2008	70,1224	0,0784	1,9224	3,92	4,08
	75,7450	2,0021	77,7471	77,6668	0,0803	1,9218	4,01	4,18
3	73,6450	2,0013	75,6463	75,5713	0,0750	1,9263	3,75	3,90
	68,2000	2,0005	70,2005	70,1229	0,0776	1,929	3,88	4,04
	75,7450	2,0010	77,7460	77,6702	0,0758	1,9252	3,79	3,94
4	73,6450	2,0007	75,6457	75,5693	0,0764	1,9243	3,82	3,97
	68,2000	2,0017	70,2017	70,1210	0,0807	1,9210	4,03	4,17
	75,7450	2,0003	77,7463	77,6662	0,0801	1,9212	4,00	4,20
5	73,6450	2,0022	75,6472	75,5719	0,0753	1,9269	3,76	3,91
	68,2000	2,0030	70,2030	70,1219	0,0811	1,9219	4,05	4,22
	75,7450	2,0001	77,7451	77,6665	0,0786	1,9215	3,93	4,09
PROMEDIO							3,91	4,07
DESVIACIÓN ESTÁNDAR							0,10	0,11
COEFICIENTE DE VARIACIÓN							2,66	2,77

Los ensayos realizados para la determinación de humedad en papel crepado se realizaron con el objetivo de comparar tales resultados obtenidos con los encontrados para el mismo ensayo, pero en papel Kraft, y poder diferenciar la higroscopicidad de un papel y otro, ya que químicamente difieren en que el papel Kraft está compuesto de tres tipos de grupos moleculares diferentes: Celulosa, Hemicelulosa y Ligninas, mientras que el papel crepado solo está compuesto por Celulosa, indicando esto que se podría encontrar un poco más de humedad en tal papel, al tener la posibilidad de crear una mayor cantidad de puentes de Hidrógeno entre los Hidroxilos de la Celulosa y los átomos de hidrógeno de la molécula de Agua.

Además de lo anterior expuesto el papel crepado se encuentra envolviendo generalmente los cables de conexión de salida del transformador, por ende son una fuente muy probable de toma de muestra para la determinación del GP.

Tabla 15. Valores de humedad para muestra nueva de papel Crepado que se ha secado por un tiempo de 4h

Ensayo	t ₂ = 4h					
	Recipiente + Muestra (g)	peso final del recipiente + muestra (g)	Masa de agua perdida	Masa total de agua perdida	Porcentaje de Humedad	
					Base Húmeda (%)	Base seca (%)
1	75,7231	75,5612	0,0292	0,1064	5,32	5,53
	70,1211	70,1119	0,0264	0,1069	5,34	5,56
	77,6693	77,6733	0,0271	0,1039	5,19	5,40
2	75,5652	75,5689	0,0283	0,1083	5,41	5,64
	70,1224	70,0986	0,0266	0,1050	5,25	5,46
	77,6668	77,6349	0,0273	0,1076	5,37	5,60
3	75,5713	75,5558	0,0277	0,1027	5,13	5,33
	70,1229	70,0789	0,0269	0,1045	5,22	5,44
	77,6702	77,6423	0,0281	0,1039	5,19	5,40
4	75,5693	75,5823	0,0295	0,1059	5,29	5,50
	70,1210	70,1151	0,0288	0,1095	5,47	5,70
	77,6662	77,6694	0,0274	0,1075	5,37	5,59
5	75,5719	75,5781	0,0268	0,1021	5,10	5,30
	70,1219	70,1137	0,0279	0,1090	5,44	5,67
	77,6665	77,6664	0,0268	0,1054	5,27	5,49
PROMEDIO					5,29	5,51
DESVIACIÓN ESTÁNDAR					0,11	0,12
COEFICIENTE DE VARIACIÓN					2,10	2,20

Los valores de humedad para el papel crepado tanto para el tiempo de secado de dos horas, como de cuatro horas difieren un poco de los valores obtenidos para los mismos tiempos de secado en papel Kraft, en porcentajes muy pequeños, la desviación estándar y el coeficiente de variación son un poco mayores, lo que indica que los valores se encuentran un poco más dispersos del valor medio, sin embargo, ninguno nunca superó el 5% lo que indica que los ensayos siguen siendo confiables, al obtenerse en los resultados alta precisión.

Tabla 15. Valores de humedad para muestra nueva de papel Crepado que se ha secado por un tiempo de 6h

Ensayo	t ₃ = 6h					
	Recipiente + muestra (g)	peso final del Recipiente + Muestra (g)	masa de agua perdida	Masa total de agua perdida	Porcentaje de Humedad	
					Base húmeda	Base seca
1	75,5612	75,5450	0,0162	0,1226	6,13	6,53
	70,1119	70,0962	0,0157	0,1226	6,12	6,52
	77,6733	77,6567	0,0166	0,1205	6,02	6,41
2	75,5689	75,5517	0,0172	0,1255	6,27	6,69
	70,0986	70,0827	0,0159	0,1209	6,04	6,43
	77,6349	77,6181	0,0168	0,1244	6,21	6,62
3	75,5558	75,5384	0,0174	0,1201	6,00	6,39
	70,0789	70,0619	0,0170	0,1215	6,07	6,47
	77,6423	77,6265	0,0158	0,1197	5,98	6,36
4	75,5823	75,5654	0,0169	0,1228	6,14	6,54
	70,1151	70,0974	0,0177	0,1272	6,35	6,78
	77,6694	77,6534	0,0160	0,1235	6,17	6,57
5	75,5781	75,5610	0,0171	0,1192	5,95	6,33
	70,1137	70,0973	0,0164	0,1254	6,26	6,68
	77,6664	77,6498	0,0166	0,1220	6,10	6,50
PROMEDIO					6,12	6,52
DESVIACIÓN ESTÁNDAR					0,12	0,13
COEFICIENTE DE VARIACIÓN					1,89	2,01

Como era de esperarse los resultados de los valores de humedad son un poco mayores para el papel crepe, pues su composición química así lo hace predecir, sin embargo la diferencia no es demasiado grande. Se observa que al igual que para el papel Kraft en el primer tiempo de secado es donde se puede extraer mayor cantidad de humedad y esta va disminuyendo paulatinamente, hasta que se hace constante tal como lo dice la norma.

5.2.2 MÉTODO DEL ANALIZADOR DE HUMEDAD

Tabla 15. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 2h

Ensayo	Tiempo en minutos	Humedad relativa (%)	Masa (g)	Masa de agua perdida (g)	% en Base Húmeda	% en Base Seca
1	0	56,08	2,002	0,152	***	***
	60		1,850		7,59	8,22
	90		1,850		7,59	8,22
	120		1,850		7,59	8,22
	0	54,34	2,000	0,150	***	***
	60		1,850		7,28	8,11
	90		1,850		7,28	8,11
	120		1,850		7,28	8,11
	0	55,21	2,006	0,149	***	***
	60		1,860		7,49	8,02
	90		1,860		7,49	8,02
	120		1,860		7,49	8,02
2	0	58,69	2,003	0,150	***	***
	60		1,853		7,61	8,09
	90		1,853		7,61	8,09
	120		1,853		7,61	8,09
	0	55,21	2,015	0,148	***	***
	60		1,867		7,35	7,93
	90		1,867		7,35	7,93
	120		1,867		7,35	7,93
	0	56,95	2,001	0,153	***	***
	60		1,851		7,44	8,28
	90		1,851		7,44	8,28
	120		1,851		7,44	8,28
3	0	57,82	2,000	0,152	***	***
	60		1,852		7,58	8,20
	90		1,852		7,58	8,20
	120		1,852		7,58	8,20
	0	58,69	2,000	0,155	***	***
	60		1,849		7,60	8,40
	90		1,849		7,60	8,40
	120		1,849		7,60	8,40
	0	60,42	2,000	0,150	***	***
	60		1,850		7,52	8,13
	90		1,850		7,52	8,13
	120		1,850		7,52	8,13
PROMEDIO					7,49	8,15
DESVIACIÓN ESTÁNDAR					0,12	0,12
COEFICIENTE DE VARIACIÓN					1,58	1,46

Tabla 16. Valores de humedad para muestra nueva de papel Crepado que se ha secado por un tiempo de 2h

Ensayo	Tiempo en minutos	Humedad relativa (%)	Masa (g)	Masa de agua perdida (g)	% en Base Húmeda	% en Base Seca
1	0	43,84	2,000	0,151	***	***
	60		1,844		7,56	8,18
	90		1,844		7,56	8,18
	120		1,844		7,56	8,18
	0	45,07	2,001	0,146	***	***
	60		1,859		7,28	7,85
	90		1,859		7,28	7,85
	120		1,859		7,28	7,85
	0	41,38	2,005	0,150	***	***
	60		1,849		7,49	8,10
	90		1,849		7,49	8,10
	120		1,849		7,49	8,10
2	0	54,34	2,003	0,152	***	***
	60		1,846		7,61	8,24
	90		1,846		7,61	8,24
	120		1,846		7,61	8,24
	0	56,08	2,002	0,147	***	***
	60		1,838		7,35	7,93
	90		1,838		7,35	7,93
	120		1,838		7,35	7,93
	0	55,21	2,005	0,149	***	***
	60		1,835		7,44	8,04
	90		1,835		7,44	8,04
	120		1,835		7,44	8,04
3	0	52,6	2,002	0,152	***	***
	60		1,844		7,58	8,20
	90		1,844		7,58	8,20
	120		1,844		7,58	8,20
	0	53,47	2,005	0,152	***	***
	60		1,847		7,60	8,23
	90		1,847		7,60	8,23
	120		1,847		7,60	8,23
	0	54,34	2,003	0,151	***	***
	60		1,834		7,52	8,13
	90		1,834		7,52	8,13
	120		1,834		7,52	8,13
PROMEDIO					7,48	8,10
DESVIACIÓN ESTÁNDAR					0,12	0,13
COEFICIENTE DE VARIACIÓN					1,54	1,58

La comparación de los valores de humedad obtenidos para papel Kraft y papel Crepado por ambos métodos muestran que si hay diferencias entre los valores, más no son diferencias significativas en cuanto a la dispersión de los datos entre sí.

Se puede observar que por el método de la estufa los valores de humedad en base húmeda y seca son 5,90 y 6,27% para papel crepado se obtuvieron 6,12 y 6,92 % en promedio, la desviación estándar y los coeficientes de variación son muy pequeños, 0,9 y 1,37 para papel kraft y 0,13 y 2,01 para papel Crepado, tales valores son bajos y representan que las medidas son confiables y que el método en este caso para ambos papeles tiene la misma reproducibilidad.

El método del analizador de humedad arrojó valores de contenido de agua en base seca y húmeda 7,49 y 8,15% y 7,48 y 8,10% respectivamente para Kraft y Crepado, lo que muestra igualmente que no existen diferencias notables entre la cantidad de humedad contenida en los papeles, sin embargo se podría decir, que es ligeramente mayor en el caso del papel Crepado, debido posiblemente a la composición química de tal papel, indicando esto que está conformado por un porcentaje mayoritario de Celulosa y que las Hemicelulosas y Ligninas tienen una cantidad menor en su constitución.

Según lo establecido por la norma, la humedad se puede determinar por medio de las curvas de saturación o por una relación existente entre el porcentaje de humedad en el aire y el contenido de agua en el mismo, cuando la cantidad de muestra es insuficiente para determinar tal parámetro, sin embargo, al momento de realizar la comparación de los valores de humedad obtenidos tanto por el método de estufa como el método del determinador de humedad con los valores de la relación Humedad relativa del aire porcentaje de agua en el aire húmedo tales valores no son consistentes con la relación dada por la norma ASTM D-4243 y se determina entonces que siempre se debe hacer la determinación de la humedad por alguno de los métodos establecidos.

Observando los valores de Humedad Relativa tomados en el laboratorio al momento de la realización de los ensayos y comparándolos con los valores de humedad de la tabla 1 del anexo C, en la que se encuentran los datos de la relación Humedad del aire- contenido de agua en el aire se ve que la desviación entre el valor teórico esperado de humedad en una muestra de papel es mucho y el error es alto.

Para calcular un error estimado, se tomará un ensayo de cada uno de los dos tipos de papel y la humedad ambiental reportada, para el ensayo 2 se tiene que para una humedad relativa de 55,21% debería tenerse una humedad aproximada de 6,66% y lo obtenido fue de 7,35% dando un error de 10%, demostrando esto que para aplicar esta relación habría que validar tal método acorde con las condiciones ambientales del laboratorio y cuyos datos sean consistentes con los obtenidos.

Para la determinación del contenido de agua en una muestra de papel por el método del analizador de humedad, la muestra no requiere de pesamuestras, pues el equipo dispone de un platillo en el que va esta, por tanto no se necesita introducir la muestra dentro de un desecador y estar en constante pesaje de la cantidad de agua perdida, basta con esperar dos horas máximo para obtener el porcentaje de humedad total en la muestra, sin embargo por lo que se observa en la tabla 12 se evidencia que el valor de saturación es constante en tiempo de 60 minutos.

Observando la desviación estándar de este método se aprecia que estos valores son muy similares a los obtenidos por el método de la estufa, sin embargo el coeficiente de variación si es menor, lo que indica que los resultados obtenidos por este método tienen una mayor homogeneidad y precisión, pues los valores promedios aparte de ser mayores son mucho más cercanos entre ellos.

Para determinar si existe una diferencia significativa entre los métodos se utiliza una comparación de medias de dos muestras o contraste t, mostrado en la ecuación 21.

Para determinar este indicador se plantearon dos hipótesis y estas se sometieron a prueba. En este caso las hipótesis fueron:

Hipótesis nula (H_0): No existe diferencia significativa entre las variables

Hipótesis alternativa (H_1): Existe Diferencia significativa entre las variables

Para el desarrollo de la comparación se calcula t_r con $n-2$ grados de libertad para un nivel de confianza del 99% (probabilidad $p=0,01$) siendo n la cantidad de muestras analizadas y se compara con el $t_{crítico}$, Tales valores se encuentran en el anexo C.

Tabla 17. Datos estadísticos para la confirmación o rechazo de la hipótesis nula.

	\bar{x}	s	S^2	t	t crítico	H_0
Método de la estufa	6.09	0.09	0.010	31,46	3,36	Rechazada
Método del analizador de humedad	8.08	0.09				

Existen para este caso 8 grados de libertad al ser la totalidad de muestras en los dos métodos 10, el valor crítico para una confiabilidad del 99% es de 3.36, puesto que el valor experimental de t es más grande que este la diferencia entre los dos resultados es significativa al nivel del 1% y se rechaza por consiguiente la hipótesis nula, inclusive si se comparara el valor de t hallado con el valor de t

crítico para un nivel de confianza del 95% la diferencia es significativa, pues $31.46 > 2.31$.

Realizando la comparación de los dos métodos para la determinación del contenido de agua se puede decir que es mucho más eficiente realizar tal determinación por el segundo método, pues requiere menos tiempo de análisis, es automático, lo que conlleva a un porcentaje de error más pequeño y elimina mayor cantidad de agua de la muestra, además los resultados de precisión indican que este es el mejor método.

5.3 VISCOSIDAD DEL REACTIVO CUPRILETILENDIAMINA

Tabla 18. Resultados del tiempo de flujo de una solución de CuED 0.5 M para dos ensayos

ENSAYO 1					ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio		t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	129	129	129	129	Medición 1	129	129	129	129
Medición 2	129	129	129	129	Medición 2	129	129	129	129
Medición 3	129	129	129	129	Medición 3	129	129	129	129
Medición 4	129	129	129	129	Medición 4	129	129	129	129
Medición 5	129	129	129	129	Medición 5	129	129	129	129
PROMEDIO				129	PROMEDIO				129
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0	DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0	COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0

La norma exige que el volumen de Cupriletildiamina 1.0 M y de agua destilada a mezclar sean 22,5 mL en ambos casos, sin embargo, por efectos de practicidad, por la limitación de los equipos mismo para la medición de tal volumen y para evitar incluir más errores en la medición tales resultados, estos fueron obtenidos a partir de la mezcla de 25 mL de CuED y de Agua, consiguiéndose los mismo tiempos de flujo en ambos casos, puesto lo que afectaría en este caso la medición sería la concentración, la cual se mantiene constante al conservar las proporciones de los volúmenes.

En este caso no se observa ninguna variación en el tiempo de flujo del reactivo, ya que el comportamiento tixotrópico es un fenómeno propio del conjunto polímero- solvente, más no del solvente únicamente, esto nos puede dar indicios también de que no existen precipitados, partículas suspendidas o materiales extraños que puedan causar interferencias en la medición y afecciones en el valor del tiempo de flujo de la viscosidad.

5.4 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN PARA PAPEL KRAFT NUEVO

La tabla 18 es un ajuste del producto $\eta \cdot c$ de la ecuación de Martín (ecuación 4) para poder calcular el valor real de la viscosidad específica η_s y así poder determinar de una manera práctica el valor del grado de polimerización.

Tabla 19. Producto de la viscosidad intrínseca y la concentración del papel seco como función de la viscosidad específica

η_s	$[\eta] \cdot C$									
	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0		0,010	0,020	0,030	0,039	0,049	0,059	0,068	0,078	0,087
0,1	0,097	0,106	0,116	0,125	0,134	0,143	0,152	0,161	0,170	0,179
0,2	0,188	0,197	0,206	0,215	0,223	0,232	0,241	0,249	0,258	0,266
0,3	0,275	0,283	0,291	0,300	0,308	0,316	0,324	0,332	0,340	0,349
0,4	0,357	0,365	0,372	0,380	0,388	0,396	0,404	0,412	0,419	0,427
0,5	0,435	0,442	0,450	0,457	0,465	0,472	0,480	0,487	0,495	0,502
0,6	0,509	0,516	0,524	0,531	0,538	0,545	0,552	0,559	0,566	0,574
0,7	0,581	0,588	0,594	0,601	0,608	0,615	0,622	0,629	0,636	0,642
0,8	0,649	0,656	0,662	0,669	0,676	0,682	0,689	0,695	0,702	0,708
0,9	0,715	0,721	0,728	0,734	0,740	0,747	0,753	0,759	0,766	0,772
1	0,778									
	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1	0,78	0,84	0,90	0,96	1,01	1,06	1,12	1,17	1,22	1,26
2	1,31	1,36	1,40	1,44	1,49	1,53	1,57	1,61	1,65	1,68
3	1,72	1,76	1,79	1,83	1,86	1,90	1,93	1,96	2,00	2,03
4	2,06	2,09	2,12	2,15	2,18	2,21	2,24	2,26	2,29	2,32
5	2,35	2,37	2,40	2,43	2,45	2,48	2,50	2,53	2,55	2,57
6	2,60	2,62	2,64	2,67	2,69	2,71	2,73	2,76	2,78	2,80
7	2,82	2,84	2,86	2,88	2,90	2,92	2,94	2,96	2,98	3,00
8	3,02	3,04	3,06	3,08	3,10	3,11	3,13	3,15	3,17	3,19
9	3,20	3,22	3,24	3,26	3,27	3,29	3,31	3,32	3,34	3,36
10	3,37									

Todas las muestras ensayadas para la determinación del grado de polimerización tanto para el papel Kraft nuevo como para el papel que estaba sometido a diferentes procesos térmicos de manufactura según lo exige la norma ASTM D-4243, puesto esta requiere que la diferencia entre los Valores de grado de Polimerización de cada uno de los ensayos realizados debe ser menor que el 2.5% del valor del promedio total de los dos grados polimerización obtenidos. $\eta \cdot c$

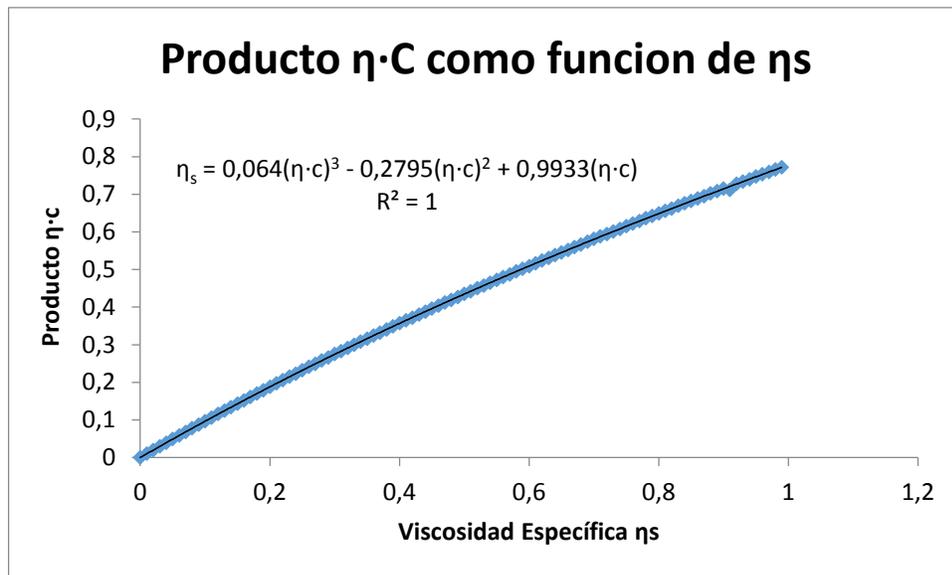


Figura 18. Gráfico del producto de la viscosidad intrínseca y la concentración del papel seco como función de la viscosidad específica (autor).

En la figura 18 se encuentra la relación de los valores del producto de la viscosidad específica y la concentración del papel seco como una función de la viscosidad intrínseca, según la ecuación de Martin, la línea de tendencia que se obtuvo es un polinomio de tercer grado, pues es la que tiene la respuesta más lineal a un valor dado de viscosidad específica obtenido.

El Coeficiente de Correlación de Pearson fue de 1.0 lo que indica una perfecta relación lineal entre las variables, mostrando esto una dependencia total entre ellas, indicando que a mayor valor de viscosidad específica obtenida, mayor será el valor de la viscosidad intrínseca calculada y por ende un mayor grado de Polimerización.

Al encontrarse la viscosidad específica en función de la viscosidad intrínseca y de la concentración del papel seco en la muestra, lleva a deducir que el producto de las dos variables son directamente proporcionales y que a medida que una de ellas aumenta también lo hace la viscosidad específica, pero la viscosidad intrínseca es inversamente proporcional al contenido de humedad en la muestra, por lo que también lo es el GP, estas afirmaciones se confirman con los datos obtenidos en cada uno de los ensayos realizados.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de valores de GP para diferentes tiempos de agitación tanto para papel nuevo como para papel envejecido.

5.4.1 Grado de Polimerización para una muestra que ha sido agitada por un tiempo de 2h

Tabla 20. Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel Kraft nuevo para dos ensayos

ENSAYO 1					ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio		t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	192	192	192	192	Medición 1	192	192	192	192
Medición 2	192	192	192	192	Medición 2	192	191	191	191
Medición 3	192	192	192	192	Medición 3	191	191	191	191
Medición 4	192	192	192	192	Medición 4	191	191	191	191
Medición 5	192	191	191	191	Medición 5	191	191	191	191
PROMEDIO				191,87	PROMEDIO				191
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,30	DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,43
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,16	COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,23

Tabla 21. Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 2h para dos ensayos

Ensayo 1		Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,025	Masa de papel (g)	0,025
Humedad del papel (%)	8,08	Humedad del papel (%)	7,90
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05107	Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,0510
Tiempo de flujo del solvente (s)	129	Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	198	Tiempo de flujo de la solución (s)	197,27
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,49	Valor de la viscosidad específica obtenida	0,48
Valor de la viscosidad específica leída	0,427	Valor de la viscosidad específica leída	0,419
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,362	valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,189
Constante de polimerización	7,50E-03	Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1114	Grado de Polimerización	1091

Criterio de aceptación: $23 < 27.71$

Todos los valores de Grado de Polimerización se obtuvieron de la misma manera, sin embargo la cantidad de tablas es considerable y por ello se encuentran en el Anexo C, en la tabla que se muestra a continuación están resumidos los valores de GP obtenidos para los diferentes tiempos de agitación de las muestras de papel Kraft nuevo en solución 0.5 M de CuED.

Tabla 22. Resumen Grados de Polimerización vs tiempo de agitación

Tiempo de Agitación (h)	Masa de muestra (g)	Grado de Polimerización	Criterio de aceptación
2	0,0250	1114	23 < 27,71
	0,0250	1091	
4	0,0251	1131	9 < 28,16
	0,0249	1122	
6	0,0250	1150	10 < 28,65
	0,0250	1140	
8	0,0251	1181	2 < 29,50
	0,0250	1179	
10	0,0250	1187	2 < 29,65
	0,0250	1185	
12	0,0251	1193	2 < 29,81
	0,0249	1191	
14	0,0250	1196	6 < 29,84
	0,0251	1190	
16	0,0250	1197	3 < 29,90
	0,0250	1194	

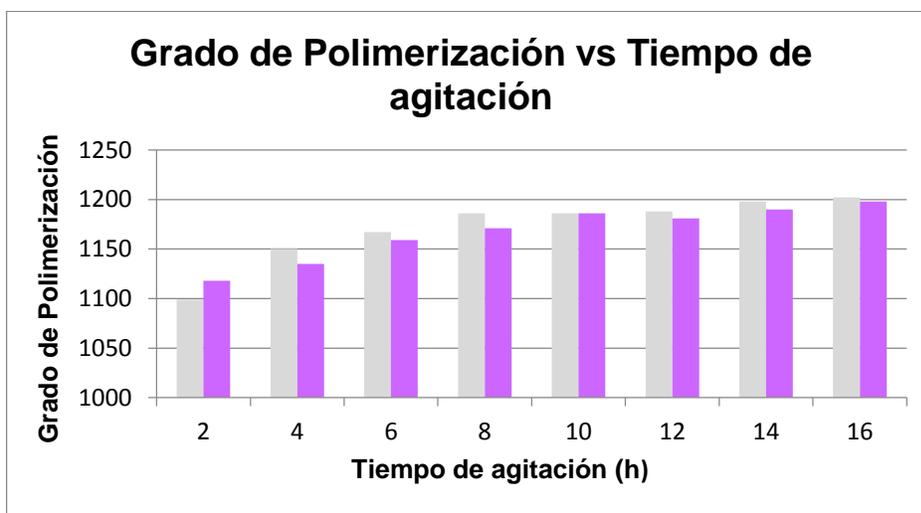


Figura 19. Gráfico del Grado de Polimerización vs el Tiempo de agitación (autor).

Se puede observar de la gráfica que el Grado de Polimerización es completamente y linealmente dependiente del tiempo de agitación, a mayor sea este mayor será el GPv, pues se garantiza una mayor presencia de los monómeros de anhídridos β -glucosa en el reactivo CuED debido al rompimiento de los enlaces glicosídicos de las unidades estructurales del polímero, lo que afecta directamente el tiempo de flujo de la solución influyendo esto en la viscosidad específica del conjunto papel-reactivo.

A pesar de que todos los ensayos cumplieron con el criterio de aceptación establecido por la norma ASTM D-4243, algunos de los valores de Grado de Polimerización del papel se encuentran muy alejados del valor real del mismo, se tiene así entonces que el mayor error en la medición se encuentra en la muestra que fue agitada durante 2 horas con un 7,16% de error promedio estimado, pero también se pueden evidenciar los mejores tiempos de agitación en 12, 14 y 16 horas, pues fueron los valores de GP más cercanos al Grado de Polimerización real del papel, basado en el certificado expedido por la compañía fabricante. Con el valor teórico del Grado de Polimerización del papel se puede calcular el error de acuerdo a la ecuación 7 y se obtiene para la agitación de 12 y 14 horas respectivamente un error promedio del 0,58% y del 0,33%, en el caso de 16 horas de agitación se obtiene un error de 0,16% para un valor de GP de 1200 y de 0,25% para el GP de 1198. De acuerdo a los valores obtenidos en la tabla 24 se puede estimar que el tiempo al que se empiezan a estabilizar las medidas es a las 10 horas de agitación y a partir de ese tiempo se tienen los porcentajes de error más pequeños, aproximadamente entre el 1,16% y el 0,16% esto se puede reflejar también en el hecho que las diferencias de los GP obtenidos en cada ensayo entre las 10 y las 16 horas de agitación siempre son menores de 6 unidades, y entre las 2 y 8 horas de agitación la diferencia máxima fue de 21 unidades monoméricas. Teniendo en cuenta que un método es aceptable cuando su margen de error es menor al 5% y comparando con los porcentajes de error obtenidos se puede decir que el método es perfectamente reproducible, de gran exactitud y confiabilidad.

Observando la rata de cambio de unidades monoméricas entre un tiempo de agitación y otro es difícil, puesto los datos se encuentran muy dispersos y no es posible dar un valor promedio del cambio en el GP a razón del tiempo, sin embargo agrupando los primeros cuatro tiempos y examinando el cambio entre cada uno de estos, se estima una variación de 5 unidades por cada dos horas en el incremento de la agitación, Sin embargo el aumento disminuye cuando se observan agrupados los últimos cuatro datos, aquí la diferencia de unidades es de aproximadamente 3 unidades por el aumento en cada tiempo de agitación.

Otro aspecto importante que se puede visualizar de los valores de la tabla 24, es la relación existente entre la cantidad de masa utilizada y el valor del Grado de Polimerización obtenido, se tiene una relación lineal, esto es, que a mayor cantidad de masa utilizada para la realización del ensayo mayor será el GP conseguido, por ello la norma establece las cantidades pertinentes de masa a

ensayar según el valor de GP esperado. Al momento de realizar los respectivos cálculos se encontró también que la humedad de la muestra afecta en gran medida el valor del GP, sin embargo esta relación es inversamente proporcional, pues cuanto mayor sea la concentración del papel seco (lo que representa una humedad baja) en la muestra el valor de GP a conseguir será igualmente grande.

De los comportamientos de los tiempos de flujo, también se puede visualizar una característica importante de este tipo de soluciones ó dispersiones (polímero-solvente) y es su característica Tixotrópica, en la que se evidencia la disminución de la viscosidad a medida que aumenta el tiempo, sin embargo tales diferencias son máximo de 2s en todos los ensayos realizados para cualquier tiempo de agitación, tales diferencias entre los tiempos tomados también son directamente afectados por la masa de la muestra, pues a mayor cantidad de unidades monoméricas dispersas en el reactivo mayor va a ser la resistencia de este a fluir a causa de un aumento de las fricciones internas de las moléculas.

Observando las desviaciones estándar y los coeficientes de variación de los tiempos de flujo de los conjuntos polímero solvente se nota claramente la homogeneidad en los resultados, sin embargo se ve que incluso con pequeñas variaciones de tiempo 1s o de masa 0.0001 g la diferencia en el valor del GP obtenido es considerable, Sin embargo con respecto a 0,5 s que es lo exigido por la norma se puede ver que la variación de solo 1 s hace gran diferencia y por ello la norma es bastante sesgada al momento de exigir resultados muy cercanos entre ellos, pues las variaciones pueden ser considerables.

De lo anterior se puede concluir que el Grado de Polimerización es linealmente dependiente del tiempo de agitación al que sea sometida la muestra a ensayar, la masa de la muestra y la concentración del papel seco en la misma, y que los mejores tiempos de agitación para lograr una buena confiabilidad de los resultados se encuentran entre las 12 y 16 horas, pues se evidencia la estabilidad de los resultados con los porcentajes de error más pequeños.

Igualmente al observar los criterios de aceptación se nota que los valores son muy estables para los últimos tres tiempos de agitación, lo que conlleva a pensar que se refuerza así la idea de que estas son las mejores condiciones de realización del ensayo. Los errores encontrados se pueden deber a errores aleatorios y sistemáticos, los cuales son inherentes todos los análisis realizados en el laboratorio.

Todos estos valores de GP para papeles Kraft nuevo son parámetros de calidad del mismo, con lo que se garantiza que el equipo tiene materias primas con las mejores características, lo que conlleva a que la vida útil del equipo sea óptima.

5.5 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA INSOLUBLE

Para todos los ensayos realizados a diferentes tiempos de agitación se determinó el porcentaje de materia orgánica insoluble (ligninas) y se muestran en la tabla 22.

Tabla 23. Porcentaje de Material Orgánico Insoluble en las muestras de papel Kraft con diferentes tiempos de agitación

Tiempo de Agitación (h)	Masa de muestra (g)	Masa de material insoluble (g)	Porcentaje (%)	Criterio de aceptación
2	0,0250	7,18E-04	2,87	2,87% < 5%
	0,0248	7,19E-04	2,90	2,90% < 5%
4	0,0252	7,04E-04	2,79	2,79% < 5%
	0,0249	7,00E-04	2,81	2,81% < 5%
6	0,0250	6,74E-04	2,70	2,70% < 5%
	0,0251	6,82E-04	2,72	2,72% < 5%
8	0,0248	6,85E-04	2,76	2,76% < 5%
	0,0251	6,91E-04	2,75	2,75% < 5%
10	0,0251	6,70E-04	2,67	2,67% < 5%
	0,0249	6,73E-04	2,70	2,70% < 5%
12	0,0249	6,69E-04	2,69	2,69% < 5%
	0,0251	6,72E-04	2,68	2,68% < 5%
14	0,0249	6,67E-04	2,68	2,68% < 5%
	0,0251	6,70E-04	2,67	2,67% < 5%
16	0,0252	6,66E-04	2,64	2,64% < 5%
	0,0250	6,69E-04	2,68	2,68% < 5%
PROMEDIO		0,00068		
DESVIACIÓN ESTÁNDAR		0,00002		
COEFICIENTE DE VARIACIÓN		2,63260		

Se puede observar según los resultados de la tabla anterior que todas las muestras ensayadas cumplieron con el parámetro exigido por la norma y nunca ninguno de ellos supero el 5% de material orgánico insoluble, lo que significa que la composición del papel Kraft utilizado se encuentra de acuerdo a lo reportado por la literatura en el que se indica después de procesar la pasta la composición típica de celulosa kraft blanqueada es 78-80% de celulosa, 10-20% de hemicelulosa y 2-6% de lignina, además indica que la agitación logró separar completamente el material de interés de las matriz de interferencias.

5.6 DESENGRASE DEL PAPEL KRAFT PRESENTE EN TRANSFORMADORES EN SERVICIO

El desengrase de las muestras de papel se hizo previo a la determinación del contenido de humedad, del grado de polimerización y la cantidad de materia orgánica insoluble presente.



Figura 20. Muestra de papel Kraft impregnada de aceite mineral dieléctrico y después de la extracción en Soxhlet para la remoción del aceite (autor).

Tabla 24. Porcentaje de aceite mineral extraído de muestras de papel Kraft

Tiempo de Extracción Soxleth	Masa inicial (g)	Masa Final (g)	Porcentaje de aceite extraído
2h	2,0069	1,5448	23,0
	3,0069	2,3609	21,5
	3,0040	2,3078	23,2
Promedio			22,6
4h	2,0170	1,5203	24,6
	3,0041	2,259	24,8
	3,0214	2,3264	23,0
Promedio			24,1
6h	2,0045	1,5704	21,7
	3,0080	2,4047	20,1
	3,0052	2,3772	20,9
Promedio			20,9
8h	2,0046	1,5082	24,8
	3,0118	2,3137	23,2
	3,0043	2,3463	21,9
Promedio			23,3
PROMEDIO TOTAL			22,71
DESVIACIÓN ESTÁNDAR			1,39
COEFICIENTE DE VARIACION			6,12

Respecto a la cantidad de aceite mínima que se debe extraer de la muestra de papel, la norma no establece parámetros, sin embargo, se puede observar el mejor tiempo de extracción Soxhlet con hexano, el cual fue de 4 horas evidenciando un promedio de 24.1% de aceite retirado de la muestra de papel. Este proceso es de absoluta importancia pues el aceite representa una matriz de interferencia al momento de hacer la determinación de la humedad y el grado de polimerización, pues esto contribuiría a afectar el valor de la viscosidad dando así valores erróneos de polimerización.

5.7 DETERMINACIÓN DE LA HUMEDAD DE PAPEL KRAFT ENVEJECIDO

5.7.1 MÉTODO DE SECADO POR ESTUFA

Tabla 25. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 2h

Ensayo	t ₀ =tiempo inicial		t ₁ = 2h					
	Recipiente (g)	Muestra (g)	Peso inicial Recipiente + Muestra (g)	Peso final Recipiente + Muestra	Masa de agua perdida	Masa de la muestra después del secado	Porcentaje de Humedad	
							Base Húmeda (%)	Base seca (%)
1	73,6709	2,0085	75,6794	75,6224	0,0570	1,9515	2,84	2,92
	68,2030	2,0040	70,2070	70,1517	0,0553	1,9487	2,76	2,84
	75,7443	2,0010	77,7453	77,6885	0,0568	1,9442	2,84	2,92
2	73,6709	2,0025	75,6734	75,6174	0,0560	1,9465	2,80	2,88
	68,2030	2,0018	70,2048	70,1484	0,0564	1,9454	2,82	2,90
	75,7443	2,0063	77,7506	77,6923	0,0583	1,9480	2,91	2,99
3	73,6709	2,0001	75,6710	75,6138	0,0572	1,9429	2,86	2,94
	68,2030	2,0009	70,2039	70,1505	0,0534	1,9475	2,67	2,74
	75,7443	2,0012	77,7455	77,6901	0,0554	1,9458	2,77	2,85
4	73,6709	2,0014	75,6723	75,6185	0,0538	1,9476	2,69	2,76
	68,2030	2,0031	70,2061	70,1517	0,0544	1,9487	2,72	2,79
	75,7443	2,0020	77,7463	77,6901	0,0562	1,9458	2,81	2,89
5	73,6709	2,0004	75,6713	75,6161	0,0552	1,9452	2,76	2,84
	68,2030	2,0017	70,2047	70,1477	0,0570	1,9447	2,85	2,93
	75,7443	2,0021	77,7464	77,6924	0,0540	1,9481	2,70	2,77
PROMEDIO							2,78	2,86
DESVIACIÓN ESTÁNDAR							0,07	0,07
COEFICIENTE DE VARIACIÓN							2,51	2,58

Tabla 26. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 4h

Ensayo	t ₂ = 4h					
	Recipiente + Muestra (g)	peso final del recipiente + muestra (g)	Masa de agua perdida	Masa total de agua perdida	Porcentaje de Humedad	
					Base Húmeda (%)	Base seca (%)
1	75,6224	75,6090	0,0134	0,0704	3,48	3,74
	70,1517	70,1369	0,0148	0,0701	3,47	3,73
	77,6885	77,6757	0,0128	0,0696	3,46	3,71
2	75,6174	75,6019	0,0155	0,0715	3,54	3,81
	70,1484	70,1362	0,0122	0,0686	3,41	3,66
	77,6923	77,6760	0,0163	0,0746	3,69	3,98
3	75,6138	75,5993	0,0145	0,0717	3,56	3,83
	70,1505	70,1352	0,0153	0,0687	3,41	3,66
	77,6901	77,6767	0,0134	0,0688	3,42	3,67
4	75,6185	75,6043	0,0142	0,0680	3,37	3,62
	70,1517	70,1350	0,0167	0,0711	3,52	3,79
	77,6901	77,6761	0,0140	0,0702	3,48	3,74
5	75,6161	75,6010	0,0151	0,0703	3,49	3,75
	70,1477	70,1328	0,0149	0,0719	3,57	3,84
	77,6924	77,6769	0,0155	0,0695	3,44	3,70
PROMEDIO					3,49	3,75
DESVIACIÓN ESTÁNDAR					0,08	0,09
COEFICIENTE DE VARIACIÓN					2,30	2,47

Se pueden observar en las tablas 24 y 25 que se mantienen, al igual que en la determinación de humedad para papel nuevo, valores pequeños de desviación estándar, con un aumento en los coeficientes de variación, lo que significa que la dispersión de los datos obtenidos están poco alejados del valor promedio, pero que los valores hallados se encuentran dentro del 97,5 % de confiabilidad. Para el caso de 2 horas de secado el promedio de humedad retirada en base seca fue de 2,86% lo que equivale a un 70% del total de agua extraída, para las horas de secado el promedio fue de 3,75 y hace referencia a un 21,8% del total de agua evaporada. Con esto se evidencia que independiente del tipo de papel al cual se le esté analizando contenido de humedad por este método se requieren como mínimo las 6 horas de secado para alcanzar el máximo de remoción de masa de agua.

Tabla 27. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 6h

Ensayo	t ₃ = 6h					
	Recipiente + muestra (g)	peso final del Recipiente + Muestra (g)	masa de agua perdida	Masa total de agua perdida	Porcentaje de Humedad	
					Base húmeda	Base seca
1	75,6090	75,6004	0,0087	0,0791	3,89	4,07
	70,1369	70,1273	0,0096	0,0797	3,93	4,11
	77,6757	77,6663	0,0094	0,0790	3,91	4,08
2	75,6019	75,5927	0,0092	0,0807	3,98	4,17
	70,1362	70,1274	0,0088	0,0774	3,83	4,00
	77,6760	77,6682	0,0078	0,0824	4,06	4,25
3	75,5993	75,5912	0,0081	0,0798	3,95	4,12
	70,1352	70,1261	0,0091	0,0778	3,84	4,01
	77,6767	77,6684	0,0083	0,0771	3,81	3,98
4	75,6043	75,5964	0,0079	0,0759	3,75	3,91
	70,1350	70,1251	0,0099	0,0810	3,99	4,18
	77,6761	77,6677	0,0084	0,0786	3,88	4,06
5	75,6010	75,5932	0,0078	0,0781	3,86	4,03
	70,1328	70,1247	0,0081	0,0800	3,95	4,13
	77,6769	77,6689	0,0080	0,0775	3,83	3,99
PROMEDIO					3,90	4,07
DESVIACIÓN ESTÁNDAR					0,08	0,09
COEFICIENTE DE VARIACIÓN					2,08	2,17

Para el tiempo de secado de 6 horas la desviación estándar es pequeña tanto para los valores en base húmeda, como en base seca, y el coeficiente de variación es consistente con los de 2 y 4 horas de secado. En este caso para los tres tiempos de secado el porcentaje de agua retirado en cada tiempo es mucho menor que para el caso particular del papel nuevo, esto se debe a que el papel de transformadores que ha sido sometido varios procesos de secado a dos y hasta tres secados en horno autoclave retirando en cada secado hasta un 1% del total de agua encontrado en las muestras. La cantidad de agua removida en el tiempo de secado de 6 horas hace referencia al 7.8% del total retirado que fue de 4.07%, aproximadamente un 2.2% menos que para el papel Kraft nuevo. Al momento de escoger la utilización de este método para determinar la cantidad de agua en la muestra se debe tener en cuenta que el método en sí, se ve bastante afectado por las variaciones de la concentración del papel seco en la muestra.

5.7.2 MÉTODO DEL ANALIZADOR DE HUMEDAD

Tabla 28. Valores de humedad para muestra nueva de papel Kraft que se ha secado por un tiempo de 2h

Ensayo	Tiempo minutos	Masa (g)	Masa de Agua perdida	%H en base húmeda	%H en base seca
1	0	2,009	0,108	***	***
	60	1,901		5,38	5,68
	90	1,901		5,38	5,68
	120	1,901		5,38	5,68
	0	2,004	0,110	***	***
	60	1,894		5,49	5,81
	90	1,894		5,49	5,81
	120	1,894		5,49	5,81
	0	2,001	0,106	***	***
	60	1,895		5,30	5,59
	90	1,895		5,30	5,59
	120	1,895		5,30	5,59
2	0	2,010	0,107	***	***
	60	1,903		5,32	5,62
	90	1,903		5,32	5,62
	120	1,903		5,32	5,62
	0	2,005	0,111	***	***
	60	1,894		5,54	5,86
	90	1,894		5,54	5,86
	120	1,894		5,54	5,86
	0	2,012	0,108	***	***
	60	1,904		5,37	5,67
	90	1,904		5,37	5,67
	120	1,904		5,37	5,67
3	0	2,007	0,109	***	***
	60	1,898		5,43	5,74
	90	1,898		5,43	5,74
	120	1,898		5,43	5,74
	0	2,003	0,105	***	***
	60	1,898		5,24	5,53
	90	1,898		5,24	5,53
	120	1,898		5,24	5,53
	0	2,004	0,107	***	***
	60	1,897		5,34	5,64
	90	1,897		5,34	5,64
	120	1,897		5,34	5,64
PROMEDIO				5,38	5,68
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,09	0,10
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				1,74	1,83

Como se esperaba, los valores de humedad del papel kraft presente en transformadores de potencia al final de su proceso de elaboración, tienen una cantidad de agua menor que al inicio de esta, debido a sus dos o tres procesos de secado en los hornos autoclave en los que se les retira aproximadamente unos 90 litros de agua [85] que el papel adsorbe de la humedad atmosférica y la cual debe ser cuidadosamente controlada, pues no solo disminuye la resistencia mecánica, eléctrica y química del aislamiento, sino que también acelera el proceso de envejecimiento del aislamiento sólido y afecta las propiedades dieléctricas del aislamiento líquido, reduciendo así la vida útil y el funcionamiento adecuado del equipo[86].

Cuando el transformador se encuentra en funcionamiento la cantidad de agua tiende a incrementar, tal aumento puede tener dos posibles fuentes, intercambios con la atmósfera y subproducto de la degradación de la celulosa. En el equipo el valor total de la humedad se encuentra distribuido entre la celulosa y el aceite, pero al tener mayor afinidad con el agua la celulosa generalmente tiende a concentrarse la mayor parte en el aislamiento sólido.

Cabe resaltar que a pesar de que la muestra se deja en el analizador de humedad por un tiempo de 2 horas, el tiempo real de estabilización de la medida se encuentra en un tiempo de 1 hora, mientras que por el método de determinación por estufa se observa si es necesario dejar la muestra por 6 horas para tener una medida estable, sin que el rendimiento de secado sea en algún momento igual o superior al otro método.

Realizando la comparación entre los valores de humedad obtenidos por los dos métodos como se podía prever, la determinación es mucho mejor por el analizador de humedad puesto da mejores resultados en una cantidad de tiempo mucho menor que por el método de secado por estufa. Realizando un paralelo de los resultados se puede ver que existe una diferencia de 1.67% entre ambos resultados, puede que en eliminación de la cantidad de agua existente en la muestra tal valor no sea de mucha relevancia, sin embargo cuando se tiene en cuenta el tiempo de análisis de cada método, se ve claramente la eficiencia de cada uno, llevando esto a escoger para realizar la prueba el método del analizador de humedad.

Teniendo en cuenta que el valor del grado de polimerización se ve afectando notoriamente por la concentración del papel seco en la totalidad de la muestra, y observando que si existen diferencias significativas entre los dos métodos, es recomendable utilizar el método del analizador de humedad, pues los datos se encuentran mejor distribuidos alrededor del valor medio calculado y la variación de los mismos es más pequeña, dando una mayor precisión en la medida al existir una disminución en los errores de la misma.

5.8 DETERMINACIÓN DEL GRADO DE POLIMERIZACIÓN DE PAPEL KRAFT SOMETIDO A PROCESO DE SECADO

5.8.1 Grado de Polimerización para una muestra envejecida con tiempo de agitación de 2h

Tabla 29. Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel Kraft usado para dos muestras

ENSAYO 1					ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio		t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	191	191	191	191	Medición 1	190	190	190	190
Medición 2	191	190	190	190	Medición 2	189	189	189	189
Medición 3	190	190	190	190	Medición 3	189	189	189	189
Medición 4	190	190	189	190	Medición 4	189	189	189	189
Medición 5	189	189	189	189	Medición 5	189	189	189	189
PROMEDIO				190,0	PROMEDIO				189,20
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,75	DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,45
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,39	COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,24

Tabla 30. Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 2h

Ensayo 1		Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0250	Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	5,69	Humedad del papel (%)	5,56
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05239	Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05247
Tiempo de flujo del solvente (s)	129	Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	190,0	Tiempo de flujo de la solución (s)	194,5
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,47	Valor de la viscosidad específica obtenida	0,47
Valor de la viscosidad específica leída	0,412	Valor de la viscosidad específica leída	0,412
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	7,863	valor de la viscosidad intrínseca obtenida	7,853
Constante de polimerización	7,50E-03	Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1048	Grado de Polimerización	1047

Criterio de aceptación: $1 < 26.19$

Al igual que para el papel Kraft nuevo, al papel envejecido se le realizaron los ensayos para determinar el Grado de Polimerización y todos los valores se obtuvieron de la misma manera, sin embargo la cantidad de tablas es igualmente considerable y por ello se encuentran en el Anexo C, en la tabla que se muestra a continuación están resumidos los valores de DP obtenidos para los diferentes tiempos de agitación de las muestras de papel Kraft envejecido en solución 0.5 M de CuED.

Tabla 31. Resumen Grados de Polimerización vs tiempo de agitación

Tiempo de Agitación (h)	Masa de muestra (g)	Grado de Polimerización	Criterio de aceptación
2	0,0250	1048	1 < 26,19
	0,0250	1047	
4	0,0251	1062	12 < 26,41
	0,0250	1050	
6	0,0250	1066	14 < 26,49
	0,0248	1052	
8	0,0250	1083	13 < 26,91
	0,0250	1069	
10	0,0251	1101	11 < 27,40
	0,0249	1090	
12	0,0249	1112	3 < 27,77
	0,0249	1109	
14	0,0250	1122	4 < 28,01
	0,0250	1118	
16	0,0251	1159	11 < 28,84
	0,0250	1148	

Con estos valores de GP obtenidos se evidencia nuevamente que el Grado de Polimerización obtenido es una variable completamente dependiente del tiempo de agitación al que sea sometida la muestra, y que esta relación es lineal. Se observa que a medida que existe una mayor agitación de estas muestras mayor es el tiempo de flujo de la misma por el aumento de las fricciones internas de las moléculas.

Como era de esperarse los valores de Grado de Polimerización obtenidos para este papel envejecido son muy diferentes y mucho menores a los registrados en la tabla 24 para papel nuevo, pues este papel fue sometido a un proceso de secado con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de agua posible que ha sido absorbida por el papel que constituye los devanados del transformador, y en tal

calentamiento se degrada térmicamente el papel, perdiendo unidades de monómeros conformacionales que son la base de la estructura del polímero de la celulosa. Se dice que el papel pierde entre 50 y 70 unidades monoméricas en cada calentamiento, si se toma en cuenta el promedio de los Grados de Polimerización obtenidos para un tiempo de 16 horas de agitación, la diferencia con el valor inicial de este es de aproximadamente 52 unidades, lo que verifica la pérdida de tales unidades.

Estudiando los tiempos de agitación se puede ver que el de menor eficiencia es el de 2 horas pues, pues se encuentra un margen de error en la medida del 12,6% si se tiene en cuenta que a las 1200 unidades iniciales que conforman el papel se le quitan las 52 perdidas y se asume que 1153 es el máximo promedio de unidades en el papel envejecido. Para los tiempos de 4, 6 y 8 horas se tienen errores respectivos promedio de 11,5%, 11% y 10%, los cuales son bastantes grandes para dar un resultado confiable. En las 10 horas se ve una estabilización en la medida y un descenso de los porcentajes de error hasta un 8.5% específicamente para este periodo de agitación. Para los tiempos de agitación de 14 y 16 horas los porcentajes de error son de 2.5% y 0.97% con lo que se podía decir las mediciones son bastante confiables pues muestran precisión. El tiempo de 16 horas es el que mejor dispersa las muestras en el solvente, tanto para papel nuevo como envejecido. El porcentaje de error presentado para el valor de GP de 1159 es 0.4% y para 1130 es de 0,3%, lo que da una difusión de los datos muy cercanos del valor promedio.

Tomando en cuenta los valores de las masas usadas para realizar los ensayos se puede ver que la dependencia sigue siendo lineal entre las dos variables, sin embargo este papel contenía menor cantidad de humedad que el papel nuevo, debido a sus procesos de secado, por lo que se esperaría un GP más alto al ser la concentración del papel seco en la muestra aproximadamente del 96%, mientras que en el papel nuevo es de aproximadamente el 92%, pero el efecto de la degradación térmica del papel es evidente y contrario a lo que se esperaba los valores de GP no aumentaron.

Se evidencia también que las características de tixotropía no se pierden y que a pesar de que el grado de polimerización aumenta con el tiempo de agitación, también es cierto que la viscosidad tiende a disminuir a con el tiempo de cada ensayo, siendo tal variación no mayor a 2 segundos en ninguno de los ensayos realizados.

De acuerdo a los datos obtenidos se puede decir que, la relación entre el tiempo de agitación, la cantidad de muestra y la concentración de papel seco en esta siempre será linealmente dependiente al Grado de Polimerización y que la degradación térmica del papel es directamente proporcional al tiempo de calentamiento de este.

5.9 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE MATERIA ORGÁNICA INSOLUBLE PARA PAPEL KRAFT ENVEJECIDO

Tabla 32. Porcentaje de Material Orgánico Insoluble en las muestras de papel Kraft con diferentes tiempos de agitación

Tiempo de Agitación (h)	Masa de muestra (g)	Masa de material insoluble (g)	Porcentaje (%)	Criterio de aceptación
2	0,0251	6,72E-04	2,68	2,68% < 5%
	0,0252	7,00E-04	2,78	2,78% < 5%
4	0,0248	6,62E-04	2,67	2,67% < 5%
	0,0253	7,18E-04	2,84	2,84% < 5%
6	0,0250	6,97E-04	2,79	2,79% < 5%
	0,0249	6,67E-04	2,68	2,68% < 5%
8	0,0248	6,91E-04	2,79	2,79% < 5%
	0,0249	7,09E-04	2,85	2,85% < 5%
10	0,0250	7,05E-04	2,82	2,82% < 5%
	0,0248	6,67E-04	2,69	2,69% < 5%
12	0,0247	7,12E-04	2,88	2,88% < 5%
	0,0250	6,84E-04	2,74	2,74% < 5%
14	0,0248	7,03E-04	2,83	2,83% < 5%
	0,0255	6,78E-04	2,66	2,66% < 5%
16	0,0249	6,71E-04	2,69	2,69% < 5%
	0,0247	6,90E-04	2,79	2,79% < 5%
PROMEDIO		0,00069		
DESVIACIÓN ESTÁNDAR		0,00002		
COEFICIENTE DE VARIACIÓN		2,61409		

Realizando la comparación con los valores de cantidad de materia orgánica insoluble para ambos papeles se ve que los promedios son muy similares 0.00068 para papeles nuevos y 0,00069 para papeles envejecidos, lo que quiere decir que el contenido de ligninas no se ve afectado por las condiciones de manufactura, los procesos de secado, ni de funcionamiento del transformador, que siguen siendo insolubles en el aceite mineral dieléctrico e igualmente en la solución de Cupriletildiamina, y por tanto su concentración en el papel es invariante, además no se ve afectada por la agitación independientemente del tiempo que esta dure.

5.10 DETERMINACIÓN DE LAS PROPORCIONES MOLARES DE COBRE Y ETILENDIAMINA

Para lograr esta determinación se realizaron las respectivas titulaciones y en las siguientes imágenes se muestran los diferentes cambios de colores obtenidos al adicionar diferentes reactivos, así como el punto final de la titulación.

5.10.1 Determinación de la concentración de Cobre

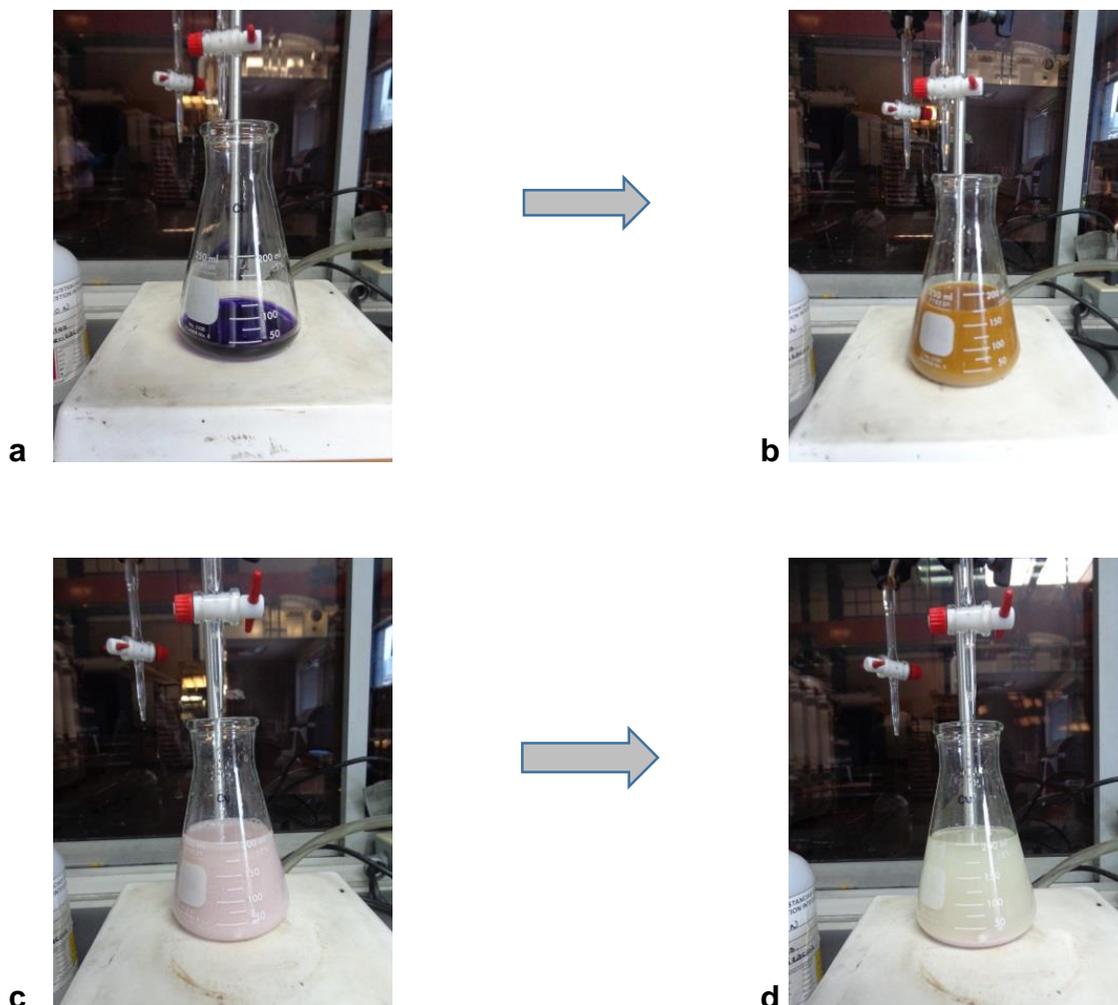


Figura 21. Titulación del Reactivo CuED 1.0 M para determinación de contenido de Cobre (autor)

- a)** Reactivo CuprilEtilendiamina 1.0 M
- b)** Apariencia de la solución después de adicionar KI y H₂SO₄
- c)** Titulación de la solución con Na₂S₂O₃
- d)** Fin de la titulación, formación de precipitado.

5.10.2 Determinación de la concentración de Etilendiamina

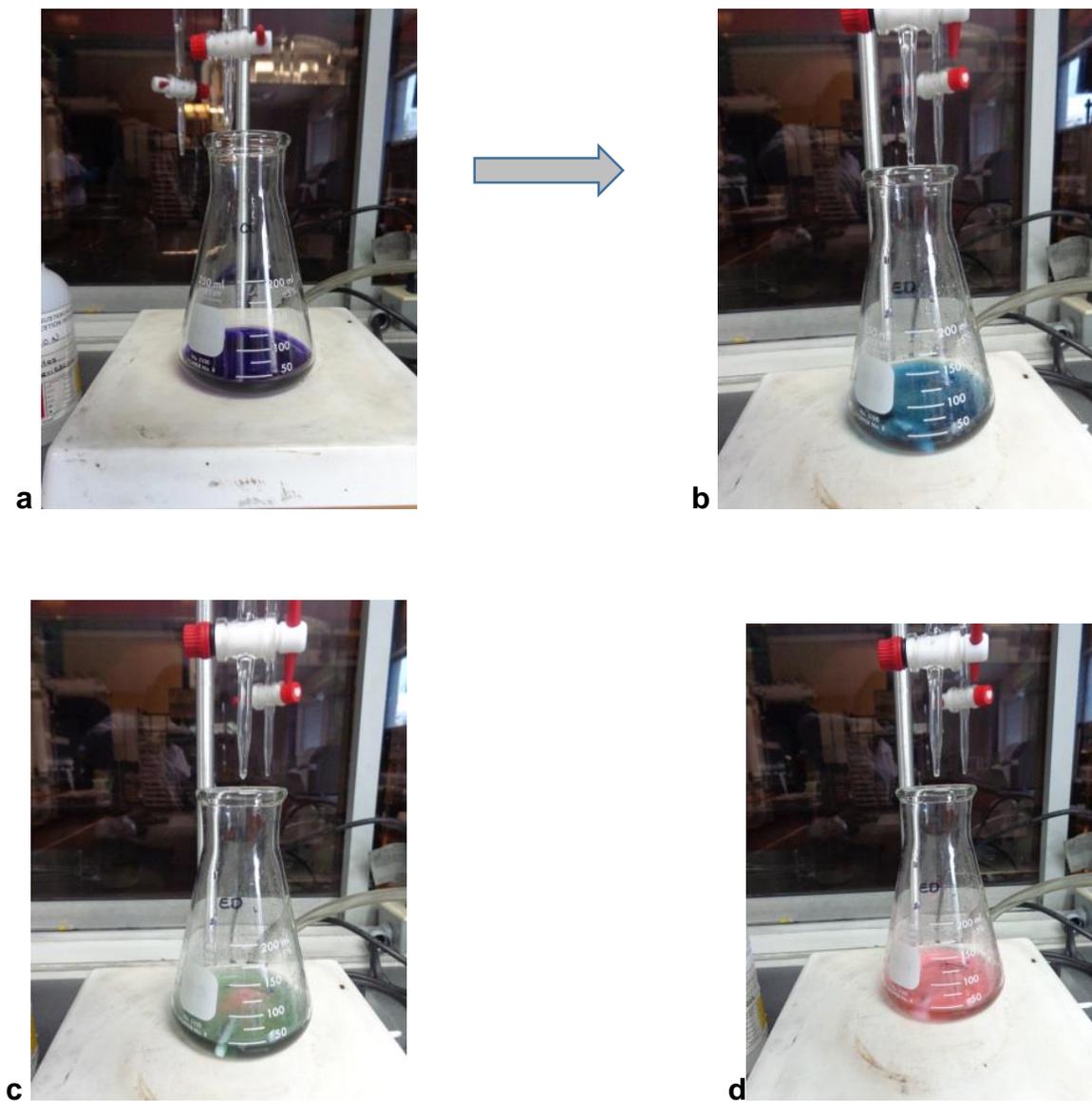


Figura 22. Titulación del Reactivo CuED 1.0 M para determinación de contenido de Etilendiamina (autor)

- a) Reactivo CuprilEtilendiamina 1.0 M
- b) Adición del indicador Naranja de Metilo y comienzo de la Titulación
- c) Momento en el que empieza el viraje de color a rosa
- d) Finalización de la Titulación

Tabla 33. Volúmenes de titulante gastado en la determinación de la concentración de Cobre y Etilendiamina.

	VOLUMEN DE TITULACIÓN (mL)					PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	COEFICIENTE DE VARIACIÓN
	1	2	3	4	5			
COBRE	24,8	25	25,1	24,7	25	24,92	0,16	0,66
ED	12	12,2	12,1	12	11,8	12,02	0,15	1,23

Tabla 34. Volúmenes de titulante gastado en la determinación de la concentración de Cobre y Etilendiamina.

	VOLUMEN DE TITULACIÓN (mL)					PROMEDIO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	COEFICIENTE DE VARIACIÓN
	1	2	3	4	5			
COBRE	24,9	25	25	25,1	25	25	0,07	0,28
ED	12	12,2	12	12,1	11,9	12,04	0,11	0,95

Tabla 35. Cálculo de las proporciones de moles de Cobre y Etilendiamina en el Reactivo CuprilEtilendiamina 1.0 M

Volumen promedio para Cu (mL)	Volumen promedio para ED (mL)	Concentración de Cu [M]	Concentración de ED [M]	Relación de las proporciones molares de ED/Cu
24,96	12,03	0,9984	2,0091	2

Teniendo en cuenta los coeficientes de variación y la desviación estándar son todos menores al 5% indicando esto que las volumetrías son reproducibles y que la desviación de las valoraciones se deben a errores aleatorios y sistemáticos completamente normales e inherentes al ser humano. se evidencia que el método para determinar las concentraciones de los reactivos es válido, eficiente y de buena precisión, lo que quiere decir que el reactivo es confiable para usarse en los ensayos de grado de polimerización y que la confirmación de las proporciones se puede determinar con una alta confiabilidad por este método, aunque se debe

tener en cuenta que la titulación para la determinación de Cobre es en la que se puede presentar un mayor margen de error pues la visualización del punto final de la titulación no es sencillo, lo que induce automáticamente en un error en la determinación de Etilendiamina, pues se requiere de la concentración.

La Norma establece que la relación de las proporciones molares del cobre y la Etilendiamina deben ser 2 ± 0.1 M, como se ve en los valores de los volúmenes obtenidos para cada una de estas valoraciones se evidencia que el reactivo cumple con lo indicado por la norma al estar siempre dentro de este parámetro y a su vez con las características especificadas por el fabricante.

6 CONCLUSIONES

- Se estandarizó el método para determinar el grado de polimerización por medio del promedio viscosimétrico descrito por la norma ASTM D-4243 para papel Kraft nuevo y envejecido por efecto del proceso de secado en el horno VP durante el proceso de manufactura de los transformadores de potencia.
- De acuerdo a los resultados de grado de Polimerización obtenidos por la ecuación de Martín se lograron estimar los mejores tiempos de agitación para las muestras en 12, 14 y 16 horas, observándose además que el valor de GP es una variable dependiente de la cantidad de masa, la cantidad de humedad contenida en el papel y la viscosidad específica del conjunto papel-solvente, pues el coeficiente de correlación de Pearson dio un valor de 1 por medio de la relación polinomial de tercer orden.
- La comparación de las dos técnicas de determinación de humedad por el método del contraste de las dos medias arrojó que si existe una diferencia significativa entre ellos y se concluyó que es mejor realizar tal determinación por el analizador de humedad, pues los coeficientes de variación son iguales o muy cercanos a 1 y la dispersión de los datos oscila muy cercanamente alrededor de la media, significa esto menor error inducido, menor tiempo de ensayo y mayor facilidad de implementación.
- Al momento de realizar las volumetrías respectivas para verificación de las proporciones molares de Cobre y Etilendiamina en la solución de CuprilEtilendiamina 1.0 M se observó que está es una muy buena técnica de verificación y se comprobó que el método establecido es adecuado y posee alta precisión al momento de determinar las concentraciones, lo que conlleva a la reproducibilidad del método.
- Se creó el instructivo para realizar el ensayo del Grado de Polimerización para el laboratorio de aceites de ABB transformadores.
- Todos los resultados obtenidos fueron los esperados a pesar de que el viscosímetro no cumplía con el valor de la constante exigido por la norma.

7 RECOMENDACIONES

- Se recomienda realizar los ensayos de determinación de Grado de Polimerización con un viscosímetro cuya constante se encuentre dentro del rango exigido por la norma, pues el tiempo de flujo del solvente no fue lo esperado debido a este factor. Sin embargo todos los resultados obtenidos fueron los esperados.
- Realizar pruebas de desengrase para el papel Kraft presente en las bobinas de transformadores en servicio con un solvente diferente al Hexano y Pentano para comprobar la eficiencia de remoción de aceite mineral del Hexano.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Sumereder and M. Muhr. Moisture Determination and Degradation of Solid Insulation System of Power Transformers Graz University of Technology Institute of High Voltage Engineering and System Management Inffeldgasse 18, 8010 Graz; AUSTRIA.
- [2] Z. Xiang, G. Ernst, W. Volker , B. Hossein . Estimation of the lifetime of the electrical components in distribution networks. IEEE Trans Power Deliver. 2007
- [3] M. Arshad, S. Islam, A. Khaliq. Power transformer insulation response and risk assessment. In: Int Conf on Probab Meth Appl to Power Syst, Ames, Iowa; September 2004.
- [4] H. Herman, M. Shenton, G. Stevens, R. Heywood. A new approach to condition assessment and lifetime prediction of paper and oil used as transformer insulation. In: IEEE 7th Int Conf on Solid Dielect, Eindhoven, Netherlands; 2001.
- [5] A. Kachler, I. Hohlein. Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil. IEEE Electr Insul M 2005.
- [6] K. Pradhan, T. Ramus. Criteria for estimation of end of life of power and station transformers in service. In: Annual Report Conf on Electr Insul and Dielect Phenomena; December 2004.
- [7] JP. Van Bolhuis, E. Gulski, JJ. Smit. Monitoring and diagnostic of transformer solid insulation. IEEE Trans Power Deliver 2002.
- [8] M.Wang, AJ. Vandermaar, KD. Srivastava. Review of condition assessment of power transformers in service. IEEE Electr Insul M 2002.
- [9] AM. Emsley, X. Xiao, RJ. Heywood, M. Ali. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: effects of oxygen and water on ageing in oil. IEE Proc Sci Meas Technol 2000.
- [10] JA. Jardini, HP. Schmidt, CM. Tahan, CB. De Oliveira, SU. Ahn. Distribution transformer loss of life evaluation: a novel approach based on daily load profiles. IEEE Trans Power Deliver 2000.

- [11] I. Fernández. Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. Departamento de manejo integrado de producción. Venezuela. 2012
- [12] V. Ashenbrenner. T. Ucik. The possibilities and the limits of estimation of ageing degree of paper-oil insulation in power transformer by recovering voltage method. IEE Proc.-Sci.Meas. Technol. Vol. 147 No. 2, March 2000.
- [13] F. Mora. Máquinas Eléctricas. Servicio de publicaciones. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos. 3^o Edición. 1995.
- [14] F. Sanz; Máquinas Eléctricas. Departamento de Ingeniería eléctrica. Universidad Carlos III de Madrid. Madrid, 2002.
- [15] DT. Hill, TT. Le, M. Darveniza, T. Saha. A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformers, part 1. Molecular weight study of cellulose insulation paper. Polymer materials and radiation group. Department of chemistry and department of electrical engineer, university of Queensland, Australia. 1994.
- [16] Nynas. Aceites de Transformador: Impacto del aceite aislante en la vida útil del transformador. Conferencie Nynas Naphthenic. 2003.
- [17] S. Moore, R. Baldiga. Transformer insulation dry out as a result of retrofilling with natural ester fluid. 2007.IEE PES transmission and distribution conference, Orlando, Flo. 2012.
- [18] D. Fengel and G. Wegener. Wood—chemistry, ultrastructure, reactions, by, Walter de Gruyter, Berlin and New York, 1984.
- [19] E. Godoy. J.C de Carvalho. Estudio del contenido y calidad de la lignina mediante pirólisis analítica en madera de Pinus Caribaea. 2007.
- [20] NA. Bakar, AA. Siada, S. Islam. A review on a chemical diagnosis techniques for tranformers papers insulation degradation. Department of electrical and computer engineering, Curtin university, Australia. 2013.
- [21] C. Sumereder. M. Murh Moisture Determination and degradation of solid insulation system of power transformers.2003
- [22] I. Maragalló. Diagnóstico del consumo de vida de un transformador a través del análisis de compuestos furánicos. 2007
- [23] A. Gutierrez. J.C del Rio. Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. 2010.

- [24] M.Chavez. M.Domine. Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial.
- [25] K. Tarchevsky y G. Marchenko. Cellulose: Biosynthesis and Structure. Molecular genetics and Microbiology. University of Texas, Austin, Texas 2003.
- [26] C. Nuñez. Pulpa y papel, química de la madera. 2008.
- [27] HP. Gaser, C. Krauser, T. Prevost. Water absorption of cellulosic insulating materials used in power transformers. International conference on solid dielectrics. Winchester. UK. 2007.
- [28] ZH. Stachurski. Strength and deformation of rigid polymers: Structure and topology in amorphous polymers. Department of engineer, faculty of Engineer and information technology. Australian national University. Australia. 2003.
- [29] D. Neira. H. Pereira. Chemical composition and kraft pulping potential of 12 eucalypt species. Departamento de química orgánica, facultad de química, Universidad de la república, Uruguay. 2013.
- [30] C. Olsson, A. Idström, L. Nordstierna, G. Westman. Influence of water on swelling of cellulose. Organic chemistry, department of Chemical and Biological engineering, Chalmers university of technology. Göteborg, Sweden. 2013.
- [31] B. Li, K. Harich, L. Wegiel, L.S.Taylor, K. Edgar. Stability and solubility enhancement of ellagic acid in cellulose ester solid dispersion. Department of sustainable Biomaterials, Virginia Tech, United States. 2012.
- [32] L. Viscaíno. Influencia de la humedad y la temperatura en las características dieléctricas del papel Kraft. 2009.
- [33] K. Walczak. Water in oil-paper insulation. Institute of Electric Power Engineering. Poznan University of Technology. 2003. ESTA COMO 33
- [34] G. Donald, W. Beauty, M. Carroll. Manual práctico de electricidad para ingenieros. Editorial Reverté. 1984.
- [35] L.E. Lundgaard. Aging of Oil-Impregnated Paper in Power Transformers. IEEE Trans on Power Delivery, Vol. 19, No 1, Jan 2004. ESTA COMO 35
- [36] T. K. Saha, Review of modern diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., vol. 10, no. 5, pp. 903–916, 2003.
- [37] C. Hogmagk . Investigation on Degradation of Power Transformer Solid Insulation Material. 2008 ESTA COMO 37

- [38] CIGRÉ Brochure 323 "Ageing of cellulose in mineral-oil insulated transformers" Task Force D1.01.10 2007.
- [39] X.Zou, N.Gurnagul, T.Uesaka, J.Bouchard, J.: Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement. Polymer Degradation and Stability. 1994
- [40] R. Sanghi. Chemistry Behind the life of a transformers. Rutgers University, general article. 2003.
- [41] P. Griffin and L. Lewand, "A Practical Guide for Evaluating the Condition of Cellulosic Insulation in Transformers", Proceedings of the 1995 International conference. Doble Engineering Company.
- [42] A. de Pablo, "Furfural and ageing: how are they related," in Insulating Liquids, IEE Colloquium on.
- [43] R. Tamura, H. Anetai, T. Ishii, and T. Kawamura, "Diagnostic of ageing deterioration of insulating paper," JIEE Proc Pub A. 1981.
- [44] M. Duval, F. Langdeau, P. Gervais, and G. Belanger, "Influence of paperinsulation on acceptable gas-in-oil levels in transformers," in Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. 1989.
- [45] R. Gilbert, J. Jalbert, S. Duchesne, P. Tétreault, B. Morin, and Y. Denos, "Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 2: Thermally-upgraded insulating papers,". 2010.
- [46] A. Emsley and G. Stevens, "Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filledtransformers," Science, Measurement and Technology, IEE Proceedings. 1994.
- [47] H. Sun, Y. Huang, and M. Huang, "A Review of Dissolved Gas Analysis in Power Transformers," Energy Procedia, , 2012.
- [48] "IEEE Guide for the Evaluation and Reconditioning of Liquid Immersed Power Transformers," IEEE Std. 2007.
- [49] J. Scheirs, G. Camino, M. Avidano, and W. Tumiatti, "Origin of furanic compounds in thermal degradation of cellulosic insulating paper," Journal of applied polymer science. 1998.

- [50] D. H. Shroff and A. W. Stannett, "A review of paper aging in power transformers," *Generation, Transmission and Distribution*, IEC Proceedings C. 1985
- [51] A. M. Emsley, X. Xiao, R. J. Heywood, and M. Ali, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 2: formation of furan products in insulating oil," *Science, Measurement and Technology*, IEE Proceedings. 2000
- [52] P.J.Burton, M. Carballeira, M. Duval, C. W. Fuller, J.Samat, and E. Spicar, "Application of liquid chromatography to analysis of electrical Insulating Materials," presented at the CIGRE, Intern. Conf. Large High Voltage Electric Systems, Paris, France, 1988.
- [53] N.A. Bakar, A.A.Siada, S.Islam, A review on Chemical diagnosis Techniques for transformers papers insulation degradation . 2013.
- [54] IEC, "Measurement of the Average Viscometric Degree of Polymerization of New and Aged Cellulosic Electrically Insulating Materials," IEC 60450 Standard, April 2004. Amendment 1 - May 2007.
- [55] ASTM, "Standard Test Method for Measurement of Average Viscometric Degree of Polymerization of New and Aged Electrical Papers and Boards," ASTM D4243 -99 (Reapproved 2009), 2009.
- [56] R. J. Heywood, A. M. Emsley, and M. Ali, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers. I. Factors affecting the measurement of the average viscometric degree of polymerisation of new and aged electrical papers," *Science, Measurement and Technology*, IEE Proceedings -, vol. 147, pp. 86-90, 2000.
- [57] C.M. Romero, R. E. Lastra, J. E. Rojas, Efecto de la Urea sobre la viscosidad de soluciones de Polímeros. *Rev. Colombiana de Química*. Vol 22 N°1. 1993.
- [58] A. Abu-Siada, P. Lai Sin, and S. Islam, "Remnant life estimation on power transformer using oil UV-Vis spectral response," in *Power Systems Conference and Exposition*, 2009. PSCE '09. IEEE/PES, 2009, pp. 1-5.
- [59] M. Arshad and S. M. Islam, "Significance of cellulose power transformer condition assessment," *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on, vol. 18, pp. 1591-1598, 2011.
- [60] J. P. van Bolhuis, E. Gulski, and J. J. Smit, "Monitoring and diagnostic of transformer solid insulation," *Power Delivery*, IEEE Transactions on, vol. 17, pp. 528-536, 2002. .

- [61] G. C. Stevens, H. Herman, and P. Baird, "Insulation Condition Assessment Through Spectroscopic and Chemometrics Analysis," in *Solid Dielectrics*, 2007. ICSD '07. IEEE International Conference on, 2007, pp. 717-720. .
- [62] T. K. Saha, "Review of modern diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers," *Dielectrics and Electrical Insulation*, IEEE Transactions on, vol. 10, pp. 903-917, 2003. .
- [63] Levine. *Fisicoquímica II* .
- [64] S.Guerrero, P. Baldorino, J. Zurimendi, "Characterization of Polyacrylamides Used in Enhanced Oil Recovery", *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 955 .1985 .
- [65] S. Diaz, G. Godoy, S. Hernández, "Plásticos, principios físicos de los procesos de fabricación de los polímeros" *Rev. Colombiana de Química*. Vol 15 N°3. 2008.
- [66] J.Sheng. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery*. 2011 .
- [67]H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walkwer. *An introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam. 1990.
- [68] H. Parvinmehr, G.R. Symmons, M.H. Hashmi. A non-Newtonian plastohydrodynamic analysis of die-less wire-drawing process using a stepped bored unit. *Conference of the Irish Manufacturing Comitee*. 1995.
- [69] S. Kim, Y.I. Cho, The effect of dye concentration on the viscosity of water in a scanning capillary-tube viscometer, *J. Non-Newtonian Fluid Mech*. 2003.
- [70] M.I. Panwer, R. Crampton. Analysis of the die-less tube-sinking process based on non-Newtonians characteristics of the fluid medium. Ph.D. Thesis, Sheffield city Polytechnic. U.K. 2010.
- [71] K.B. Pavlob, A.P. Shakhorin. On the spatial localization of the laminar boundary layer in a Non-Newtonian dilatant fluid. ISSN 0015-4628 vol. 42, N°1. Pleiades publishing. Russia.2007.
- [72] S. Hormozi, D.M. Martinez, I.A. Frigaard. Stable core annular flows of viscoelastic fluids using the visco-plastic lubrication technique. *Journal of non-Newtonian fluids mechanics*. Vancouver, Canada. 2011.

[73] J.M. Dealy, R.G. Larson. Structure and Rheology of molten polymers – From Structure to Flow Behavior and Back Again, Hanser, 2006.

[74] B. Khomami, M.M. Ranjbaran, Experimental studies of interfacial instabilities in multilayer pressure-driven flow of polymeric melts, *Rheologica Acta* 36.1997.

[75] L. Fang, Z. Li. On the existence of local classical solution for a class of one-dimensional compressible Non-Newtonian fluids. CNS and department of mathematics, Northwest University. China. 2015.

[76] V. Khandelwal, A. Dhiman, L. Baranyi. Laminar flow of Non-Newtonian shear-thinning fluids. Department of chemical engineering, Indian institute of Technology Roorkee. Roorkee, India. 2014.

[77] M. Guedda, R. Kersner. Non-Newtonian pseudoplastics fluids: Analytical results and exact solutions. *International journal of Non-Linear Mechanics*, University of Pécs, Pécs, Hungary. 2009.

[78] G. Astarita, G. Marrucci, *Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, McGraw-Hill, 1974.

[79] T.A. Savvas, N.C Markatos, C.D. Papaspyrides. On the flow of non-Newtonian polymer solution. Department of Chemical Engineering, National, Technical University of Athens, Zographou, Greece. 2006.

[80] M.Azodi, A.R. Nazar. An experimental study on factors affecting the heavy crude oil in water emulsions viscosity. *Journal of petroleum science and engineering*. Department of Chemical Engineering, University of IsFahan, IsFahan. Iran. 2013.

[81] A. Malkin. Non-Newtonian viscosity in steady-state shears flows. Institute of petrochemical synthesis, Russian academic of science, Moscow, Russia. 2012.

[82] A. Durand. Solution of amphiphilic polysaccharides: concentration and Temperature effect on viscosity. *Laboratoire de Chimie physique macromoléculaire*. France. 2007.

[83] K. Kowsari, D.F. James, M. Papini, J.K. Spelt. The effects of dilute polymer solution elasticity and viscosity. Department of Mechanical and Industrial Engineering. University of Toronto, Ontario, Canada. 2013.

[84] Laboratory quality control of Munksjö Company. Test certificate. Test Method IEC60554-2. December. 2013.

[85] P. Pahlavanpour, M. Martins, K. Eklund. "Study of Moisture Equilibrium In Oil-Paper System With Teperature Variation", in Proc. 7th Int. conf. on Properties and Application of Dielectric Materials, Nagoya, June 2003.

[86] S. K. Ojha, P. Purkait, S. Chakravorti. Understanding the Effects of Moisture Equilibrium Process on Dielectric Response Measurements for Transformer Oil-Paper Insulation Systems. Department of Electrical Engineering, Javadpur University. Kolkata, India. 2007

ANEXO B

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

1.0 VISIÓN GENERAL

1.1 Introducción

El papel y la madera que son utilizados como aislamiento sólido dentro de los transformadores de potencia están hechos de pulpa Kraft blanqueada, esta pulpa está constituida por Celulosa, Hemicelulosa y Ligninas. La Celulosa es un polímero lineal de condensación constituido por monómeros de anhídridos β -glucosa unidos mediante enlaces glicosídicos, cuando estos enlaces se rompen el papel empieza a perder resistencia mecánica debido a que las unidades fundamentales que constituyen la estructura del papel se dispersan en el aceite en forman Ácidos Orgánicos, Agua y Dióxido de Carbono dentro del transformador. La prueba de grado de polimerización da un estimativo de cómo se encuentra el aislamiento sólido de la parte activa del equipo, la resistencia mecánica, eléctrica y química del aislamiento.

1.2 Objetivo

Explicar la manera como se determina el Grado de Polimerización de papel kraft aislante nuevo y de transformadores en servicio por medio del método del promedio viscosimétrico descrito en la norma ASTM D-4243 vigente.

1.3 Alcance / Aplicabilidad

Esta instrucción aplica únicamente para el laboratorio de aceites de ABB transformadores.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

1.4 Definiciones y abreviaturas

1.4.1 Viscosidad

Es la medida de la resistencia a fluir, es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales.

1.4.2 \overline{DP}_v

Grado de polimerización determinado por el promedio viscosimétrico

1.4.3 CuED

Reactivo CuprilEtilendiamina

1.4.4 ASTM

American Society for Testing and Materials / Pruebas Americanas para productos en proceso.

1.5 Mención de Regulaciones o Reglamentaciones

No Aplica.

1.6 Referente a otros documentos

Para la toma de muestras consultar la ITPTQ044 "Toma de muestra de aceite para análisis fisicoquímicos"

2.0 CONTENIDO / REQUERIMIENTOS DEL DOCUMENTO

2.1 Establecimiento del documento

2.1.1 Roles y responsabilidades

El Químico y el Operario del Laboratorio de aceites son las personas encargadas de ejecutar el presente ensayo. El Químico del Laboratorio de aceites es quien debe diagnosticar y recomendar con base en el resultado obtenido.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

2.1.2 Reglas y requerimientos

2.1.2.1 La muestra debe estar debidamente identificada.

2.1.2.2 El equipo utilizado debe tener su respectiva verificación y/o calibración vigente.

2.1.2.3 Preste atención al trabajar con equipo de vidrio. El vidrio es frágil, por lo que se rompe fácilmente ocasionando accidentes que producen lesiones con frecuencia. Tenga cuidado al sacar el viscosímetro del baño termostático, pues se encuentra impregnado de aceite, volviéndolo resbaloso y difícil de manejar.

2.1.2.4 Al momento de trasvasar la muestra del vial al viscosímetro asegúrese de que no hayan trozos de papel sin solubilizar, pues pueden tapar el capilar del viscosímetro evitando la ascensión del líquido para realizar la prueba.

2.1.2.5 La mayoría de los productos químicos son tóxicos, algunos muy tóxicos, los solventes orgánicos tienen altas presiones de vapor lo que hace que sean bastante volátiles, y que causen afecciones para piel, ojos y las vías respiratorias. Evite el contacto con la piel. Si esto ocurre, lave inmediatamente el área afectada con grandes cantidades de agua. Si va a realizar extracción Soxhlet hágalo permitiendo corriente de aire para evitar la acumulación de vapores en el laboratorio. Use elementos de protección personal como gafas, guantes, bata de manga larga y de ameritarlo tapabocas para vapores orgánicos.

2.1.2.6 Cuando termine de realizar un ensayo con una determinada muestra lave inmediatamente el viscosímetro con bastante agua destilada y séquelo con acetona, para evitar la acumulación de material en las paredes internas del equipo. Si al momento de realizar la prueba nota que existen acumulaciones de muestras anteriores en el viscosímetro haga una purga con CuED 1.0 M y elimine posibles interferencias.

2.1.2.7 Los residuos generados como resultado de la ejecución del ensayo deben de ser recolectados en el frasco marcado como residuos de Grado de Polimerización y entregados a la Asistente de calidad Integral (Ambiental) quien le dará la disposición final.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

2.1.3 Instrucciones de Implementación

2.1.3.1 Equipos

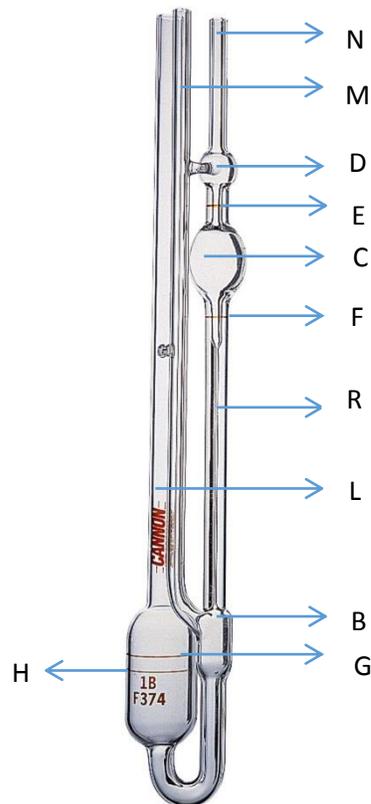
A. Equipos principales

Baño termostático



	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

Viscosímetro de Ubbelodhe



L. Tubo de llenado del viscosímetro.

G. Marca superior del reservorio.

H. Marca inferior del reservorio.

B. Bulbo por el que drena el fluido.

F. Marca inferior del bulbo principal.

C. Bulbo principal contenedor de líquido.

E. Marca superior del bulbo principal.

D. Bulbo auxiliar.

M. Tubo de generación de vacío.

N. Tubo de Succión.

R. Capilar del viscosímetro.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	



Sistema de extracción Soxhlet



Determinador de Humedad

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

B. Reactivos

- **CuprilEtilendiamina 1.0 M**
- **Agua Destilada**
- **Hexano**

C. Cuidados de los equipos

El viscosímetro debe quedar siempre libre de cualquier residuo de muestras ensayadas, reactivos o estándares utilizados.

La limpieza externa de los equipos se debe realizar mensualmente.

Para mayor ilustración de manejo, cuidados y advertencias, se debe consultar los manuales de los equipos.

Verificación interna

2.1.3.2 Condiciones Ambientales

Ver instructivo ITPTQ050 “Control de proceso para análisis fisicoquímico”

- a) Temperatura: 10- 30 °C
- b) Humedad Relativa: < 60%
- c) Presión atmosférica: No aplica

2.1.3.3 TOMA DE LA MUESTRA

La muestra debe ser tomada con guantes, en caso de que sea cortada con tijeras o bisturí al momento de su toma las cuchillas u hoja de tal implemento deben ser limpiadas con alcohol y usando un paño que no desprenda lanas.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

El tamaño de muestra a ser tomada debe ser de aproximadamente 1m para poder realizar la totalidad del ensayo.

Inmediatamente se corte el tamaño de muestra, esta debe ser introducida en una bolsa plástica con sello hermético tipo *Ziploc*, esto con el fin de evitar que la muestra absorba una mayor cantidad de humedad a la que ya contiene.

La muestra debe ser marcada para su identificación con los siguientes datos:

- a) Nombre del proyecto
- b) Número del proyecto
- c) Lugar de toma de la muestra (superior, inferior, medios)
- d) Tipo de secado (primero, segundo)
- e) Tipo de papel
- f) Fecha de la toma
- g) Persona que realizó la toma

Una vez se hayan cumplido estos requisitos la muestra será llevada al laboratorio para su respectivo análisis.

2.1.3.4 EJECUCIÓN DEL ENSAYO

Consideraciones especiales:

Se debe tener en cuenta la cantidad de muestra necesaria para la realización del ensayo, de no contarse con la totalidad de la masa requerida, entonces la muestra existente se reserva únicamente para la determinación del grado de polimerización y la humedad se calcula con las curvas de saturación a la temperatura ambiente.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

1) Desengrase del papel

Este procedimiento solamente se aplica a los papeles de transformadores que se encuentran en servicio o en reparación y es el primer paso a realizar antes de hacer cualquiera de los ensayos requeridos.

- a) La totalidad de la muestra de papel se toma de la bolsa ziploc y se corta en porciones de 2cm x 2 cm de área.
- b) Estos trozos de papel se introducen dentro del dedal y se pone el conjunto en el cuerpo del equipo Soxhlet.
- c) Tomar el balón de fondo redondo de 500 mL y adicionar 250 mL de Hexano y 4 perlas de ebullición.
- d) Hacer los respectivos empates entre los esmerilados de los equipos con el objetivo de realizar el montaje de modo que no existan fugas de solvente, en el orden Balón de fondo plano- Soxhlet- Condensador de Allihn.
- e) Asegúrese que las conexiones de las mangueras que salen del condensador estén bien adheridas a la entrada y salida del equipo respectivamente.
- f) Encienda la manta de calentamiento entre los 65 y 70°C.
- g) Permita que el sistema de refrigeración empiece su funcionamiento desde el instante en que se prende la manta de calentamiento abriendo la llave de paso de agua.
- h) Asegúrese de que el equipo funcione correctamente verificando la primera sifoneada del Soxhlet.
- i) Espere la extracción completa del aceite mineral durante un tiempo aproximado de 4 horas.
- j) Pasado este tiempo espere que el equipo se enfríe y retire el dedal del cuerpo del Soxhlet, ponga el papel en un vidrio de reloj con la ayuda de unas pinzas, evitando siempre tocar el papel con las manos y déjelo en la cabina del sistema de extracción Soxhlet permitiendo la evaporación del solvente a las condiciones ambientales.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

2) Determinación del Contenido de Humedad

El procedimiento para determinar la cantidad de agua presente en la muestra se realiza de igual manera para ambos tipos de papel, ya sea nuevo o papel de transformadores en servicio.

- a) Encienda el analizador de humedad de la tecla ON/OFF y espere que el equipo se estabilice. Una vez el equipo se encuentre en inicio, apreté el botón MENÚ, se despliega una serie de opciones, con las flechas del equipo busque la opción 12 que dice GP y selecciónelo del botón ENTER.
- b) Una vez la configuración de GP esté determinada levante la tapa superior del equipo y presione el botón TARE, una vez haya realizado este procedimiento pese una muestra de 2g de papel en el platillo del analizador de humedad, si es nuevo directamente sáquelo de la bolsa Ziploc, si es envejecido, tómelo del que está previamente desengrasado y al cual ya se le ha evaporado la totalidad de solvente. Si la muestra no es suficiente para tomar los 2g, entonces tome una cantidad más pequeña teniendo siempre en cuenta la cantidad de masa inicial tomada, pues necesitará este dato para realizar los respectivos cálculos.
- c) Anote el peso exacto de la muestra introducida en el equipo y baje la tapa del equipo cerrándolo, seguido a esto apreté el botón START y permita que el equipo realice la determinación del contenido de humedad.
- d) Transcurridas las 2 horas de la prueba, anote el porcentaje de humedad que arroja el resultado.
- e) Levante la tapa del analizador de humedad, retire la muestra del platillo y descártela, no utilice esta muestra de papel para la determinación de grado de Polimerización, Si la muestra que tiene no es suficiente para realizar los dos procedimientos destínela únicamente para la determinación del grado de Polimerización y determine la humedad por medio de un gráfico de humedad.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

3) Determinación del Grado de Polimerización

Para realizar este ensayo se debe tener en cuenta el envejecimiento del papel a utilizar, pues la cantidad de masa usada en el mismo es determinante al momento de dar un resultado confiable de GP.

Valor del GP esperado en muestra	Cantidad de masa a usar	Clasificación de Papel.
Entre 100 y 300	125 mg	Muy envejecido
Entre 300 y 700	50 mg	En propagación
Entre 700 y 1500	25 mg	Excelente estado

- a) Tome un vidrio de reloj, póngalo en la balanza analítica y pese la cantidad de papel correspondiente al tipo de papel a usar según los datos de la tabla anterior, usando para ello una pinza, siempre evitando tocar el papel con las manos, si por alguna razón existe un contacto entre sus manos y el papel, use siempre guantes de nitrilo nuevos y no los use para realizar otro tipos de pruebas y menos aquellos que incluyan el aceite mineral que se maneja en el laboratorio, pues podría impregnar el papel contaminándolo con este.
- b) Anote exactamente la cantidad de masa de papel utilizada para el ensayo.
- c) Tome la masa de papel y córtelo con ayuda de unas tijeras y utilizando guantes en trozos lo más pequeños que le sean posibles, teniendo cuidado de no perder ningún trozo, pues esto afecta el valor final del GP.
- d) Cuando haya cortado la totalidad de la masa transváselo con ayuda de unas pinzas en un vial de vidrio de 50 mL, y adicione 25 mL de agua destilada. Espere por 30 minutos y asegúrese que toda la masa de papel se humedezca.
- e) Saque el reactivo CuprilEtilendiamina 1.0 M del refrigerador y adicione en el vial donde se encuentra el papel con el agua 25 mL de este. Una vez haya terminado este proceso tape el reactivo y póngalo de nuevo en refrigeración.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

- f) Introduzca en el vial una barra de agitación e inmediatamente grape el vial por medio de un septum y una grapa de aluminio.
- g) Ponga el vial sobre la plancha de agitación magnética por un tiempo entre 2 y 18 horas aproximadamente.
- h) Conecte el equipo de baño termostato y encienda las luces y el control de temperatura, de igual manera encienda el motor que se encuentra al lado izquierdo del equipo, este hace funcionar el sistema refrigerante del equipo.
- i) Permita que el baño alcance la temperatura de ensayo, en este caso 20 °C y se estabilice.
- j) Una vez haya pasado el tiempo de agitación de la muestra y esté lista para la determinación del GP saque el viscosímetro del baño termostato y póngalo sobre unas toallas de papel, esto para evitar el derrame de aceite que impregna el equipo y tome una porción de la muestra depositándolo por medio del tubo L del viscosímetro en el reservorio del mismo entre las marcas G y H de este, tal cantidad es más que suficiente para la realización del ensayo.
- k) Cuando haya llenado el reservorio con la muestra, instale nuevamente el viscosímetro en el lugar especial que tiene en el baño termostato y deje reposar la muestra por un periodo de una hora.
- l) Cuando haya pasado el tiempo de reposo, haga ascender el líquido al bulbo D por medio del siguiente procedimiento:
 - Coloque la manguera plástica del pipeteador especial que se tiene en el laboratorio para tal proceso en el tubo N del viscosímetro, y tape en el tubo M con su dedo sin ejercer presión sobre este, (pues el viscosímetro puede empezar a sumergirse totalmente en el baño de aceite) esto hace que se genere vacío y permite la ascensión del líquido por el capilar R.
 - Mueva la rueda plástica lateral del pipeteador y observe como el líquido empieza a subir.
 - Cuando el bulbo D se encuentre lleno de solución, retire suavemente el pipeteador del tubo N y simultáneamente el dedo del tubo M, aquí el líquido ya comenzará su descenso

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

- m) Cuando el líquido empiece a descender tome rápidamente el cronómetro y empiece la cuenta cuando el menisco formado por el líquido toque la marca E del bulbo principal.
- n) Deje que la totalidad del líquido drene y pare el contador del cronómetro cuando el menisco formado por el líquido toque la marca F del bulbo principal.
- o) Registre el tiempo en segundos que demoró el descenso del líquido.
- p) Con la misma muestra realice 3 mediciones sucesivas del tiempo de flujo de esa, la diferencia entre el tiempo mayor y el menor de todas las mediciones debe ser inferior a 0.5 segundos. Si esta repetibilidad no se logra limpie el viscosímetro, tome una segunda muestra de la solución que se ha preparado inicialmente y realice otra serie de tres mediciones. Si no se logra tal repetibilidad nuevamente, entonces tome una nueva muestra de papel y repita todo el procedimiento.

NOTA 1: Una vez haya terminado las mediciones del tiempo de flujo de la muestra no deseche el volumen del líquido existente en el viscosímetro, ni tampoco el que quedo sobrante en el vial, lo utilizará para la determinación de la cantidad de materia insoluble.

NOTA 2: Las muestras para determinar el GP deben realizarse por duplicado y bajo las mismas condiciones y deben cumplir siempre con el criterio de aceptación establecido por la norma que se describe en la sección 2.2 donde se encuentran todos los cálculos pertinentes.

- q) Para realizar la prueba se requiere además el tiempo de flujo del solvente solo, entonces se realiza el mismo procedimiento solo que esta vez se llena el viscosímetro pero con una mezcla únicamente de 25 mL de CuED 1.0 M y 25 mL de agua destilada. Se realiza el registro de las tres mediciones del tiempo de cada muestra, ya que se realiza igualmente por duplicado. El tiempo promedio del flujo del solvente debe encontrarse siempre entre el rango de 90 a 110 segundos.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

4) **Determinación de la cantidad de materia orgánica insoluble**

Para la determinación de este parámetro se necesita el volumen total de muestra preparado en el vial, pero se calcula una vez se haya tomado el tiempo de flujo de la muestra.

- a) Tome un filtro sinterizado sin tapón de caucho y péselo en la balanza analítica. Regístrelo como peso inicial y anote todas las cifras decimales.
- b) Tome la caña del filtro e imprégnelo levemente con un poco de aceite mineral dieléctrico nuevo, este procedimiento se realiza fácilmente si deposita un poco de aceite en un Baker y con el dedo índice toca la superficie del aceite, después toca la caña del filtro en toda su longitud, esto se hace para permitir que el tapón entre más fácilmente sin fracturar el vidrio del filtro.
- c) Coloque el conjunto tapón+ Filtro en la boca del matraz de Filtración, asegurando la hermeticidad del montaje, para esto encienda el sistema de vacío ponga la palma de la mano encima del filtro sinterizado y verifique la succión.
- d) Tome el volumen total del vial, incluyendo el volumen utilizado para la determinación del GP en el paso 3 y con el sistema de vacío encendido haga pasar toda la muestra a través del filtro.
- e) En un beaker realice una dilución de Ácido Clorhídrico en Agua en una relación 3:1 y pásela por el filtro sinterizado, permitiendo la succión completa de la solución.
- f) Cuando haya hecho esto lave el filtro con agua destilada, hasta observar que la coloración morada desaparece de la superficie del filtro.
- g) Después de esto, retire el tapón de caucho del filtro sinterizado y ponga el filtro en el horno a una temperatura de 110°C por un tiempo de 1 hora aproximadamente.
- h) Cuando haya transcurrido este tiempo verifique que la totalidad de agua presente se ha evaporado, de ser así introduzca el filtro en el desecador, espere que se enfríe, sucedido esto proceda entonces a pesar el filtro. Registre el peso final con todos sus decimales.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

5) Limpieza del viscosímetro

La limpieza del viscosímetro se realiza cada vez que se termine de realizar una prueba o antes de realizarla si encuentra el aparato con residuos acumulados.

- a) Elimine del viscosímetro todo el volumen de muestras que le sea posible.
- b) Tome un frasco lavador con agua destilada y por el tubo L del viscosímetro llene el reservorio y por medio del procedimiento descrito en la sección 4 numeral I llene el bulbo D con esta agua, permita libremente el descenso de agua por el bulbo principal y el capilar. Realice este procedimiento 3 veces y descarte los lavados.
- c) Llene el reservorio con una mezcla de Ácido Crómico, agítelo y vacíelo inmediatamente.
- d) Enjuague 2 veces con Acetona y séquelo por medio de aire comprimido.
- e) Cuando se presenten acumulaciones de color púrpura que no se eliminen con ninguno de los pasos anteriores, se toma entonces un poco de solución de CuED 1.0 M y se permite la impregnación del residuo, se agita fuerte y se descarta, una vez hecho esto se realizan todos los pasos de lavado anteriores.

2.2 Cálculos

Los cálculos se realizan para todas las muestras a realizar, a cada una se le determinan todos los parámetros Humedad, Grado de Polimerización y Porcentaje de materia insolubles.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

2.2.1 Determinación de la concentración del papel seco en la muestra

$$c = \left(m \frac{100}{45} \right) * \left(\frac{1}{1 + H} \right)$$

Donde:

m: Masa de muestra en gramos

H: cantidad de agua en la muestra

Para calcular la cantidad de agua en la muestra se calcula así:

$$\text{Masa de Agua} = \left(\frac{\% \text{ de humedad}}{100} \right) * m_i$$

Donde:

m_i : Es la masa inicial de la muestra en gramos

el cálculo de H se requiere en base seca, por lo que se debe calcular la masa de muestra seca.

$$m_o = m_i - m_a$$

Donde:

m_i : Masa inicial de muestra

m_a : Masa de agua calculada

Habiendo calculado todos los parámetros necesarios se procede a calcular H

$$H = \frac{m_i - m_o}{m_o}$$

Donde:

m_i : Masa de muestra inicial en gramos

m_o : Masa de muestra seca en gramos

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

2.2.2 Determinación del Grado de polimerización

Para determinar el GP se necesitan calcular varios parámetros, el primero de ellos la viscosidad específica:

$$n_s = \frac{T_s - T_0}{T_0}$$

Donde:

T_s : Tiempo de flujo de la solución

T_0 : Tiempo de flujo del solvente

Una vez calculada la viscosidad específica experimental, la viscosidad específica real es calculada por medio de una función automática en excel, y se encuentra en función de la concentración del papel seco y la viscosidad intrínseca así:

$$\eta = \frac{\eta_s}{c}$$

Donde:

η_s : Viscosidad específica leída

c : concentración del papel seco en la muestra.

Con estas variables calculadas se procede a determinar el grado de Polimerización

$$DP_v^\alpha = \frac{\eta}{k}$$

Donde:

DP_v^α : Es el grado de Polimerización determinado por el método del promedio viscosimétrico.

η : Es la viscosidad intrínseca

k : es una constante que depende de la geometría de las moléculas de soluto y que tiene un valor de 7.5×10^{-3}

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

La norma tiene un criterio de aceptación para rechazar o aprobar los datos de grado de polimerización obtenidos en los ensayos que se deben hacer por duplicado. Se utiliza la siguiente relación matemática:

$$|\overline{DP}_1 - \overline{DP}_2| < 2.5\% x_T$$

Ec(13)

Donde:

\overline{DP}_1 : Grado de Polimerización del ensayo 1

\overline{DP}_2 : Grado de Polimerización del ensayo 2

X_T : Promedio de los dos grados de polimerización

2.3 Excepciones

Excepciones a la presente instrucción técnica solo pueden ser autorizadas por el Gerente de Calidad Integral.

2.3.1 Implicaciones Financieras

No aplica.

2.4 Comunicación y Capacitación

2.4.1 Comunicación

El Químico del Laboratorio de Aceites es el responsable de la actualización, divulgación e implementación de esta instrucción técnica. La divulgación se hace a través de la base de datos Normas y Procedimientos COABB.

2.4.2 Educación / Capacitación

No aplica.

2.5 Monitoreo y Seguimiento

2.5.1 Monitoreo y Cumplimiento

No aplica.

	Título de la Norma:	Medida del grado de polimerización de papeles dieléctricos por medio del promedio viscosimétrico.
	Norma Número:	
	Emitida por:	PTQ/ H. VARÓN
	Aprobada por:	
	Fecha:	

2.3.2 Vigilancia

Además de los procesos de auditoría interna exigidos por las Normas ISO 9001 e ISO 17025, vigentes, el Químico del Laboratorio de Aceite, verificará con el Operario del Laboratorio de Aceites, el correcto entendimiento y aplicación de este instructivo.

2.3.3 Informe

3.0 COMPLEMENTOS Y ANEXOS

3.1 Límites de Autorización Correspondientes (donde aplique)

No aplica.

3.2 Apéndices

No aplica.

3.3 Anexos

No aplica.

ANEXO C

Cantidad de agua de acuerdo a la humedad relativa del aire, para el cálculo de la humedad del papel kraft cuando la muestra es insuficiente.

Humedad relativa del aire (%)	Contenido de Agua en el aire (%)
50,00	6,00
51,00	6,13
52,00	6,26
53,00	6,40
54,00	6,53
55,00	6,66
56,00	6,80
57,00	6,93
58,00	7,06
59,00	7,20
60,00	7,33
61,00	7,46
62,00	7,60
63,00	7,73
64,00	7,86
65,00	8,00
66,00	8,13
67,00	8,26
68,00	8,40
69,00	8,53
70,00	8,60

Valores de t para diferentes valores de probabilidad

Grados de Libertad	Valor para un intervalo de confianza (%)				
	80	90	95	99	99,9
1	3,08	6,31	12,70	63,70	637,00
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,60
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,90
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,60
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,40
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,30	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,36	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,36	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,35	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,34	1,76	2,14	2,98	4,14
∞	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

VALORES DE GRADO DE POLIMERIZACIÓN PARA PAPEL KRAFT NUEVO A DIFERENTES TIEMPOS DE AGITACIÓN

Para una muestra con tiempo de agitación 4h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft nuevo

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	194	194	194	194
Medición 2	194	193	193	193
Medición 3	193	193	193	193
Medición 4	193	193	193	193
Medición 5	192	192	192	192
PROMEDIO				193,07
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,72
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,37

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	193	193	193	193
Medición 2	193	193	193	193
Medición 3	193	192	192	192
Medición 4	192	192	192	192
Medición 5	192	192	192	192
PROMEDIO				192,47
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,51
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,26

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 4h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0251
Humedad del papel (%)	8,12
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05125
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	193,07
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,50
Valor de la viscosidad específica leída	0,435
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,488
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1131

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0249
Humedad del papel (%)	8,34
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,0510
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	192,47
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,49
Valor de la viscosidad específica leída	0,427
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,419
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1122

Criterio de aceptación: $9 < 28.16$

Para una muestra con tiempo de agitación 6h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft nuevo

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	196	196	196	196
Medición 2	196	195	195	195
Medición 3	195	195	195	195
Medición 4	195	195	195	195
Medición 5	195	195	195	195
PROMEDIO				195,27
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,43
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,22

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	195	195	195	195
Medición 2	194	194	194	194
Medición 3	194	194	194	194
Medición 4	194	194	194	194
Medición 5	194	194	194	194
PROMEDIO				194,20
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,45
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,23

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 6h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,025
Humedad del papel (%)	7,82
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05121
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	195,27
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,51
Valor de la viscosidad específica leída	0,442
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,631
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1150

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,025
Humedad del papel (%)	8,50
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05083
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	194,20
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,50
Valor de la viscosidad específica leída	0,435
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,557
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1140

Criterio de aceptación: $10 < 28.65$

Para una muestra con tiempo de agitación 8h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft nuevo

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	199	199	198	199
Medición 2	198	198	198	198
Medición 3	198	198	198	198
Medición 4	198	198	197	198
Medición 5	197	197	197	197
PROMEDIO				197,87
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,61
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,31

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	198	198	197	198
Medición 2	197	197	197	197
Medición 3	197	196	196	196
Medición 4	196	196	196	196
Medición 5	196	196	196	196
PROMEDIO				196,60
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,72
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,37

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 8h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0251
Humedad del papel (%)	7,50
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05159
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	197,87
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53
Valor de la viscosidad específica leída	0,457
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,858
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1181

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	8,41
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05088
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	196,6
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,52
Valor de la viscosidad específica leída	0,450
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,844
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1179

Criterio de aceptación: $2 < 29.50$

Para una muestra con tiempo de agitación 10h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft nuevo

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	198	198	198	198
Medición 2	198	198	198	198
Medición 3	198	198	198	198
Medición 4	198	198	197	198
Medición 5	197	197	197	197
PROMEDIO				197,73
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,43
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,22

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	198	198	198	198
Medición 2	198	198	198	198
Medición 3	198	197	197	197
Medición 4	197	197	197	197
Medición 5	197	197	197	197
PROMEDIO				197,47
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,51
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,26

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 10h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	7,60
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05133
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	197,73
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53
Valor de la viscosidad específica leída	0,457
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,903
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1187

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	7,46
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05141
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	197,47
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53
Valor de la viscosidad específica leída	0,457
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,889
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1185

Criterio de aceptación: $2 < 29.65$

Para una muestra con tiempo de agitación 12h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft nuevo

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	198	198	198	198
Medición 2	198	198	198	198
Medición 3	198	198	198	198
Medición 4	198	198	198	198
Medición 5	197	197	197	197
PROMEDIO				197,80
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,45
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,23

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	198	198	198	198
Medición 2	198	198	197	198
Medición 3	197	197	197	197
Medición 4	197	197	197	197
Medición 5	197	197	197	197
PROMEDIO				197,33
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,47
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,24

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de

12h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0251
Humedad del papel (%)	8,46
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05106
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	197,80
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53
Valor de la viscosidad específica leída	0,457
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,950
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1193

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0249
Humedad del papel (%)	7,55
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05116
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	197,33
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53
Valor de la viscosidad específica leída	0,457
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,934
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1191

Criterio de aceptación: $2 < 29,81$

Para una muestra con tiempo de agitación 14h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft nuevo

ENSAYO 1					ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio		t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	198	198	198	198	Medición 1	198	198	198	198
Medición 2	198	198	198	198	Medición 2	198	198	198	198
Medición 3	198	198	198	198	Medición 3	198	198	198	198
Medición 4	198	198	198	198	Medición 4	198	197	197	197
Medición 5	198	197	197	197	Medición 5	197	197	197	197
PROMEDIO				197,87	PROMEDIO				197,67
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,30	DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,47
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,15	COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,24

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 14h

Ensayo 1		Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0250	Masa de papel (g)	0,0251
Humedad del papel (%)	8,37	Humedad del papel	8,20
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05091	Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05120
Tiempo de flujo del solvente (s)	129	Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	197,87	Tiempo de flujo de la solución (s)	197,67
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53	Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53
Valor de la viscosidad específica leída	0,457	Valor de la viscosidad específica leída	0,457
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,977	valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,925
Constante de polimerización	7,50E-03	Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1196	Grado de Polimerización	1190

Criterio de aceptación: $6 < 29.84$

Para una muestra con tiempo de agitación 16h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft nuevo

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	198	198	198	198
Medición 2	198	198	198	198
Medición 3	198	198	198	198
Medición 4	198	198	198	198
Medición 5	198	198	197	198
PROMEDIO				197,93
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,15
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,08

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	198	198	198	198
Medición 2	198	198	198	198
Medición 3	198	198	198	198
Medición 4	198	198	198	198
Medición 5	197	197	197	197
PROMEDIO				197,80
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,45
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,23

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 16h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	8,44
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05087
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	197,93
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53
Valor de la viscosidad específica leída	0,457
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,984
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1197

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	8,17
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05102
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	197,80
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53
Valor de la viscosidad específica leída	0,457
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,958
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1194

Criterio de aceptación: $3 < 29,90$

VALORES DE GRADO DE POLIMERIZACIÓN PARA PAPEL KRAFT ENVEJECIDO A DIFERENTES TIEMPOS DE AGITACIÓN

Para una muestra con tiempo de agitación de 4h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel Kraft envejecido

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	191	191	191	191
Medición 2	191	190	190	190
Medición 3	190	190	190	190
Medición 4	190	190	190	190
Medición 5	190	189	189	189
PROMEDIO				190,13
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,61
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,32

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	190	190	190	190
Medición 2	190	190	190	190
Medición 3	190	190	190	190
Medición 4	190	190	189	190
Medición 5	189	189	189	189
PROMEDIO				189,73
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,43
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,23

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 4h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0251
Humedad del papel (%)	5,72
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05259
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	190,13
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,48
Valor de la viscosidad específica leída	0,419
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	7,968
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1062

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	5,86
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05230
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	189,73
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,47
Valor de la viscosidad específica leída	0,412
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	7,878
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1050

Criterio de aceptación: 12 < 26.41

Para una muestra con tiempo de agitación de 6h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft envejecido

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	192	192	191	192
Medición 2	191	191	191	191
Medición 3	191	191	191	191
Medición 4	191	191	191	191
Medición 5	191	191	191	191
PROMEDIO				191,13
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,30
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,16

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	190	190	190	190
Medición 2	190	190	190	190
Medición 3	190	190	189	190
Medición 4	189	189	189	189
Medición 5	189	189	189	189
PROMEDIO				189,53
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,51
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,27

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 6h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	5,74
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05237
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	191,13
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,48
Valor de la viscosidad específica leída	0,419
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,001
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1066

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0248
Humedad del papel (%)	5,25
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05222
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	189,53
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,47
Valor de la viscosidad específica leída	0,412
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	7,890
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1052

Criterio de aceptación: 14 < 26,49

Para una muestra con tiempo de agitación de 8h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft envejecido

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	193	193	193	193
Medición 2	193	192	192	192
Medición 3	192	192	192	192
Medición 4	192	192	191	192
Medición 5	191	191	191	191
PROMEDIO				192,0
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,75
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,39

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	192	192	192	192
Medición 2	192	191	191	191
Medición 3	191	191	191	191
Medición 4	191	191	191	191
Medición 5	191	191	191	191
PROMEDIO				191,27
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,43
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,23

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 8h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	5,39
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05256
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	192,0
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,49
Valor de la viscosidad específica leída	0,427
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,124
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1083

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	5,96
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05224
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	196,7
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,48
Valor de la viscosidad específica leída	0,419
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,020
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1069

Criterio de aceptación: $13 < 26.91$

Para una muestra con tiempo de agitación de 10h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft envejecido

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	194	194	194	194
Medición 2	194	193	193	193
Medición 3	193	193	193	193
Medición 4	193	193	193	193
Medición 5	192	192	192	192
PROMEDIO				193,07
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,72
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,37

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	193	193	193	193
Medición 2	192	192	192	192
Medición 3	192	192	192	192
Medición 4	192	192	192	192
Medición 5	192	192	192	192
PROMEDIO				192,20
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,45
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,23

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 10h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0251
Humedad del papel (%)	5,60
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05265
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	193,07
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,50
Valor de la viscosidad específica leída	0,435
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,261
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1101

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0249
Humedad del papel (%)	5,63
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05222
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	192,20
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,49
Valor de la viscosidad específica leída	0,427
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,177
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1090

Criterio de aceptación: $11 < 27.40$

Para una muestra con tiempo de agitación de 12h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft envejecido

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	195	195	195	195
Medición 2	195	194	194	194
Medición 3	194	194	194	194
Medición 4	194	194	194	194
Medición 5	194	194	194	194
PROMEDIO				194,27
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,43
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,22

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	194	194	194	194
Medición 2	194	194	194	194
Medición 3	194	194	194	194
Medición 4	193	193	193	193
Medición 5	193	193	193	193
PROMEDIO				193,60
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,55
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,28

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 12h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0249
Humedad del papel (%)	5,78
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05214
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	194,27
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,50
Valor de la viscosidad específica leída	0,435
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,344
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1112

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0249
Humedad del papel (%)	5,5
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05229
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	193,60
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,50
Valor de la viscosidad específica leída	0,435
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,319
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1109

Criterio de aceptación: $3 < 27.77$

Para una muestra con tiempo de agitación de 14h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft envejecido

ENSAYO 1				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	196	196	195	196
Medición 2	195	195	195	195
Medición 3	195	195	195	195
Medición 4	195	195	195	195
Medición 5	195	195	195	195
PROMEDIO				195,13
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,30
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,15

ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	196	195	195	195
Medición 2	195	195	195	195
Medición 3	195	195	195	195
Medición 4	195	195	195	195
Medición 5	195	195	195	195
PROMEDIO				195,07
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,15
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,08

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 14h

Ensayo 1	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	5,48
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05251
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	195,13
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,51
Valor de la viscosidad específica leída	0,442
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,417
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1122

Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	5,19
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05267
Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	195,07
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,51
Valor de la viscosidad específica leída	0,442
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,392
Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1118

Criterio de aceptación: $4 < 28.01$

Para una muestra con tiempo de agitación de 16h

Valores del tiempo de flujo de una solución de CuED y una muestra de papel

Kraft envejecido

ENSAYO 1					ENSAYO 2				
	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio		t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	Promedio
Medición 1	199	199	198	199	Medición 1	197	197	197	197
Medición 2	198	198	198	198	Medición 2	197	197	197	197
Medición 3	198	198	198	198	Medición 3	196	196	196	196
Medición 4	198	198	198	198	Medición 4	196	196	196	196
Medición 5	198	197	197	197	Medición 5	196	196	196	196
PROMEDIO				198,0	PROMEDIO				196,40
DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,47	DESVIACIÓN ESTÁNDAR				0,55
COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,24	COEFICIENTE DE VARIACIÓN				0,28

Valores del Grado de Polimerización de dos muestras de papel con tiempo de agitación de 16h

Ensayo 1		Ensayo 2	
Masa de papel (g)	0,0251	Masa de papel (g)	0,0250
Humedad del papel (%)	5,76	Humedad del papel (%)	5,94
Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05256	Concentración del papel seco en la muestra (g/100mL)	0,05226
Tiempo de flujo del solvente (s)	129	Tiempo de flujo del solvente (s)	129
Tiempo de flujo de la solución (s)	198	Tiempo de flujo de la solución (s)	196,40
Valor de la viscosidad específica obtenida	0,53	Valor de la viscosidad específica obtenida	0,52
Valor de la viscosidad específica leída	0,457	Valor de la viscosidad específica leída	0,450
valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,694	valor de la viscosidad intrínseca obtenida	8,47
Constante de polimerización	7,50E-03	Constante de polimerización	7,50E-03
Grado de Polimerización	1159	Grado de Polimerización	1148

Criterio de aceptación: $11 < 28.84$

