

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS
GERAIS

ANÁLISE *FINGERPRINT* EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

Lincoln Fonseca de Souza

Itajubá, Janeiro, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS
GERAIS

ANÁLISE *FINGERPRINT* EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE

Lincoln Fonseca de Souza

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica
Orientador: Prof. Dr. Flávio Soares Silva

Itajubá, Janeiro 2018

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, Senhor de nossas vidas, pela capacidade de poder ter estudado e chegar até aqui.

A minha família, minha mãe Lúcia, meu pai Luiz (*in memoriam*), que me ensinaram o valor do estudo e do crescimento pessoal sem perder valores morais, amo vocês e sempre serão a minha maior riqueza. Ao meu irmão Leonardo que sempre foi um espelho de profissional e um grande amigo.

Aos meus demais familiares, tias e tios e amigos pelo incentivo e palavras de conforto nas horas de dificuldade.

A minha noiva, Alessandra, que sempre esteve ao meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis, sempre sendo o meu porto seguro e com seu amor me impulsionava para frente, sempre em direção à vitória.

Aos parceiros de laboratório, técnicos da UNIFEI, pelo suporte na pesquisa e todo incentivo.

A Agência de fomento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida e suporte financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C	Sistema contendo somente Óleo e Cobre
CG-EM	Cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas
CL-EM	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas
DBPC	Di-tert-butil-p-cresol (Inibidor oxidativo)
DDP	Produtos de decaimento dissolvidos
EC-MS	Eletroforese capilar acoplado à espectrometria de massas
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
N_p	Número de espiras do enrolamento primário
N_s	Número de espiras do enrolamento secundário
OL	Sistema contendo somente Óleo
OMI	Óleo Mineral Isolante
P	Sistema contendo somente Óleo e Papel do tipo Kraft
P+C	Sistema contendo Óleo, Cobre e Papel do tipo Kraft
ppm	Partes por milhão
RMN	Ressonância magnética nuclear
SIM	Monitoramento de íon seletivo
TAN	Índice de neutralização
TIC	Cromatograma de íon total
U_p	Tensão no enrolamento primário
U_s	Tensão no enrolamento secundário
UV/Vis	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta / visível

RESUMO

Mesmo com os avanços tecnológicos que induzem a evolução dos equipamentos utilizados pelo homem, ainda hoje o uso da energia elétrica se dá pela utilização de transformadores de tensão elétrica, seguindo o modelo proposto por Faraday em 1831, baseado na bobina de indução. Dentre as partes fundamentais de um transformador, o sistema de isolamento-refrigeração é composto pelo óleo mineral isolante (OMI) e o isolante sólido (papel tipo Kraft). Para uma distribuição eficiente de energia, é necessário ter equipamentos que operem em excelentes condições garantindo assim a qualidade do serviço prestado. Uma maneira de assegurar o bom funcionamento de um transformador é através de controles de qualidade do óleo isolante e de seu isolamento sólido. O óleo, quando exposto a temperaturas elevadas e estresse elétrico somado a um ambiente oxidante, se degrada, formando compostos polares como álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos e outras substâncias que podem levar a perdas de suas propriedades dielétricas e refrigerantes. Embora existam ensaios que avaliam os parâmetros físicos e químicos dos óleos, é importante o desenvolvimento de ensaios mais rápidos e seletivos como ensaios utilizando técnicas espectroscópicas e cromatográficas. As técnicas *fingerprinting*, que funcionam como uma impressão digital química são bastante utilizadas em matrizes complexas, como óleo. Esse método combinado com técnicas analíticas hífenadas como a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) possui um poderoso meio de identificar muitos compostos ali presentes. Neste trabalho foi otimizado uma metodologia analítica em CG-EM para obtenção dos perfis de um óleo novo e seus biomarcadores, para análise de *fingerprinting* comparando com amostras que foram envelhecidas termicamente, durante 17 dias, em temperatura fixada em 130°C. Esse envelhecimento acelerado foi feito comparando quatro sistemas composto de OL (somente óleo), P (papel +OMI), C (cobre + OMI) e P+C (papel + cobre + OMI). Para ter a certeza que o envelhecimento acelerado ocorreu, foi utilizado também técnicas espectroscópicas como UV/Vis e FTIR, foi possível observar a formação de compostos tais como cetonas, aldeídos e compostos insaturados. Através do UV/Vis foi obtido informações, os produtos de decaimento dissolvido (DDP), que possui relação direta com os valores de índice de acidez. O sistema P+C foi o que contribui mais para o processo de degradação do óleo, seguido do sistema que continha somente o cobre, que atua como catalisador das reações. O sistema P mostrou-se menos sensível as reações de degradação devido à capacidade das camadas de celulose de absorver compostos de degradação solúveis no OMI. Por análises cromatográficas foi possível obter os perfis da amostra do óleo novo no modo SCAN, no modo SIM, sendo que os perfis foram obtidos analisando os principais grupos de hidrocarbonetos presente no óleo e os biomarcadores como biciclanos, terpanos e esteranos. O grupo dos n-alcenos (m/z 85) mostrou ser uma boa alternativa no estudo da qualidade do óleo que os outros grupos estudados e os biomarcadores (terpanos e esteranos) mostraram-se ineficazes para inferência de qualidade de tal amostra. Essa caracterização química feita no OMI através de CG-EM é de fundamental importância para monitoramento e manutenção preventiva e preditiva dos sistemas de isolamento do óleo e devido à escassez de trabalhos científicos nesta área.

Palavras chave: OMI, envelhecimento acelerado, *fingerprinting*, CG-EM, biomarcadores, espectrometria.

ABSTRACT

Even with the technological advances that induce the evolution of the systems used for man, still today the use of electric energy is made by the use of electric power transformers, following the model proposed by Faraday in 1831, based on the induction coil. Among the fundamental parts of a transformer, the insulation-cooling system consists of mineral insulating oil (OMI) and solid insulation (Kraft paper). For an efficient distribution of energy, it is necessary to have equipment that operates in excellent conditions thus guaranteeing the quality of the service provided. One way to ensure the proper functioning of a transformer is through quality controls of the insulating oil and its solid insulation. The oil, when exposed to high temperatures and electrical stress added to an oxidizing environment, degrades, forming polar compounds such as alcohols, carboxylic acids, aldehydes and other substances that can lead to loss of its dielectric and cooling properties. Although there are assays that evaluate the physical and chemical parameters of the oils, it is important to develop faster analyzes such as assays using spectroscopic and chromatographic techniques. Fingerprint techniques that work as a chemical fingerprint are often used in complex matrices such as oil. This method combined with hyphenated analytical techniques such as gas chromatography coupled to the mass spectrometer (GC-MS) has a powerful means of identifying many compounds that are present. In this work an analytical methodology was optimized in GC-MS to obtain the profiles of a new oil and its biomarkers, for analysis of fingerprinting comparing with samples that were thermally aged for 17 days at a fixed temperature at 130 ° C. This accelerated aging was done by comparing four systems composed of OL (only oil), P (paper + OMI), C (copper + OMI) and P + C (paper + copper + OMI). To ensure that accelerated aging occurred, spectroscopic techniques such as UV/Vis and infrared absorption were also used. By means of UV/Vis and FTIR spectroscopy it was possible to observe the formation of compounds such as ketones, aldehydes and unsaturated compounds. Through the UV/Vis was obtained information, the dissolved decay products (DDP), which has direct relationship with the values of acidity index. The P + C system contributed the most to the oil degradation process, followed by the system containing only copper, which acts as a reaction catalyst. The P system was shown to be less sensitive to degradation reactions due to the ability of the cellulose layers to absorb oil soluble degradation compounds. By chromatographic analysis it was possible to obtain the profiles of the new oil sample in the SCAN mode, in the SIM mode the profiles were obtained by analyzing the main hydrocarbon groups present in the oil and the biomarkers. The n-alkanes group (m/z 85) showed to be a good alternative in the study of oil quality than the other groups studied and the biomarkers. This chemical characterization made in the OMI through CG-MS is of fundamental importance due to the scarcity of works in the area.

Keywords: mineral insulating oil, accelerated aging, spectroscopic techniques, fingerprinting, GC-MS, biomarkers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1-Esquema do início da geração de energia elétrica até os consumidores finais.....	12
Figura 1.2-Diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás.....	14
Figura 1.3-Diagrama esquemático de um detector de espectrometria de massas.....	15
Figura 2.1-Representação do núcleo de um transformador e suas espiras.....	17
Figura 2.2-Imagens de um transformador: (a) Transformador de distribuição.....	18
(b) tanque contendo núcleo ativo imerso no fluido isolante	
Figura 2.3-Sistema de refrigeração de um transformador.....	18
Figura 2.4-Parte ativa de um transformador e seus principais constituintes.....	19
Figura 2.5-Representação da estrutura química de hidrocarbonetos parafínicos.....	20
Figura 2.6-Representação da estrutura química de hidrocarbonetos naftênicos.....	20
Figura 2.7-Estrutura química do antioxidante DBPC.....	21
Figura 2.8-Estrutura química da celulose mostrando a ligação β -D (1-4).....	24
Figura 2.9-Principais compostos gerados a partir da degradação do papel isolante.....	25
Figura 2.10-Aldeídos e ácidos formados pela oxidação da celulose.....	26
Figura 2.11-Reação de hidrólise da celulose.....	27
Figura 2.12-Estruturas químicas representando cada grupo de hidrocarbonetos.....	30
e biomarcadores	
Figura 3.1-Sistema de envelhecimento das amostras e seus códigos.....	33
Figura 4.1-Superfícies de resposta da otimização do injetor:.....	38
(a) Velocidade de injeção x Temperatura; (b) Temperatura x Modo de injeção	
Figura 4.2-TIC do óleo comparando método original x método otimizado.....	41
Figura 4.3-Início do envelhecimento acelerado: (a) com 24 horas; (b) fim com 408horas.....	41
Figura 4.4-Início da mudança de cor para amarelo das amostras com cobre em 120 horas.....	41
Figura 4.5-Início da mudança de cor para amarelo das amostras do sistema OL.....	42
Figura 4.6-Início da mudança de cor para amarelo das amostras do sistema P.....	42
Figura 4.7-Início do turvação nas amostras:(a) com 312 horas; (b) com 336 horas.....	43
Figura 4.8-Espectro de absorbância das amostras contendo apenas OMI + papel Kraft.....	45
Figura 4.9-Área em função do tempo para sistema P.....	46
Figura 4.10-Curvas de absorbância para o sistema P+C.....	46
Figura 4.11-Área em função do tempo de todos os sistemas.....	48
Figura 4.12-Acidez em função do tempo de envelhecimento.	50
Figura 4.13-Comparação percentual entre os métodos titulométricos e espectroscópicos.....	51
Figura 4.14-Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo novo.....	53
Figura 4.15-Espectro de absorção na região do infravermelho para o sistema OL.	54
Figura 4.16-Bandas de absorção do sistema OL no intervalo (1550 cm^{-1} - 1850 cm^{-1}).	54
Figura 4.17-Bandas de absorção comparando os sistema P e OL em (1550 cm^{-1} - 1850 cm^{-1}).....	55
Figura 4.18-Bandas de absorção infravermelho do sistema P+C.....	56
Figura 4.19-Bandas de absorção comparando os quatro sistemas.....	56
Figura 4.20-Representação dos iso-alcenos Pristano e Fitano.	58
Figura 4.21-TIC do óleo novo.....	58
Figura 4.22-Cromatograma analisando fragmentos m/z 85 (n-alcenos) em óleo novo.....	59

Figura 4.23–Cromatograma analisando fragmentos m/z 113 (iso-alcanos) em óleo novo.....	60
Figura 4.24-Cromatograma analisando fragmentos m/z 83 (alquiciclohexanos) em óleo novo.....	60
Figura 4.25-Cromatograma analisando fragmento m/z 123 (sesquiterpanos) em óleo novo.....	61
Figura 4.26-Representação de um C ₃₀ -Hopano gerando íon m/z 191.....	62
Figura 4.27-Cromatograma analisando fragmento m/z 191 em óleo novo.	63
Figura 4.28-Representação de um C ₂₇ -Colestano gerando íon m/z 217.....	64
Figura 4.29-Cromatograma analisando fragmento m/z 217 do óleo novo.....	65
Figura 4.30-TIC das amostras OL.....	67
Figura 4.31-Cromatograma em detalhes do sistema OL até 28 minutos.....	67
Figura 4.32-Fragmentograma DBPC na amostra.....	68
Figura 4.33- Cromatograma do íon m/z 85 (n-alcanos) para amostra OL com 24 e 408 horas.....	69
Figura 4.34- Cromatograma do íon m/z 83 (alquiciclohexano) para amostra OL 24 e 408 horas.....	71
Figura 4.35- Cromatograma do íon m/z 123 (sesquiterpanos) para amostras OL 24 e 408 horas.....	72
Figura 4.36- Cromatograma do íon m/z 217 (esteranos) para amostra OL 24 e 408 horas.....	73
Figura 4.37-TIC das amostras do sistema P nos tempos 24, 168, 336 e 408 horas.....	74
Figura 4.37-TIC Sistema P mostrando o DBPC em 24 horas e sua ausência em 264 horas.....	74
Figura 4.38-Distribuição dos n-alcanos e sua total redução de intensidade em 408 horas.....	76
Figura 4.39- Cromatograma do íon m/z 123 (sesquiterpanos) para sistema P em 24 e 408 horas.....	76
Figura 4.40-Cromatograma do íon m/z 83 (alquiciclohexanos) para sistema P em 24 e 408 horas...	78
Figura 4.41-TIC das amostras P+C em 24, 120, 240, 312 e 408 horas de envelhecimento.....	79
Figura 4.42- Cromatograma do íon m/z 85 (n-alcanos) em 24 e 408 horas da amostra P+C.....	80
Figura 4.43- Cromatograma do íon m/z 123 (sesquiterpanos) em 24 e 408 horas sistema P+C.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1-Principais propriedades do OMI naftênico.....	21
Tabela 2.2-Mecanismo básico de reações de oxidação.	23
Tabela 3.1-Parâmetros de otimização do injetor e valores codificados.....	34
Tabela 3.2-Condições do injetor gerados para cada experimento a partir do.....	35
planejamento Box-Behnken	
Tabela 4.1-Condições otimizadas para análise do OMI.	37
Tabela 4.2-Valores de área em função do tempo de todas as combinações.	47
Tabela 4.3-Valores dos índices de acidez para as amostras de óleo retiradas no.....	49
processo de envelhecimento acelerado.	
Tabela 4.4: Tempo, valores de DDP e índice de acidez e indicativo de.....	51
qualidade do óleo para o sistema P+C.	
Tabela 4.5-Bandas de absorção no infravermelho e o grupo pertencente.....	53
Tabela 4.6-Identificação dos biciclanos, nome e fórmula encontrados na amostra óleo novo.....	62
Tabela 4.7-Identificação dos terpanos, nome e fórmula encontrados na amostra óleo novo.....	64
Tabela 4.8-Identificação dos esteranos, identidade e número de carbonos.....	65
Tabela 4.9 – Valores de área dos picos cromatográficos das amostras OL para m/z 85.....	69
Tabela 4.10- Valores de área dos picos cromatográficos das amostras OL para m/z 83.....	70
Tabela 4.11- Valores de área dos picos cromatográficos das amostras OL para m/z 123.....	72
Tabela 4.12 – Fragmentos m/z 85 do sistema P e suas reduções Parcial e Total.....	75
Tabela 4.13 - Fragmentos m/z 123 do sistema P e suas reduções Parcial e Total.....	77
Tabela 4.14 - Fragmento m/z 83 do sistema P e suas reduções Parcial e Total.....	78
Tabela 4.15 - Fragmento m/z 85 do sistema P+C e suas reduções Parcial e Total.....	80
Tabela 4.16 - Fragmento m/z 123 do sistema P+C e suas reduções Parcial e Total.....	82

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Objetivos.....	16
1.1.1 Objetivo geral.....	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1 Transformadores.....	17
2.2 Óleo Mineral Isolante (OMI)	20
2.2.1 Mecanismo de Oxidação em OMI.....	22
2.3 Papel tipo Kraft.....	24
2.3.1 Degradação do papel por pirólise.....	25
2.3.2 Degradação do papel por oxidação.....	26
2.3.3 Degradação do papel por hidrólise.....	26
2.4 Ensaios Físicos e Químicos em OMI.....	27
2.4.1 Teor de água.....	27
2.4.2 Rigidez Dielétrica.....	27
2.4.3 Índice de neutralização.....	28
2.4.4 Tensão Interfacial.....	28
2.5 Biomarcadores.....	29
2.5.1 Análise <i>fingerprinting</i>	30
3. METODOLOGIA.....	32
3.1 Materiais, solventes e equipamentos.....	32
3.2 Preparo de soluções.....	33
3.3 Ensaio de envelhecimento acelerado.....	33
3.4 Otimização das condições cromatográficas.....	34
3.5 Índice de neutralização (TAN)	35
3.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	36
3.7 Espectroscopia de absorção UV/Vis.....	36
3.8 Análise cromatográfica e identificação de biomarcadores.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
4.1 Condições cromatográficas otimizadas.....	37
4.2 Envelhecimento acelerado das amostras.....	40
4.3 Espectroscopia de absorção na região do UV/Vis.....	44
4.4 Índice de neutralização.....	48
4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	52
4.6 Análise cromatográfica e identificação dos biomarcadores em óleo novo.....	57
4.6.1 n-Alcanos: m/z 85.....	59
4.6.2 Iso-alcanos: m/z 113.....	59
4.6.3 alquilciclohexanos: m/z 83.....	60
4.6.4 Biciclanos ou Sesquiterpanos: m/z 123.....	61
4.6.5 Terpanos: m/z 191.....	62
4.6.6 Esteranos: m/z 217.....	64

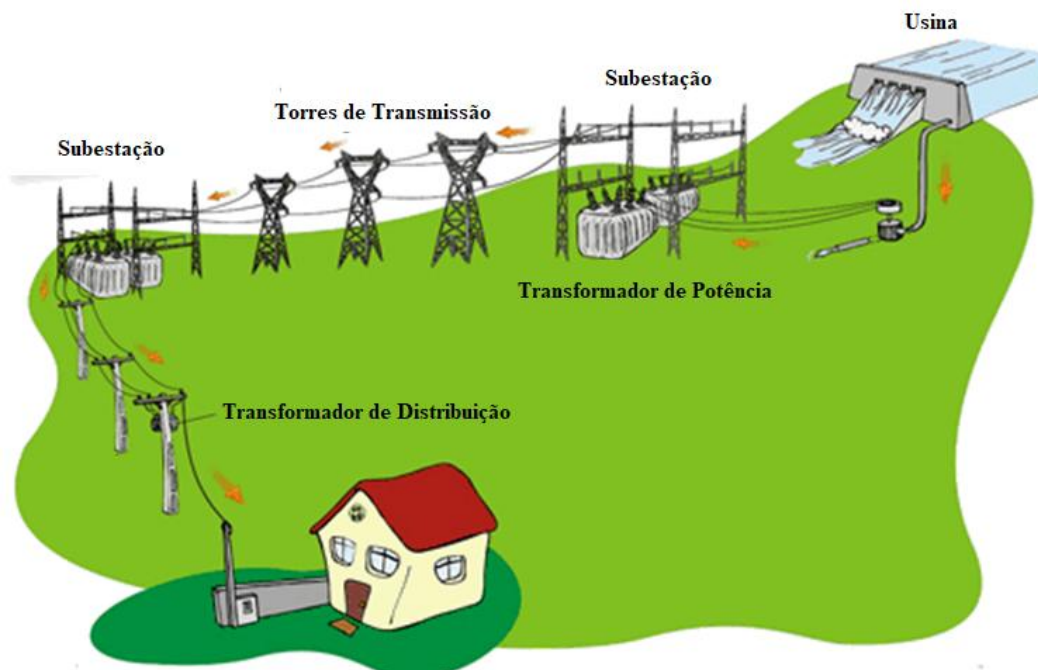
4.7 Análise Cromatográfica e Identificação dos hidrocarbonetos e biomarcadores.....	66
no óleo envelhecido.	
4.7.1 Sistema: Óleo (OL).....	66
4.7.2 Sistema: Óleo + Papel (P).....	73
4.7.3 Sistema: Óleo + Papel + Cobre (P+C).....	79
5. CONCLUSÕES.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1. INTRODUÇÃO

Os transformadores são equipamentos capazes de aumentar ou abaixar tensões elétricas, sendo essenciais na transmissão e distribuição de energia elétrica a grandes distâncias. Na Figura 1.1 é mostrado um esquema desde a geração até a chegada da energia elétrica aos consumidores finais.

A primeira patente de um transformador elétrico foi concedida no final do século XIX, em 1885, a três engenheiros húngaros (Karoly Zipernowsk, Miska Déri e Otto Bláthy) que inovaram a maneira de transmitir, distribuir e comercializar energia elétrica de forma eficiente. Esse transformador consistia de uma bobina de indução combinada com um circuito magnético fechado. O conceito de bobina de indução já tinha sido proposto por Michael Faraday em 1831. A palavra “transformador” foi usada pela primeira vez em maio de 1885, em Budapeste, numa grande exposição internacional (ALLAN, 1991). Em 1892, a General Electric (GE), usou pela primeira vez um transformador preenchido com óleo de origem mineral como dielétrico (MYERS, 1981).

Figura 1.1- Esquema do início da geração de energia elétrica até os consumidores finais.



Fonte: COPEL

O uso da energia elétrica ainda se dá pela utilização de transformadores de potência elétricos. Os transformadores são os equipamentos mais caros e importantes em um sistema de distribuição e transmissão de energia elétrica. Tais equipamentos desempenham um importante papel no fornecimento de uma confiável e eficiente energia necessitando estar sempre em um estado de perfeito funcionamento, para assim, evitar prejuízos financeiros aos consumidores finais e às concessionárias de energia.

Transformadores encontrados em subestações de energia elétrica podem conter milhares de litros de óleo mineral isolante em seu tanque, chegando a 50 mil litros. Esse grande volume de óleo também representa um grande perigo, principalmente ao meio ambiente e ambientes aquáticos, caso haja um incidente onde ocorram vazamentos e/ou derramamentos do mesmo, por isso é de extrema importância sua contínua verificação quanto a qualidade do óleo.

As principais falhas envolvendo esse tipo de equipamento estão direta ou indiretamente ligadas ao seu sistema de isolamento, que é o fator determinante de sua vida útil. Faz-se necessário, a fim de mitigar as possíveis falhas que podem sofrer tais equipamentos, realizar um monitoramento do estado de degradação do sistema de isolamento que é constituído por um fluido dielétrico (Óleo Mineral Isolante – (OMI)) e papel tipo Kraft (isolamento sólido). Mesmo em condições ideais de trabalho, o sistema de isolamento sofrerá danos e a vida útil do equipamento é finita (MESHKATODDINI, 2008).

Por meios de ensaios em amostras de óleo (isolante líquido) e papel Kraft pode-se estimar seus estados de degradação. Essa degradação é gerada a partir de compostos formados por reações de oxidação tais como: alcoóis, cetonas, aldeídos, ácidos carboxílicos, gases dissolvidos em óleo; que desempenham um efeito negativo e deletério tanto no fluido isolante quanto no isolamento sólido (ZYLKA, 2002).

O monitoramento dos isolantes é feito, por exemplo, a partir de ensaios cromatográficos, análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, parâmetros físicos e químicos e ensaios elétricos.

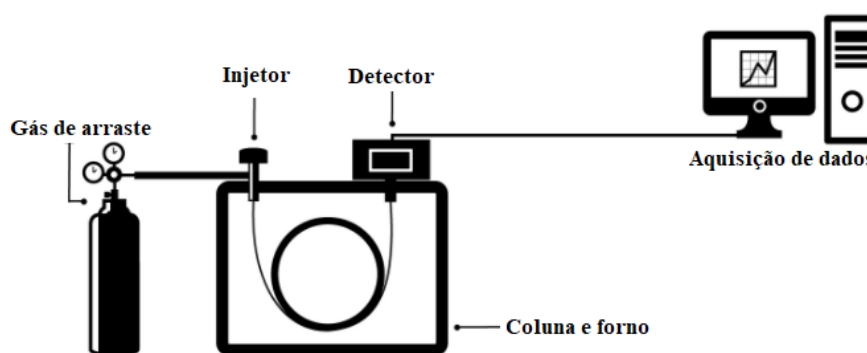
É de fundamental importância o desenvolvimento de metodologias analíticas que possam fornecer com maior precisão, maior rapidez, informações químicas relevantes sobre os estados de degradação dos sistemas de isolamento de um transformador, já que a maioria das subestações encontra-se distante dos laboratórios de análises das companhias de energia. Embora existam muitas metodologias utilizadas no monitoramento do OMI, a caracterização química de um óleo de transformador por CG-EM é muito escassa no meio literário.

Nas décadas recentes, as tecnologias de análise de óleos brutos e seus derivados tiveram um progresso contínuo devido aos avanços em técnicas instrumentais automatizadas. O óleo mineral isolante proveniente do petróleo, por ser uma mistura complexa composta de vários tipos de hidrocarbonetos e outras substâncias, torna-se difícil analisá-lo através de uma visão macro. Os métodos mais usuais de abordagem aos grandes grupos de hidrocarbonetos são feitos com o uso da cromatografia a gás (CG), sendo a cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas (CG-EM) um dos principais instrumentos usados no estudo e caracterização dos biomarcadores em petróleo e seus derivados.

Na cromatografia a gás, uma amostra que poderá ser sólida, líquida ou gasosa é convenientemente tratada e injetada dentro de uma câmara aquecida (injetor) no qual os analitos que são termicamente estáveis e volatilizáveis são transportados para dentro de uma coluna cromatográfica e são eluídos por uma fase móvel gasosa e inerte, chamada de gás de arraste. A coluna cromatográfica deve estar aquecida o suficiente para que proporcione uma pressão de vapor que possibilite a eluição dos analitos em tempo determinado.

Os gases de arraste mais normalmente utilizados são: N₂ (nitrogênio), He (hélio) ou H₂ (hidrogênio). Os analitos eluídos pelo gás de arraste fluem no detector e a resposta é registrada em um sistema de aquisição de dados. O detector é mantido em uma temperatura maior do que a da coluna, a fim de garantir que todos os analitos permaneçam em fase gasosa. Na Figura 1.2 é mostrado um diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás.

Figura 1.2- Diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás.



Fonte: UFJF

O detector de espectrometria de massas (EM) é um dos detectores mais versáteis para a cromatografia a gás tanto para análises qualitativas e/ou quantitativas. Os compostos que deixam a coluna cromatográfica entram na fonte de íons e são ionizados e fragmentados. O espectrômetro de massas mede a razão massa/carga (m/z) de íons que são produzidos pela fragmentação da amostra na fase gasosa e mede a abundância de cada espécie iônica.

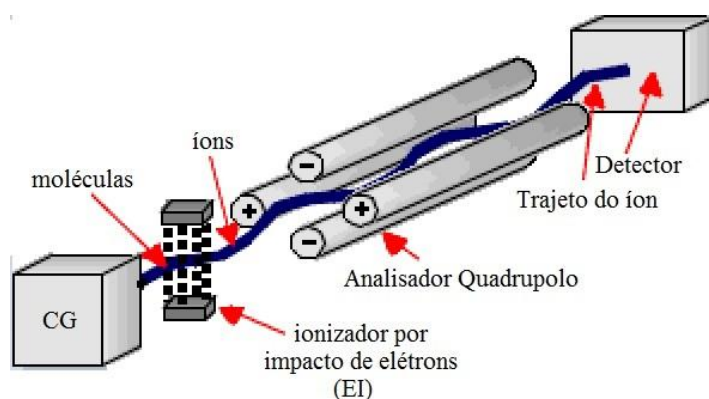
Muitas técnicas de ionização são disponíveis para diferentes aplicações e para diferentes compostos alvos. Porém, para análise de petróleo e seus derivados, a ionização por impacto de elétrons (EI) é o mais utilizado. Os analitos na fonte de íons são então bombardeados por elétrons de alta energia (geralmente 70 eV), energia essa suficiente para quebrar ligações químicas das moléculas, mas não suficiente para decompô-las em seus átomos constituintes.

Esses íons, geralmente cátions, são então acelerados por um campo elétrico, e então separados de acordo com sua razão m/z no analisador (KITSON, 1996). Fragmentos ionizados são

extraídos da fonte de íons através do eletrodo de repulsão (“repeler”) e seguem para o analisador. O quadrupolo é um analisador MS que possui várias aplicações. Os íons passam através do analisador quadrupolo, que é formado por quatro hastes metálicas paralelas. Os íons são seletivamente guiados para o analisador de massa aplicando tensões elétricas específicas de corrente contínua e de frequência de rádio e campos elétricos, e como resultado, apenas íons com certa relação massa-carga (m/z) podem atingir o multiplicador de elétrons. O padrão de fragmentação para cada molécula é característico, tornando a identificação possível.

Para obter a melhor sensibilidade/seletividade para a medição quantitativa, o quadrupolo é normalmente operado no modo de monitoramento de íon seletivo (SIM), no qual pode-se selecionar o m/z específico. Uma varredura completa (*scan*) é ainda um modo útil de operação porque mostra todos os íons que estão sendo formados na fonte. A Figura 1.3 mostra um diagrama esquemático de um espectrômetro de massas.

Figura 1.3- Diagrama esquemático de um detector de espectrometria de massas acoplado a um cromatógrafo a gás (CG).



Fonte: UNIVERSITY OF BRISTOL.

Portanto, essa técnica é uma poderosa ferramenta que permite, por exemplo: a classificação de perfis de amostra, frente a um desgaste natural, de óleos isolantes e outros derivados de petróleo com base nos perfis cromatográficos de seus grupos de hidrocarbonetos e biomarcadores (KAPLAN et al 2001; KAPLAN et al, 2010), a fim de se estabelecer um estudo comparativo com base no perfil das amostras.

Este trabalho visou estudos com uma abrangência de métodos analíticos sobre a amostra de óleo mineral isolante, em termos de perfil cromatográfico e espectrométrico dos grupos de hidrocarbonetos e biomarcadores e suas relações com as mudanças sofridas pelo óleo mineral isolante quando em níveis variados de degradação térmica, cuja importância para monitoramento da qualidade do óleo mineral isolante é fundamental para as concessionárias/empresas do setor elétrico.

1.1. Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Otimização de uma metodologia analítica para a análise de *fingerprint* em óleo mineral isolante Nynas 4000A[®] por meio da cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas, CG-EM, além do uso de técnicas mais rápidas como espectroscopia FTIR e espectroscopia no UV/Vis a fim de caracterizar este ativo de fundamental importância nas concessionárias de energia elétrica.

1.1.2 Objetivos Específicos

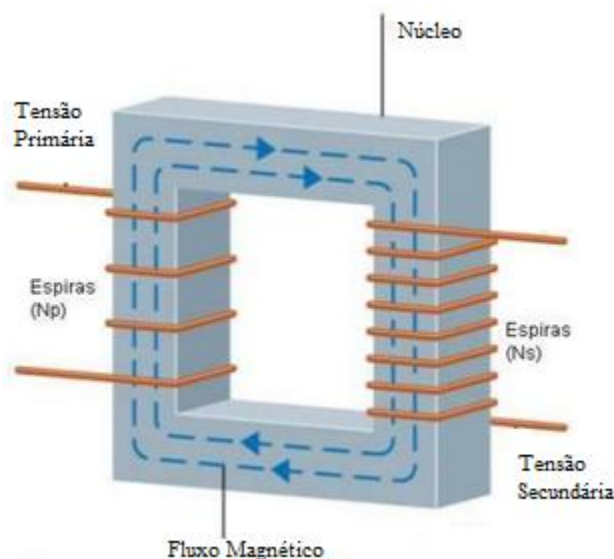
- ✓ Otimização da metodologia analítica instrumental (injetor, forno e detector) no CG-EM para análise *fingerprinting*.
- ✓ Promover o envelhecimento acelerado das amostras em estufa e em diferentes combinações OL (somente óleo), P (papel Kraft +óleo), C (cobre +óleo) e P+C (óleo+ papel + cobre) a uma temperatura fixa de 130 °C.
- ✓ Utilização de técnicas espectroscópicas como UV/Vis e FTIR para confirmação da eficácia do envelhecimento térmico pela presença de compostos ácidos e compostos oxidados e/ou insaturados.
- ✓ Fazer comparação entre espectroscopia UV/Vis e índice de acidez pelo método padrão NBR.
- ✓ Traçar o perfil cromatográfico em termos de cromatograma de íons totais (TIC) do inglês “*total ion chromatogram*” e pelo monitoramento de íons selecionados (SIM) do inglês “*selected ion monitoring*” do óleo novo, seus hidrocarbonetos e biomarcadores.
- ✓ Traçar o perfil cromatográfico e dos biomarcadores das amostras envelhecidas termicamente e comparar com o perfil do óleo novo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Transformadores

Para a transmissão e distribuição de energia elétrica em todo o mundo, os transformadores são os equipamentos mais importantes dentro de uma rede elétrica assim como também possuem os maiores custos (SUTAN CHAIRUL et al, 2012). Geralmente são constituídos de dois enrolamentos condutores isolados eletricamente entre si e dotados de espiras, que variam quanto ao número, e são responsáveis pela conversão da tensão da fonte primária. A energia elétrica é transportada por indução eletromagnética, do enrolamento primário ao secundário e os valores de tensão e de corrente são alterados (Figura 2.1).

Figura 2.1- Representação do núcleo de um transformador e suas espiras.



Fonte: SIGMA TRANSFORMADORES

A corrente passa pelo enrolamento primário, estabelecendo um fluxo magnético, induzindo uma tensão no enrolamento secundário. O valor da nova tensão varia de acordo com o número de espiras da bobina secundária e é definida de acordo com a equação (2.1). Onde, N_p é o número de espiras do enrolamento primário e N_s o número de espiras do enrolamento secundário. U_p é a tensão do enrolamento primário e U_s é a tensão induzida do enrolamento secundário.

$$\frac{U_p}{U_s} = \frac{N_p}{N_s} \quad (2.1)$$

Os transformadores podem ser construídos com isolamento a óleo ou a seco e suas características variam de acordo com sua finalidade. Por exemplo, transformadores a óleo possuem um maior rendimento e sua vida útil chega a durar de 25 a 30 anos, já o isolado a seco, sua vida útil é de 7,4 a 20,5 anos (WEG Equipamentos Elétricos S.A).

Dentre os principais componentes de um transformador isolado a óleo, está o sistema de isolamento-refrigeração no qual o transformador é preenchido com um fluído, normalmente OMI, que funciona como isolante elétrico e um meio de transferência de calor, e o isolante sólido (papel tipo kraft) que separa o líquido do núcleo do transformador. Na Figura 2.2 são mostradas imagens de um transformador de distribuição (2.2a) e o tanque contendo o núcleo ativo imerso no fluído isolante (2.2b).

Figura 2.2- (a) Transformador de distribuição. (b) Tanque contendo núcleo ativo imerso no fluído isolante



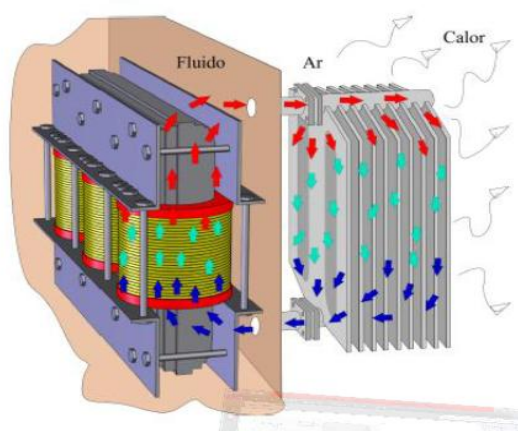
(a)

(b)

Fonte: OMIDO, 2014.

O fluído dielétrico é responsável pela refrigeração e isolamento da parte ativa do transformador, mantendo-a imersa. O resfriamento do fluído isolante ocorre mediante a troca de calor com o ambiente externo, assim que resfriado o líquido retorna ao tanque principal, conforme mostra a Figura 2.3.

Figura 2.3- Sistema de refrigeração de um transformador

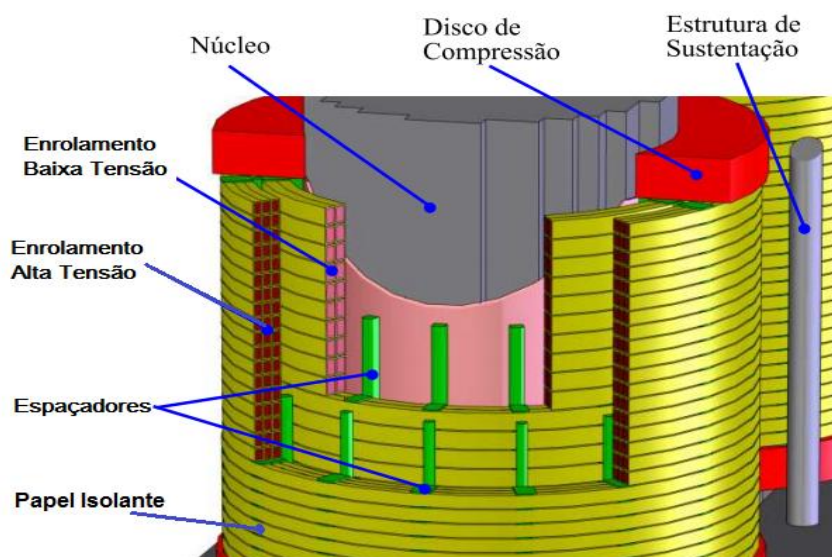


Fonte: AGUIAR, 2007.

Conforme a Figura 2.3, todo calor gerado pela parte ativa do transformador aquece o fluido dielétrico. Por alteração de sua densidade devido ao calor, esta porção aquecida ocupa uma posição mais elevada no tanque do equipamento. Quando a porção atinge a parte superior do tanque encontra a tubulação que leva aos radiadores e passa a preenchê-los. Por fim, a porção dissipa o calor para o meio externo pelas paredes do radiador que está em contato com o ar.

A parte ativa do transformador é composta pelo núcleo magnético e os enrolamentos. Esses são produzidos principalmente a partir de cobre eletrolítico, por ser material de baixa resistividade elétrica. Os condutores são envoltos por uma camada de um material isolante à base de celulose, conhecido como papel isolante, que apresenta grande capacidade térmica e grande rigidez dielétrica, especialmente quando suas fibras estão impregnadas com o fluido isolante (AGUIAR, 2007). A Figura 2.4 mostra em corte a parte ativa de um transformador e seus principais constituintes.

Figura 2.4- Parte ativa de um transformador e seus principais constituintes



Fonte: Adaptado de AGUIAR, 2007.

Devido a grande importância dos transformadores no sistema elétrico é necessário, portanto, o monitoramento e manutenção preventiva e preditiva dos sistemas de isolamento e refrigeração a fim de garantir uma perfeita condição operacional. A extensão da vida de um transformador é determinada em grande parte devido à manutenção dos sistemas de isolamento. A manutenção preditiva se mostra como técnica eficaz, pois se baseia no monitoramento periódico das características e propriedades dos componentes dos sistemas de isolamento e refrigeração, o que pode levar a diminuição e prevenção de falhas do equipamento.

Os óleos minerais mais utilizados em transformadores são os de base naftênica, devido às suas características como baixo ponto de fluidez (que permite que o óleo se mantenha no estado líquido em baixas temperaturas), baixa viscosidade (permite uma maior fluidez que otimiza a refrigeração) e melhor poder de solvente (maior capacidade de solubilização de compostos oxidados) que os óleos minerais parafínicos. A Tabela 2.1 resume as principais propriedades do óleo de base naftênica.

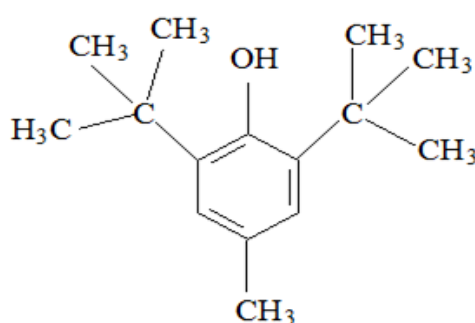
Tabela 2.1: Principais propriedades do OMI naftênico.

Aparência	Transparente
Cor	3,0
Densidade 20°C (g.cm ⁻³)	0,8918
Acidez total (mg KOH/g óleo)	0,03
Índice de refração a 20°C	1,4628
Ponto de fluidez (°C)	-32
Ponto de fulgor (°C)	164
Tensão interfacial a 25°C (mN/m)	42,33
Teor de água (ppm)	55,34
Viscosidade a 40°C (cSt)	9,7001

Fonte: NETO et al, 2004.

Além de hidrocarbonetos presentes no OMI, para que se estenda a vida útil do óleo, podem ser adicionados compostos que agem como inibidores dos processos de oxidação, como o inibidor fenólico DBPC (di-tert-butil-p-cresol), Figura 2.7, em teores que variam de 0,08 a 0,33%. O DBPC atua capturando radicais livres gerados no processo de oxidação de hidrocarbonetos (ITO, 2009).

Figura 2.7- Estrutura química do antioxidante DBPC.



Fonte: TRIVEDI et al, 2015.

Tanto o óleo quanto o isolante sólido (papel tipo kraft), durante a operação do transformador estão sujeitos a processos de oxidação, estresse térmico e elétrico, que ao longo do tempo, modificam suas características físicas e químicas resultando na perda de suas capacidades isolantes e dielétricas.

2.2.1 Mecanismos de Oxidação em OMI

Com o constante uso, o fluido isolante sofrerá alterações indesejáveis em algumas propriedades físicas, químicas e elétricas. Essas alterações são causadas por reações de oxidação, processo normal de envelhecimento, que são atribuídos à geração e ao aumento na concentração de componentes traços que não estavam presentes no óleo quando novo (WADA et al, 2014).

O envelhecimento do OMI pode ser acelerado na presença de substâncias/condições catalisadoras como: água (subproduto da oxidação da celulose do papel), oxigênio (O_2), alta temperatura (produzido no núcleo ativo), cobre (constituente interno dos transformadores) e outros compostos metálicos (LIPSHTEIN, 1970). Como consequência das propriedades dielétricas afetadas, além da formação de compostos oxidados, há também a alteração da cor e pode em casos extremos, ocorrer à precipitação de borras.

A formação de borra é considerada o estágio final do processo de deterioração. Os compostos ácidos formados no processo oxidativo podem, além de atacar os constituintes metálicos internos do transformador, também atacam o isolante sólido, formando compostos insolúveis no óleo que precipitam na forma de borra.

Os mecanismos de degradação do OMI são complexos seguindo uma reação em cadeia, que leva a formação de radicais livres e hidroperóxidos. Estes por sua vez, são instáveis e dependendo da espécie de origem, são formados compostos estáveis como cetonas, aldeídos, alcoóis e ácidos carboxílicos (LIPSHTEIN, 1970).

A etapa inicial de degradação do óleo ocorre quando o oxigênio entra em contato com hidrocarbonetos instáveis levando a formação de radicais livres e radicais peróxidos. Na etapa seguinte, radicais livres em quantidades suficientes podem atacar hidrocarbonetos ou hidrogênio e formar hidroperóxidos e peróxidos. Hidroperóxidos são compostos instáveis que podem se dissociar em dois radicais muito reativos que reagem com hidrocarbonetos e geram uma grande quantidade de compostos de oxidação, além de outros radicais livres, que, por conseguinte, atacam outras moléculas de hidrocarbonetos, liberando novos radicais livres em uma reação em cadeia. Esta última etapa, também chamada de etapa de ramificação, é característica de oxidação a altas temperaturas (> 100°C). A Tabela 2.2 mostra o mecanismo básico das principais reações de oxidação.

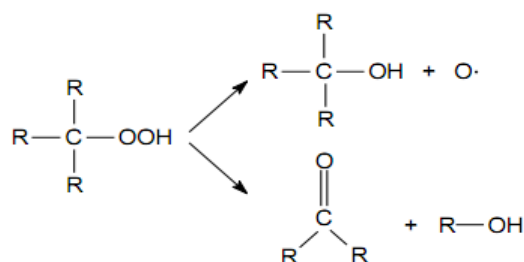
Tabela 2.2 – Mecanismo básico reações de oxidação.

<u>Descrição Reação</u>	<u>Reação Oxidativa</u>
Formação de radicais livres	$R-H \rightarrow R\cdot$ (catalisada por O_2)
Formação de radical peróxido	$R\cdot + O_2 \rightarrow R-O-O\cdot$
Formação de hidroperóxido	$R-O-O\cdot + R'-H \rightarrow ROOH + R'\cdot$
Decomposição do hidroperóxido em radical peróxido	$ROOH + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow ROO\cdot + \cdot OH$

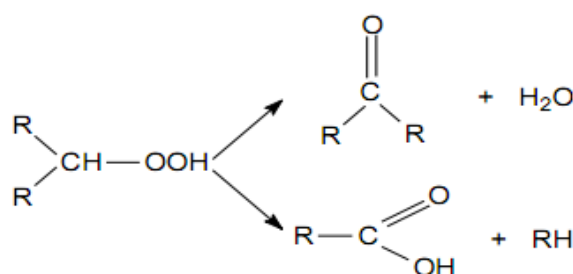
Fonte: BORGES, 2013.

Conforme dito, os hidroperóxidos são muito instáveis e se decompõem gerando compostos oxidados como: cetonas, aldeídos, alcoóis e ácidos carboxílicos. O tipo de composto formado depende do tipo de hidroperóxido que lhe deu origem (LIPSHTEIN, 1970).

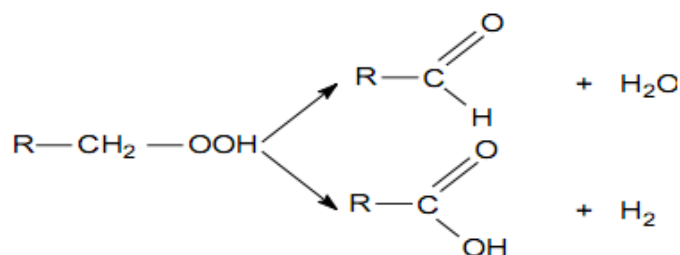
- Formação de alcoóis e cetonas a partir de hidroperóxido terciário.



- Formação de cetonas e ácidos a partir de hidroperóxido secundário.



- Formação de aldeídos e ácidos a partir de hidroperóxidos primários.



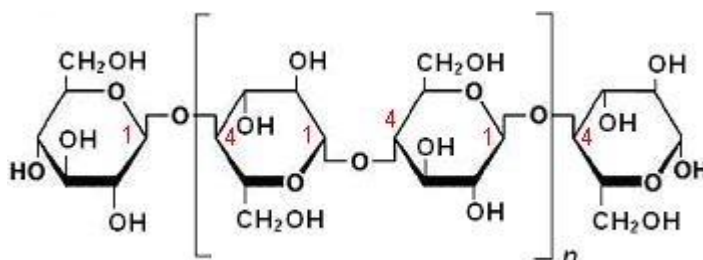
Tais compostos causam um aumento da viscosidade, formação de sedimentos, borras, compostos insolúveis e ainda causam o escurecimento do óleo, levando-o à diminuição de suas propriedades dielétricas. Estes mesmos compostos deletérios ao óleo causam problemas também ao isolante sólido (papel tipo Kraft) (GOCKENBACH, 2008). Também o cobre (Cu) dos enrolamentos pode sofrer ataques dos compostos formados (MARTINS, 2008).

2.3 Papel tipo Kraft

O sistema de isolamento sólido de um transformador é composto principalmente pelo papel do tipo Kraft. Esse papel é constituído de aproximadamente 90% de celulose, 6-7% de hemicelulose e 3-4% de ligninas. Produzido pelo processo chamado Kraft, que consiste na deslignificação da polpa da madeira, retira boa parte de lignina, carboidratos e ácidos graxos deixando fibras de celulose, para adquirir maior resistência mecânica (SHROFF, 1985).

A celulose (Figura 2.8) consiste de um polissacarídeo linear natural formado por unidades de anéis de D - glicopiranosose anidra, ligadas entre si por ligações β -D (1-4) glicosídica. Muitas unidades dessas longas cadeias juntas formam uma única fibra de celulose. Estes agregados conferem elevada resistência à tensão, tornando a celulose insolúvel em água e em um grande número de outros solventes.

Figura 2.8 - Estrutura química da celulose mostrando a ligação β -D (1-4).



Fonte: SHROFF, 1985.

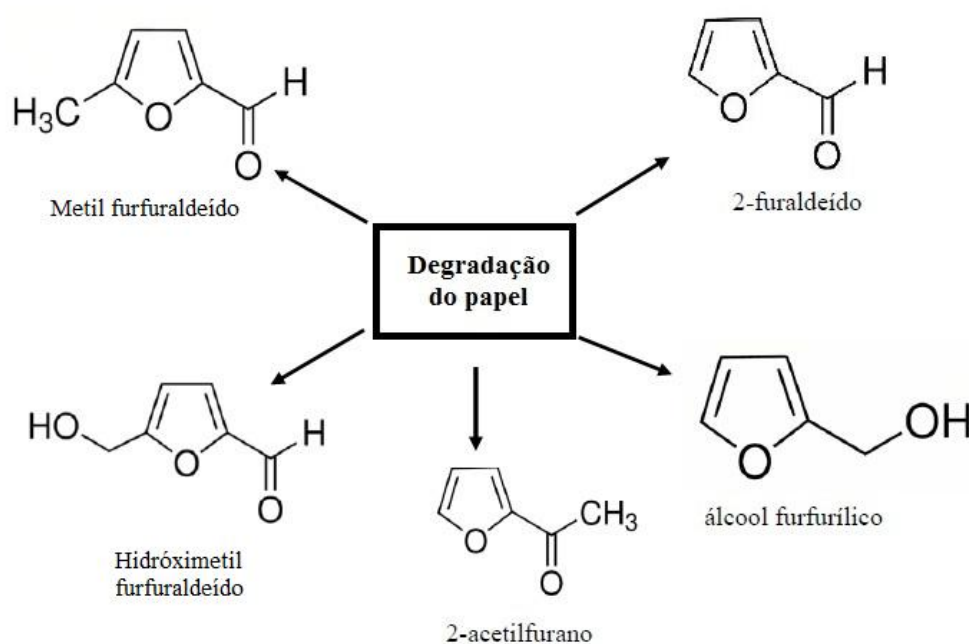
O índice “n” na Figura 2.8 indica o comprimento da cadeia de celulose e pode ser medido em termos de grau de polimerização (DP), do inglês - *degree of polymerization*. Podemos citar como exemplo, o valor de “n” encontrada em fibras de algodão pode exceder 2500, já a polpa da madeira possui em torno de 1200 (SUTAN CHAIRUL, 2012).

Durante o funcionamento do transformador, o envelhecimento do papel não é realizado de maneira uniforme. As camadas mais externas estão mais expostas a maiores gradientes de temperaturas, maiores concentrações de oxigênio, maiores teores de umidade e subprodutos derivados do envelhecimento do OMI, tais fatores agem como catalisadores do processo de

degradação do isolante sólido. Tal processo de degradação envolve reações químicas como a pirólise, oxidação e hidrólise.

A degradação do papel por tais reações têm como produtos gases gerados, água e produzem principalmente compostos furânicos como o 5-metil-2-furaldeído (MF), 2-acetilfurano, 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF), álcool furfurílico e 2-furaldeído (ZHANG et al, 2006). Na Figura 2.9 são mostradas as estruturas dos principais compostos furânicos gerados na degradação do papel isolante.

Figura 2.9- Principais compostos gerados a partir da degradação do papel isolante.



Fonte: adaptado de ZHANG, 2006.

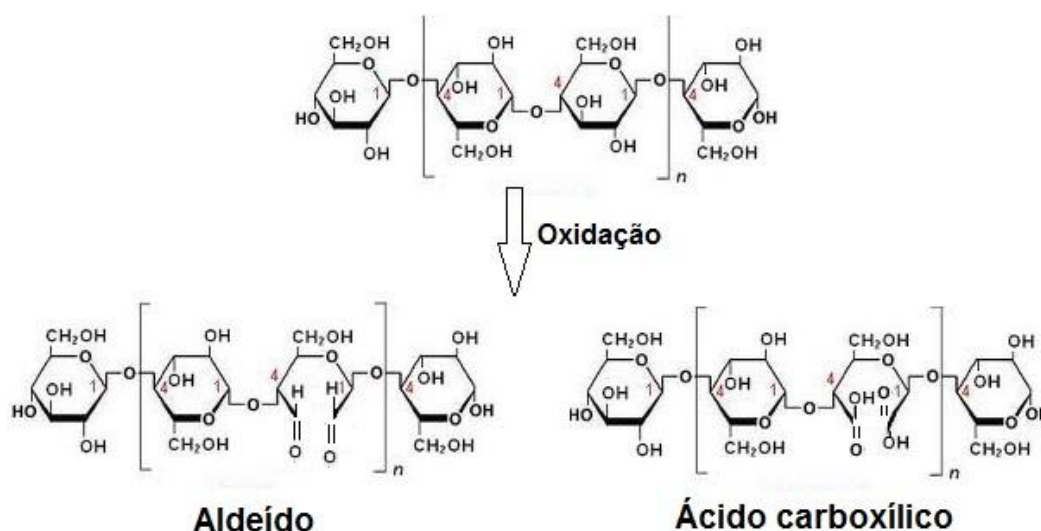
2.3.1 Degradação do papel por pirólise

A pirólise é um fenômeno que ocorre em temperaturas acima de 140°C na ausência de oxigênio. Por ação da temperatura é provocado o decréscimo do grau de polimerização da celulose com produção de alguns gases como: monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), dióxido de carbono (CO₂), além de subprodutos líquidos como água (H₂O) e compostos furânicos.

2.3.2 Degradação do papel por oxidação

A degradação do isolante sólido por oxidação é inevitável. O oxigênio é produzido dentro do transformador pela degradação da celulose e também através da degradação do OMI. O oxigênio ataca a glicose no sexto átomo de carbono, convertendo-o em um aldeído, ou ácido carboxílico, (Figura 2.10). Há a possibilidade ainda de o ataque ser feito no carbono dois e três formando dois grupos aldeídos ou dois grupos ácidos, seguido do rompimento do anel e liberação de gases como CO_2 , CO , H_2 além de H_2O . Para cada cisão da cadeia de celulose, é produzida uma molécula de água que irá atacar novas ligações e provocar cisões adicionais na celulose.

Figura 2.10 – Aldeídos e ácidos carboxílicos formados pela oxidação da celulose.



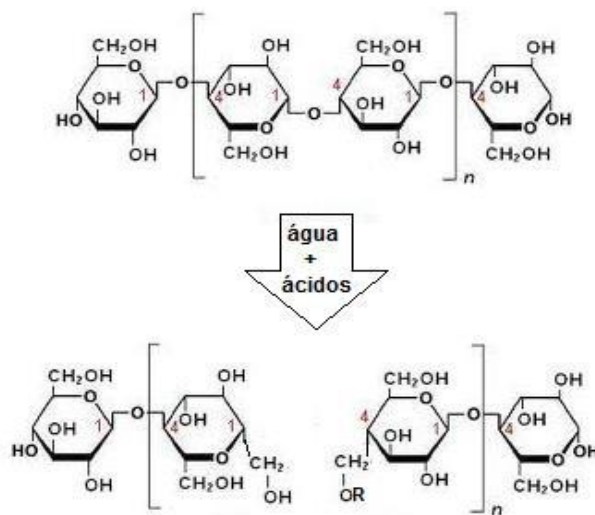
Fonte: Adaptado de MILDEMBERGER, 2014.

2.3.3 Degradação do papel por hidrólise

A principal reação química que envolve o papel isolante é a reação de hidrólise. Nesse tipo de reação as ligações glicosídicas são rompidas formando unidades de açúcares menores como a glicose, frutose e xilose e um dímero parcialmente hidrolisado (Figura 2.11).

A água presente no meio reage diretamente com o oxigênio da ponte glicosídica formando dois grupos hidroxila, um em cada monômero, ao mesmo tempo em que realiza a abertura do anel de glicose, resultando em uma cisão da cadeia polimérica. Segundo (LUNDGAARD, 2005; 2008) esse tipo de reação é catalisado por compostos ácidos de cadeias curtas, formados na degradação da celulose e também do OMI, como ácido fórmico e ácido acético.

Figura 2.11- Reação de hidrólise da celulose.



Fonte: MILDEMBERGER, 2014.

2.4 Ensaios físicos e químicos em OMI

É considerado de extrema importância, tanto para as concessionárias de energia quanto para os clientes e consumidores finais, a operação sem falhas de um transformador. Para garantir um perfeito funcionamento dos equipamentos e assegurar a qualidade dos sistemas de isolamento – refrigeração, alguns métodos de análises de parâmetros físicos e químicos são realizados de tempos em tempos para avaliação periódica e monitoramento dos estados de degradação. A seguir são mostrados alguns parâmetros e a respectiva norma associada a cada um.

2.4.1 Teor de Água

Água, ainda que em quantidades mínimas, pode ser nociva em equipamentos elétricos como transformadores, pois pode ser atraída para locais de maior tensão elétrica (GRAY, 1992). A água também acelera a deterioração do OMI e do isolante sólido, com isso liberando mais água no processo e reiniciando um ciclo de degradação. Os valores, em partes por milhão (ppm), são obtidos de acordo com a NBR 10710 (1988) que mede o teor de água em líquidos isolantes elétricos com reagente Karl Fischer gerado por coulometria. Os valores máximos permitidos para teores de água são de 10 mg/kg para óleo novo.

2.4.2 Rigidez Dielétrica

A rigidez elétrica é a tensão alternada medida em kV/mm, na qual ocorre a descarga elétrica na camada de óleo situada entre dois eletrodos e em condições perfeitamente determinadas. Mede a

capacidade de um líquido isolante resistir ao impacto elétrico sem falhar. É considerada uma medida indireta das impurezas contidas no óleo. No entanto, a quantificação dessa propriedade não pode ser utilizada para avaliar o processo de envelhecimento do OMI, pois a presença de produtos de oxidação do óleo, como alcoóis, aldeídos e cetonas, não afetam os valores de rigidez dielétrica. Testes conforme ABNT NBR IEC 60156 (2004), no qual uma amostra, contida em um aparato específico, é submetida a um campo elétrico crescente, aplicado a uma taxa constante de elevação de tensão até que ocorra a ruptura elétrica. Os valores mínimos permitidos para óleo novo é de 70 a 80 kV/mm.

2.4.3 Índice de Neutralização

O índice de neutralização ou também chamado de número de acidez total (TAN) mede a quantidade de ácidos formados em razão da deterioração e oxidação do sistema isolante. A presença desses compostos pode provocar ataque químico nos diversos materiais utilizados na construção dos transformadores, em especial os metais, ocasionando a formação de produtos que afetam as características dielétricas do óleo. O alto teor de compostos ácidos no óleo é responsável diretamente pela formação de borra (resíduos sólidos). Assim, através desse ensaio é possível acompanhar o envelhecimento do sistema isolante, pois após iniciado o processo de deterioração do transformador a acidez aumenta rapidamente, podendo comprometer a vida útil do equipamento. Os testes são realizados conforme NBR 14248 (1998) pelo método titulométrico utilizando indicador p-naftolbenzeína. Os valores máximos permitidos para óleo novo é de 0,03 mg KOH/g óleo.

2.4.4 Tensão Interfacial

A tensão interfacial é uma medida indireta da concentração de substâncias polares presentes no OMI expressa em mN/m. Óleos em boas qualidades possuem valores de tensão interfacial entre 40 e 50 mN/m. Óleos em estado deteriorado os valores são de 18 mN/m ou menores. Estas substâncias prejudicam as propriedades dielétricas do óleo, além de contribuírem para seu envelhecimento precoce. A tensão interfacial no sistema água-óleo visa exatamente inferir sobre a quantidade de substâncias polares presentes no óleo, uma vez que tais substâncias tendem a concentrar-se na interface do sistema. Quanto maior a concentração de substâncias polares, menor o valor da tensão interfacial do OMI.

A medida sistemática da tensão interfacial dos óleos em uso, também se torna uma forma de acompanhar o envelhecimento, pois o processo oxidativo está diretamente relacionado com o

aumento da polaridade do meio. Ensaio realizado conforme NBR 6234 (2005) pelo método do anel DuNouy.

2.5 Biomarcadores

Marcadores biológicos ou também chamados de biomarcadores são compostos orgânicos de origem fóssil (EGLINTON et al, 1964) que se formaram a partir de organismos vivos. São compostos orgânicos complexos constituídos de carbono, hidrogênio e outros elementos. Encontrados em sedimentos, rochas, petróleo e seus derivados e mostram pouca ou nenhuma mudança na estrutura de suas moléculas orgânicas originárias de organismos vivos.

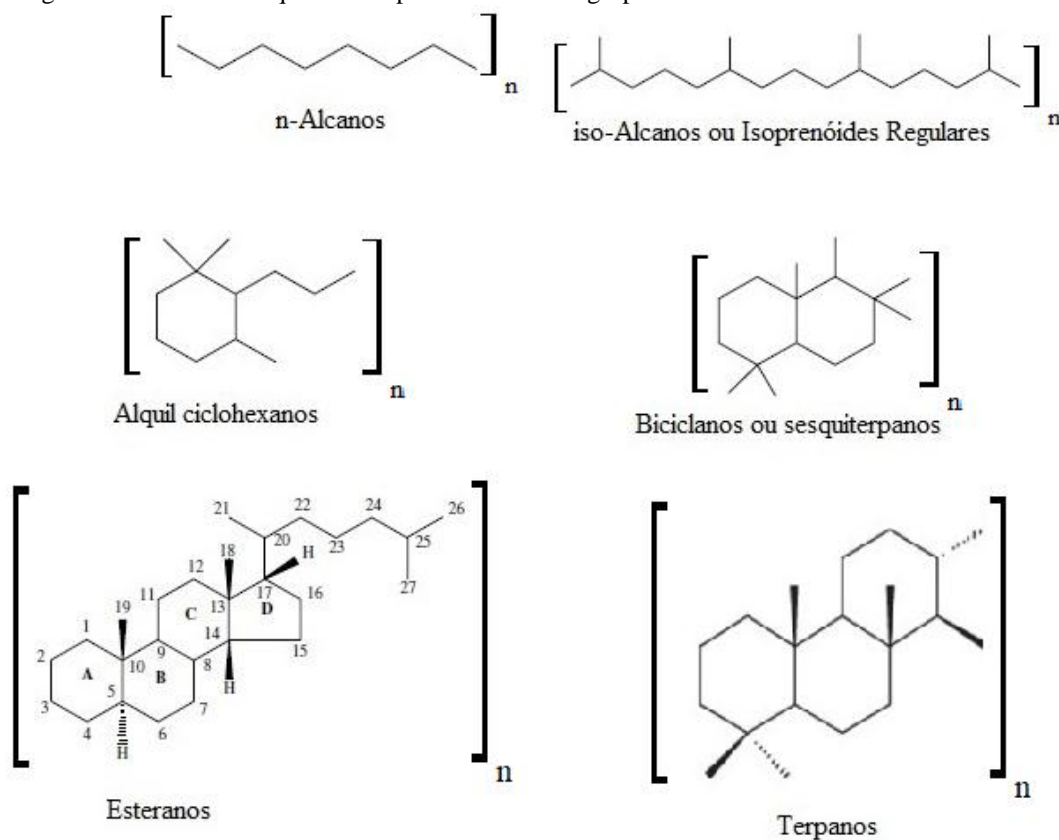
Estão entre os mais importantes grupos de hidrocarbonetos em impressão digital química, do inglês (*chemical fingerprinting*) em petróleo e seus derivados. Análise de biomarcadores tem sido usada por geoquímicos de petróleo nos últimos 40 anos na caracterização de óleo bruto em termos de fonte rochosa e identificação de depósitos (WANG, 2003), além de questões envolvendo problemas ambientais. Esse tipo de análise gera informações de grande importância como:

- ✓ Determinação da fonte do óleo em caso de derramamento;
- ✓ Diferenciação do tipo de óleo;
- ✓ Monitoramento do processo de degradação;
- ✓ Estado de desgaste do óleo bruto sobre uma grande variedade de condições (intemperismo);

Suas concentrações em petróleo e seus derivados variam bastante e podem chegar a 100 mg L⁻¹ ou menos em alguns grupos de biomarcadores. Por serem encontrados em baixas quantidades, podem ser detectados na presença de uma grande variedade de outros tipos de hidrocarbonetos de petróleo e produtos derivados do petróleo pelo uso da cromatografia a gás acoplado à espectrometria de massas (CG-EM) (WANG et al, 2016).

Os principais grupos de hidrocarbonetos saturados e biomarcadores normalmente investigados (Figura 2.12) e seus respectivos fragmentos de massa (m/z) são: n-alcanos (m/z 85); iso-alcanos (m/z 113 e 127); alquiciclohexanos (m/z 83); sesquiterpanos ou biciclanos (m/z 123); terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217 e 218). Dentre os grupos mencionados acima, os n-alcanos, iso-alcanos e alquil-ciclohexanos são menos resistentes à degradação.

Figura 2.12- Estruturas químicas representando cada grupo de hidrocarbonetos e biomarcadores.



Fonte: Adaptado de FINGAS, 2014.

Óleos brutos (petróleo) e seus derivados de origens diferentes terão biomarcadores diferentes. Isso se deve a formação geológica de cada óleo bruto, portanto, óleos diferentes terão impressão digital química diferente.

Produtos derivados de petróleo como óleos lubrificantes, gasolina, diesel, óleos minerais isolantes também podem ter suas impressões digitais químicas alteradas. Essas alterações podem ser causadas por fatores como, por exemplo: degradação térmica, decorrente da exposição excessiva ao calor, biodegradação e fotoxidação.

2.5.1 Análise *fingerprinting*

O *fingerprinting* ou “impressão digital” química se baseia numa análise de conjunto de amostras de forma rápida, onde é avaliado um grande número de compostos, podendo ou não ter a intenção de identificar cada um, mas principalmente comparar e classificar perfis de amostras onde

seus compostos podem variar em resposta frente a mudanças ambientais, ou a processos químicos como degradação, por exemplo.

Várias aplicações se encontram na literatura sobre esse tipo de análise, podendo ser de grande importância na área comercial e científica em várias áreas como controle de qualidade, verificação de autenticidade e/ou adulteração de extratos vegetais, óleos vegetais, óleos essenciais, bebidas alcoólicas, cosméticos entre outros (CABRAL, 2010; CHEN et al, 2008; CHOU et al, 2009; HU et al, 2014).

Esse tipo de análise química é muito utilizado em análise forense ambiental a mais de 30 anos. Os biomarcadores desempenham aqui um papel muito importante na caracterização, correlação e diferenciação da fonte em investigações ambientais forenses sobre derramamentos de óleo. Marcadores biológicos ou biomarcadores são um dos mais importantes grupos de hidrocarbonetos no petróleo e combustíveis/ derivados de petróleo para impressões digitais químicas (KAPLAN et al, 2001; KAPLAN et al, 2010; WANG et al, 2006; PETERS, 2005).

A impressão digital química pode ser obtida a partir de vários tipos de matrizes e pode ser utilizada como ferramenta diagnóstica, pois, esses métodos têm a capacidade de geração de uma extensiva quantidade de dados quando aplicados a misturas complexas, (CHRISTENSEN et al, 2005). A grande quantidade de dados gerados é obtida por meio de técnicas analíticas instrumentais como ressonância magnética nuclear (RMN) (JUNG et al, 2010), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (SZULEJKO, 2002) e espectrometria de massas acoplada a técnicas de separação como eletroforese capilar acoplada ao espectrômetro de massas (EC-MS) (WILLIAMS et al, 2007), CG-EM (CHOU et al, 2009) e cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao espectrômetro de massas (CL-EM) têm sido utilizadas para obtenção do *fingerprinting*.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais, solventes e equipamentos.

- Vidrarias de uso comum em laboratório (béquer, erlenmeyer, micropipeta, pipeta, balão volumétrico, bureta, frasco graduado de reagente em borossilicato 3.3);
- Solventes – Álcool Etílico Absoluto 99,8 % P.A.; Éter Etílico 100% P.A. ACS; Propanona P.A.; n-Hexano 95% UV/HPLC adquiridos da NEON e Diclorometano HPLC, 99,9 % da J.T Baker.
- Reagente – Óleo mineral isolante, NYTRO 4000A da NYNAS®, concedido por uma empresa do ramo de equipamentos elétricos de base naftênica (composto de 70-90% hidrocarboneto naftênico, 10-30% hidrocarboneto parafínico, teor de DBPC < 0,1%);
- Materiais - Tira de cobre metálico nas dimensões 30 mm x 7,5 mm x 1,5 mm; folha de papel tipo Kraft nas dimensões 14 mm x 35 mm x 50 µm;
- Equipamentos – Agitador magnético modelo NI 1107 do fabricante NOVA; Espectrofotômetro CARY 50 UV/Vis do fabricante VARIAN; Balança Analítica modelo Av-220 do fabricante MARTE; Estufa a vácuo microprocessada digital modelo SP 104/30 do fabricante SPLABOR; Espectrofotômetro modelo Spectrum 100- FTIR do fabricante PERKIN ELMER; Cromatográfico a gás (modelo 7890A) acoplado à espectrometria de massas (modelo MS 5975B) do fabricante AGILENT e amostrador automático (modelo 7693A); Coluna capilar cromatográfica da marca AGILENT TECHNOLOGIES HP-5MS (5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano) com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura de filme;

3.2 Preparo das Soluções de Trabalho

O preparo de soluções de trabalho foi realizado conforme estudos de KAPLAN et al (2001; 2010), que consistiu em preparar diretamente no *vial* tomando através de uma micropipeta 40 μL da amostra de óleo diluídos com 1000 μL de Diclorometano.

Para as análises de índice de acidez as soluções foram preparadas e padronizadas. Na preparação da solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ foi pesado em balança analítica cerca de 2 g de NaOH e transferido quantitativamente para um balão de 500,00 mL. Essa solução foi padronizada com biftalato ácido de potássio.

3.3 Ensaio de Envelhecimento Acelerado

O preparo das amostras consistiu em montar os experimentos para o envelhecimento térmico acelerado do óleo feito em estufa à temperatura controlada. O ensaio de envelhecimento térmico acelerado das amostras foi adaptado segundo TOYAMA et al (2011).

Foram colocados em frascos de reagente graduado abertos 150 mL de OMI. O ensaio foi realizado em triplicata e em quatro classes diferentes: somente óleo (OL₁, OL₂, OL₃); óleo + papel Kraft (P₁, P₂, P₃); óleo + cobre (C₁, C₂, C₃) e o sistema óleo + papel + cobre (P+C₁, P+C₂, P+C₃). Os frascos foram rotulados de acordo com sua composição conforme Figura 3.1. O cobre metálico foi devidamente lixado e polido, para remoção de óxidos em sua superfície, seguido de lavagem com água destilada e acetona.

Figura 3.1- Sistema de envelhecimento das amostras e seus códigos.



Fonte: O autor

Em seguida foram colocadas em uma estufa com temperatura controlada a 130°C, onde foram retiradas alíquotas de 5 mL a cada 24 horas e armazenadas no escuro para análises posteriores. Para amostras controle foram deixados a mesma quantidade de amostra em frascos abertos guardados no escuro e em temperatura ambiente.

3.4 Otimização das Condições Cromatográficas

O cromatógrafo a gás (modelo 7890A) com acoplamento ao espectrômetro de massas (modelo MS 5975B) e amostrador automático (modelo 7693A) utilizado foi da AGILENT TECHNOLOGIES. A coluna utilizada foi do tipo HP5-MS também da AGILENT TECHNOLOGIES que consiste numa coluna com fase estacionária composta de 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano com especificações: 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25 µm de espessura de filme. A otimização foi feita a partir das condições de KAPLAN et al (2001; 2010).

Foi realizado também uma otimização dos parâmetros do injetor do cromatógrafo a fim de investigar as alterações causadas pelos parâmetros: Velocidade de injeção x Temperatura do Injetor x modo de injeção em termos de detectabilidade e resposta. Os valores investigados dos parâmetros do injetor estão dispostos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Parâmetros de otimização do injetor e valores codificados.

Fatores alterados	Nível		
	-1	0	+1
Temperatura Injetor (°C)	200	250	300
Modo de Injeção (razão split)	splitless	Split 10:1	Split 20:1
Velocidade de Injeção (µL min ⁻¹)	300	3000	6000

Fonte: o Autor

Essas condições foram otimizadas em termos de detectabilidade (número de picos) e resposta (área cromatográfica). A otimização foi realizada montando um planejamento de experimentos do tipo Box-Behnken utilizando o software *Statistica 10*[®]. Esse planejamento foi feito com três níveis,

baixo (codificado “-1”); central (codificado “0”), e alto (codificado “+1”) conforme mostra a Tabela 3.1.

As combinações dos níveis e fatores gerados com o planejamento de experimentos Box-Behnken resultaram em 15 experimentos como mostrado na Tabela 3.2. Após realizar todos os experimentos do planejamento Box-Behnken foram selecionadas as condições do Injetor que apresentaram resultados mais satisfatórios. Essa avaliação foi feita através de curvas de superfície de resposta.

Tabela 3.2- Condições do Injetor gerados para cada experimento a partir do planejamento Box-Behnken

Experimento	Modo de Injeção	Temperatura	Velocidade de injeção
1	1	0	-1
2	0	-1	-1
3	0	0	0
4	-1	-1	0
5	0	0	0
6	1	1	0
7	1	0	1
8	-1	0	-1
9	0	1	-1
10	-1	1	0
11	1	-1	0
12	-1	0	1
13	0	-1	1
14	0	0	0
15	0	1	1

Fonte: O autor

3.5 Índice de Neutralização (TAN)

Os ensaios de acidez total no óleo foram realizados segundo metodologia de SILVA et al (2012), que utiliza solução de hidróxido de sódio como titulante e fenolftaleína alcoólica 1% como indicador. O cálculo do índice de acidez foi realizado de acordo com a equação 3.1. Nos métodos já existentes foram substituídos o solvente por uma solução de éter e álcool 2:1 e a solução titulante por NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

$$ac. = \frac{(va-vb).C.f.56,1}{m} \quad (3.1)$$

Onde :

f: fator de correção da solução de NaOH;

va: volume (mL) da solução de NaOH gastos na solução da amostra;

vb: volume (mL) da solução de NaOH gastos na solução do branco;

C: concentração da solução de NaOH;

m: massa em g da amostra (aprox. 2 g);

3.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR/ATR)

As amostras retiradas da estufa (a cada 24 horas) foram usadas para obtenção dos espectros na região do infravermelho durante o processo de envelhecimento acelerado no intuito de se investigar o tempo e em qual sistema (OL, P, C e P+C) produziria um maior efeito de degradação frente a constante exposição ao calor excessivo.

Os espectros foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR:ATR, com refletância total atenuada (ATR) e com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). As leituras foram feitas na faixa de 4000-650 cm^{-1} , a temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Duas gotas da amostra foram colocadas sobre o cristal de ZnSe e imediatamente feito as leituras do espectro.

3.7 Espectroscopia de Absorção UV/Vis

Assim como as leituras no FTIR, também foram feitas leituras no espectrofotômetro CARY 50 UV/Vis com cubeta de vidro. As alíquotas dos tempos 24, 96, 120, 168, 240, 264, 312, 336 e 408 horas de todas as combinações (OL, P, C, P+C) foram analisadas no intervalo de 360 – 600 nm e as áreas embaixo da curva foram tomadas como resposta.

3.8 Análise Cromatográfica e Identificação dos Hidrocarbonetos e Biomarcadores

Foi injetado 1 μL dessa solução em um CG-EM. O perfil cromatográfico do óleo novo no modo SCAN foi obtido. Também os biomarcadores foram analisados no modo SIM com seus respectivos valores de m/z conforme já mencionado. Os compostos presentes e biomarcadores foram identificados por comparação de seus tempos de retenção com os dados publicados por (KAPLAN et al ,2010; PETERS, 2005).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Condições Cromatográficas Otimizadas

De acordo com a seção 3.4 foram otimizadas as condições cromatográficas para a análise do óleo isolante de transformador. As condições iniciais do autor KAPLAN et al (2010) deram um tempo total de análise cromatográfica em 170 minutos, que é inviável para uma análise cromatográfica de um laboratório no dia a dia. A otimização foi feita primeiramente no intuito de reduzirmos esse tempo de análise. O tempo total após a otimização foi de 55 minutos. A Tabela 4.1 mostra todos os parâmetros otimizados.

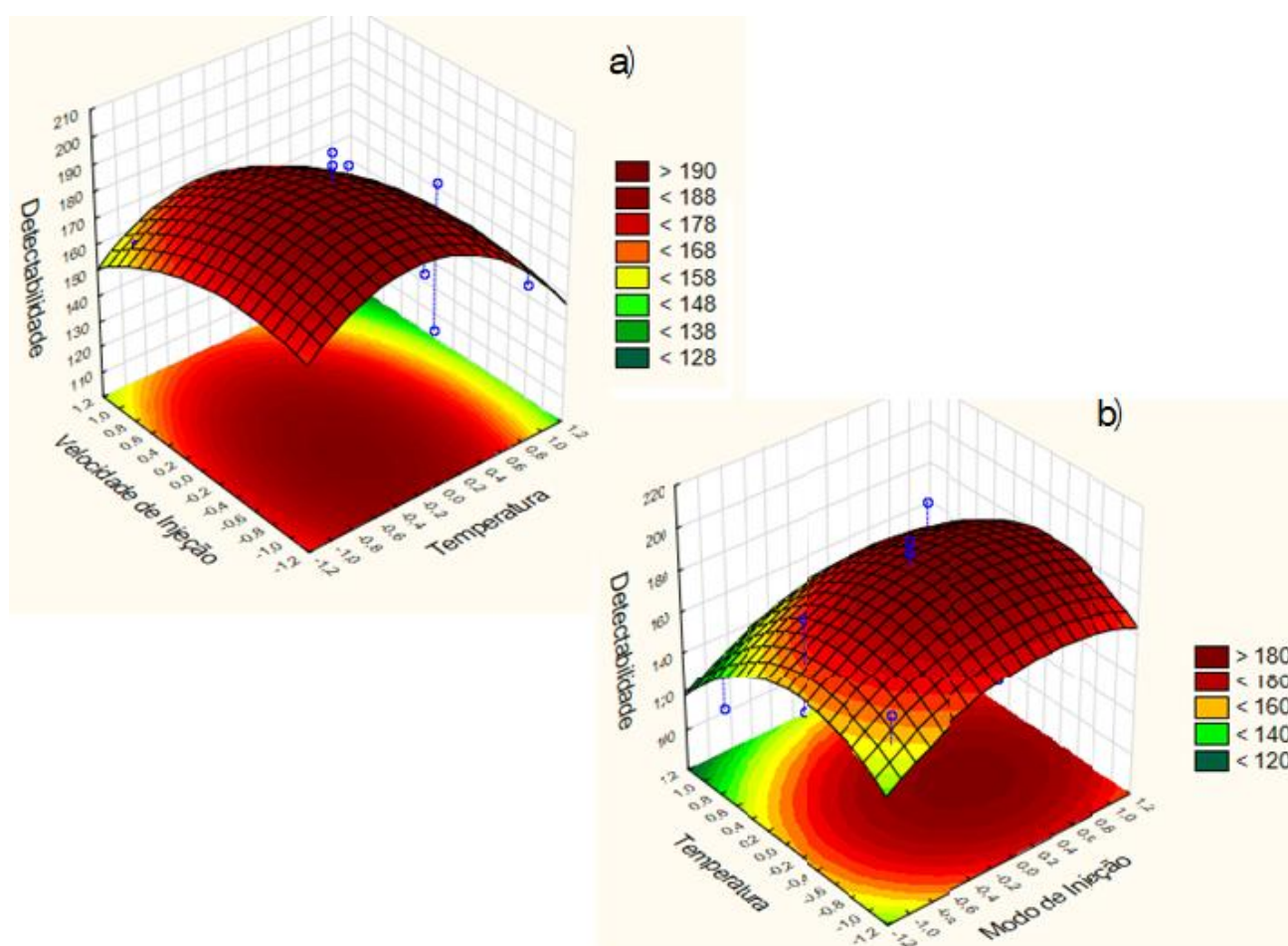
Tabela 4.1- Condições otimizadas para análise do OMI.

Temperatura do injetor	250° C
Velocidade Injeção	3000 $\mu\text{L min}^{-1}$
Volume do injetor	1 μL
Modo de injeção	Split 10:1
Coluna	HP 5-MS
Gás de arraste	Hélio
Fluxo do gás de arraste	1 mL min^{-1}
Programação de Temperatura	60°C (1 min) -- 5°C.min ⁻¹ – 280°C (10min) TEMPO TOTAL: 55min
Analizador de massas	Quadrupolo
Temperatura do quadrupolo	150 °C
Temperatura da fonte de íon	250 °C
Ionização por impacto de elétrons	70 eV
	SCAN (50 -500)
Modo de registro dos íons	e SIM (m/z biomarcadores)

Fonte: O autor

Com o planejamento Box-Behnken, obtivemos um experimento multivariado que diminuiu o número de experimentos possíveis, do que quando tratados variando um único fator. Variando 3 fatores em 3 níveis foram gerados gráficos de superfície de resposta que apontam para as melhores condições das variações feitas, conforme codificados na Tabela 3.1 (seção 3.4). As Figuras 4.1a, 4.1b e 4.1c mostram as superfícies de resposta obtidas em função da detectabilidade (número de picos).

Figura 4.1 – Superfícies de resposta da otimização do injetor: (a) Velocidade de injeção x Temperatura; (b) Temperatura x Modo de injeção



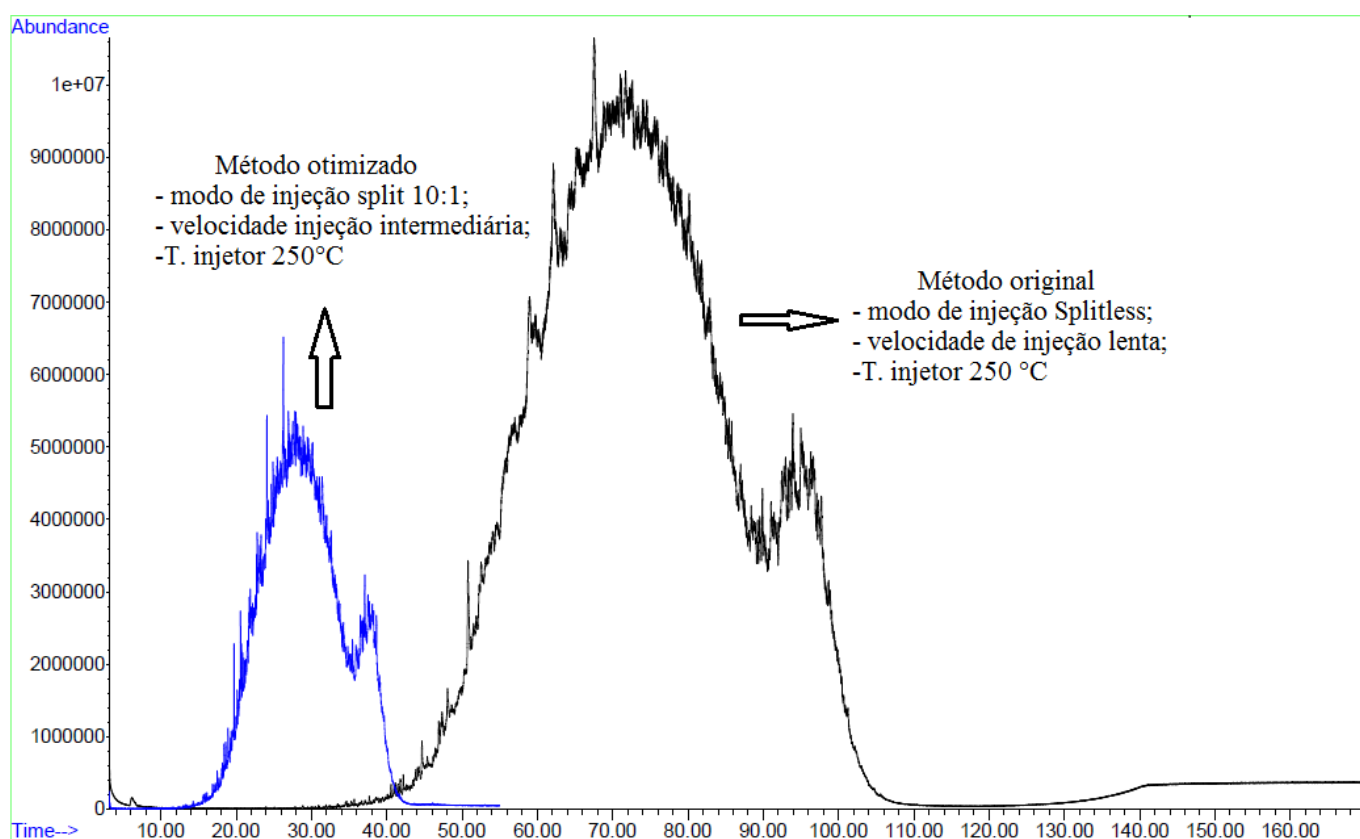
Fonte: O autor

Das curvas de superfície de resposta pode ser observado que os parâmetros do injetor codificados nas proximidades “0” ou seja, modo de injeção na razão split 10:1; Temperatura do injetor a 250 $^{\circ}\text{C}$ e velocidade de injeção em velocidade intermediária a 3000 $\mu\text{L min}^{-1}$ permitem uma detectabilidade maior. Essa detectabilidade se dá através do número de picos formados no cromatograma. Ao passar pelo injetor, a amostra deve ser passada totalmente para a fase gasosa. O

injetor a 200°C os analitos podem não ser transformados totalmente em gás, o que resultará num cromatograma com baixa detectabilidade e picos mal resolvidos. O injetor aquecido a 300 °C a amostra pode ser decomposta pela temperatura destruindo parte dos analitos, o que acarreta também numa detectabilidade deficiente. Em 250 °C a resposta obtida no cromatograma e a detectabilidade são maiores.

O cromatograma de íons totais (TIC) do método original (170 minutos) é comparado com o método otimizado (55 minutos) como mostra a Figura 4.2.

Figura 4.2 – TIC do óleo comparando método original x método otimizado.



Fonte: o autor

Pode-se observar que alguns picos característicos do TIC da amostra ficaram mais intensos assim como a detectabilidade (número de picos) aumentou. Isso indica que ao injetarmos a amostra em modo split 10:1 há uma diminuição da saturação de analitos na coluna comparado ao modo splitless levando a uma melhor separação dos analitos. Amostras de petróleo e seus derivados, como óleos e combustíveis possuem algumas centenas ou possivelmente milhares de compostos diferentes que não podem ser resolvidos completamente por cromatografia convencional e geram as chamadas “corcundas”, do inglês (*hump*), também conhecidas como mistura complexa não resolvida (UCM), do inglês “*unresolved complex mixture*”.

4.2 Envelhecimento Acelerado das Amostras

No intuito de simular a degradação do óleo causada pela exposição constante ao calor excessivo as amostras do óleo novo NYTRO 4000A da NYNAS® foram levadas a uma estufa com temperatura controlada durante 17 dias. As amostras foram alocadas em frascos de reagente graduado em borossilicato 3.3, que é mais resistente a temperaturas elevadas que vidrarias convencionais como béquer, por exemplo. A temperatura de trabalho escolhida foi 130 °C, tomando como base estudos de envelhecimento térmico acelerado de TOYAMA et al (2011).

A temperatura média de trabalho de um transformador é em torno de 60 - 65 °C e a cada aumento de 7 °C em média na temperatura do óleo, a taxa de envelhecimento é aproximadamente o dobro para cada incremento (MONTINGER, 1930; WADA et al, 2013). Tendo como base esses estudos, podemos calcular em média o quanto, em anos, a amostra foi envelhecida na dada temperatura de envelhecimento acelerado.

$$\frac{60\text{ }^{\circ}\text{C}}{7\text{ }^{\circ}\text{C}} = 8,571$$

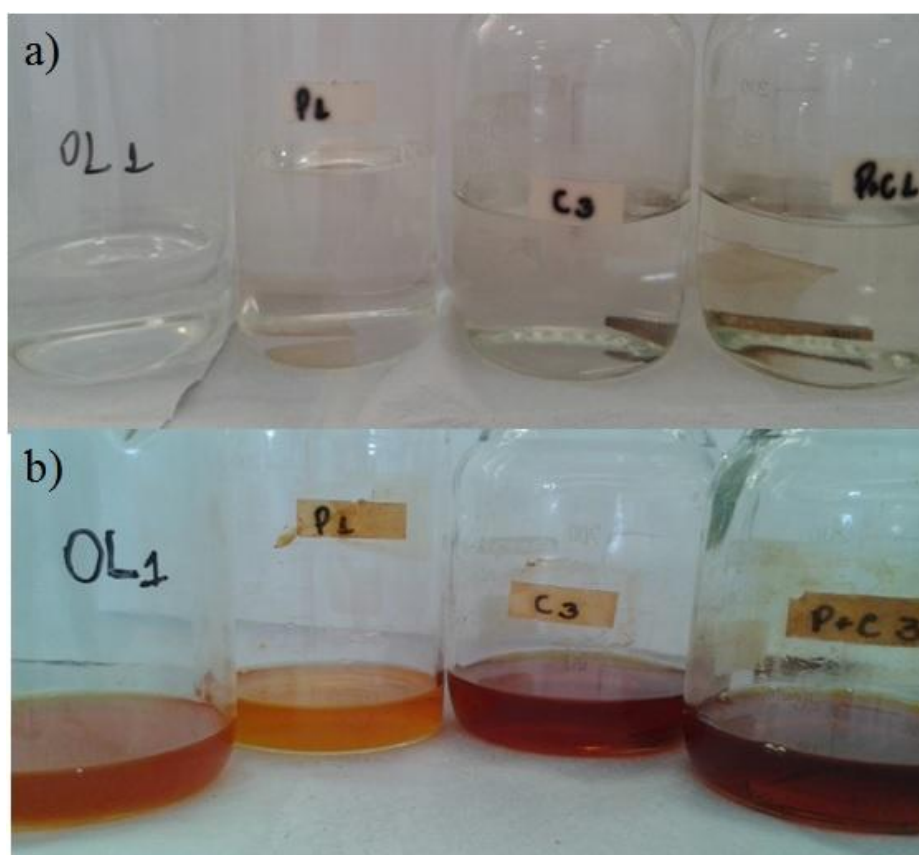
$$\frac{130\text{ }^{\circ}\text{C}}{60\text{ }^{\circ}\text{C}} = 2,167$$

$$2,167^{8,571} = 755$$

A degradação acelerada por aquecimento, tomando como lei de meia-vida a 7°C, temperatura de envelhecimento a 130°C, é cerca de 755 vezes mais rápida que o mesmo óleo em campo trabalhando a 60 °C. Isso equivale a 35 anos de um óleo em campo trabalhando em média a 60 °C e a cada 24 horas de envelhecimento acelerado é equivalente a 2 anos em campo.

A cada 24 horas alíquotas de 5 mL foram retiradas para as análises e mantidas fechadas no escuro para evitar possíveis reações de fotoxidação. A degradação é evidenciada pelo escurecimento e aumento da turbidez das amostras. Durante o processo de envelhecimento acelerado foram tiradas fotografias para evidenciar primeiramente o escurecimento das amostras. A Figura 4.3a e 4.3b mostra o início do envelhecimento com 24 horas e o fim do envelhecimento com 408 horas de aquecimento, dando destaque a cor mais escura nas combinações contendo o cobre (C₁, C₂, C₃ e P+C₁, P+C₂, P+C₃). A amostra deixada para controle no escuro e em temperatura ambiente não teve alteração alguma, permanecendo igual à amostra nova, indicando que as alterações sofridas vieram da exposição à alta temperatura e das composições dos sistemas montados para o estudo de envelhecimento térmico acelerado.

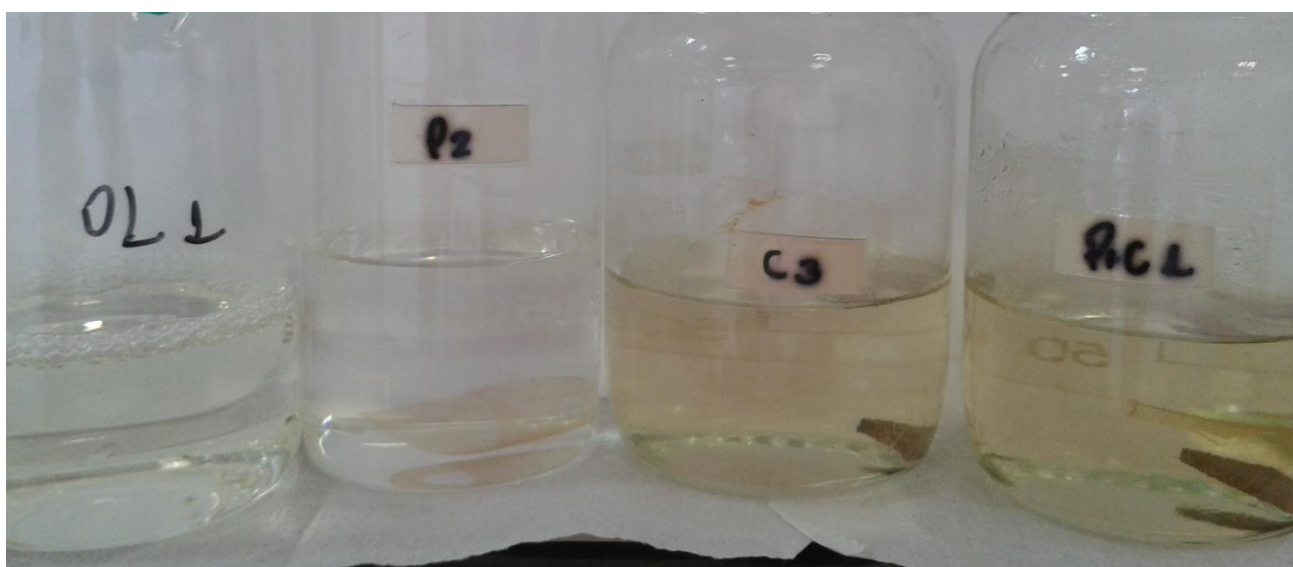
Figura 4.3 – Início do envelhecimento acelerado: (a) com 24 horas; (b) fim com 408 horas.



Fonte: o autor

De 24 horas até 96 horas de aquecimento nada ocorreu visualmente. Em 120 horas as amostras que estavam na presença de cobre iniciaram a mudança de cor para amarelo (Figura 4.4).

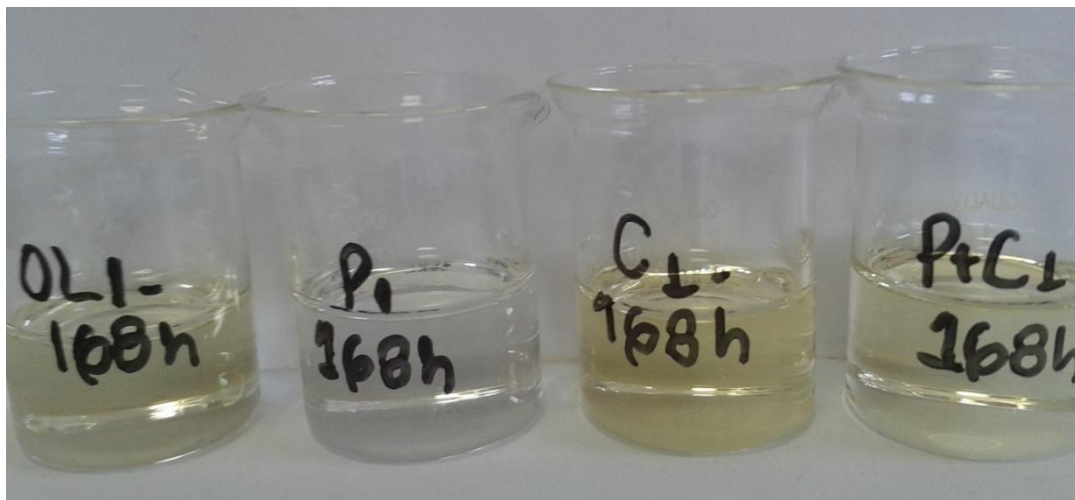
Figura 4.4 – início da mudança de cor para amarelo das amostras com cobre presente em 120 horas.



Fonte: o autor

A partir do tempo de aquecimento em 168 horas as amostras que continham apenas OMI (OL₁, OL₂, OL₃) começaram a mudança de cor para amarelo (Figura 4.5).

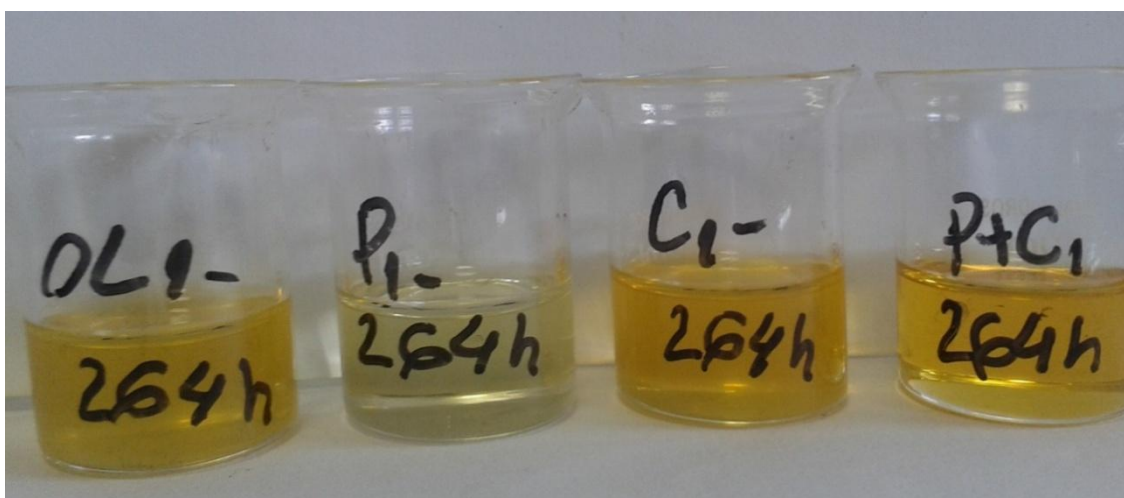
Figura 4.5 – Início da mudança de cor para amarelo das amostras do sistema OL.



Fonte: O autor

Somente no tempo de aquecimento de 264 horas as amostras que continham OMI + papel (P₁, P₂, P₃) começaram a mudar de cor para amarelo, conforme Figura 4.6. Isso se deve ao fato da celulose ser capaz de absorver compostos oxidados de baixa massa molecular como ácido fórmico, por exemplo, produzidos pela oxidação térmica do OMI. Segundo LUNDGAARD (2005), a celulose consegue absorver pequenos compostos de oxidação até certo limite, após esse limite, sua degradação é acelerada juntamente com os produtos oxidados de alto peso molecular presentes no OMI.

Figura 4.6- Início da mudança de cor para amarelo das amostras do sistema P.



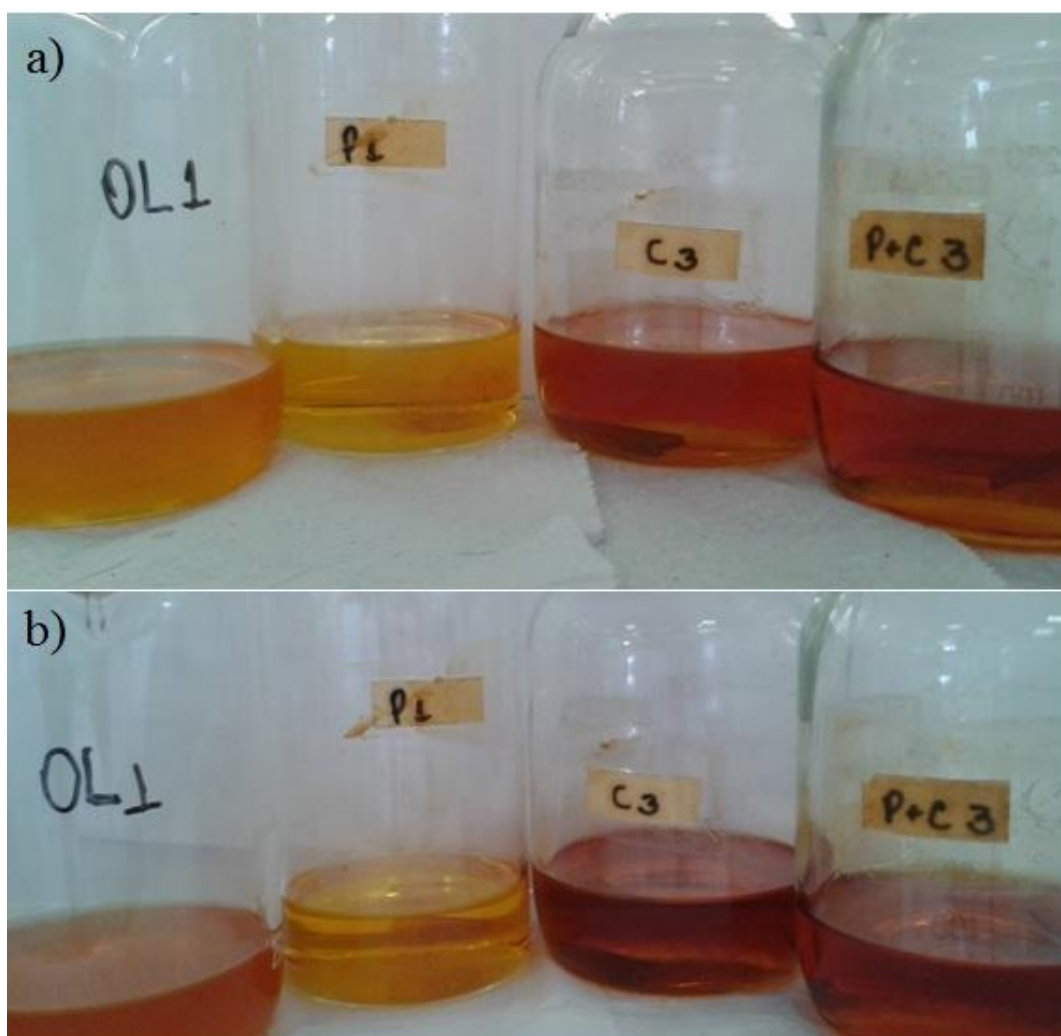
Fonte: O autor

Esse escurecimento é devido à formação de compostos provenientes das reações de oxidação tanto no OMI quanto no papel Kraft. Quanto mais escuro o óleo, mais degradado está, portanto, mais compostos deletérios estão sendo formados. A formação de borra é considerada o estágio final da degradação do isolante, onde subprodutos que eram solúveis no óleo passam a se combinar resultando em produtos de alta massa molecular e insolúveis no óleo e com isso depositando sobre a forma de borra ou também chamados lamas.

Essa formação de borra pode ser observada, por análises espectroscópicas que serão discutidas posteriormente, mas também podem ser observadas visualmente sob a forma de turvação do meio.

No tempo de 312 horas (13 dias) de aquecimento todas as amostras começaram a turvar, exceto as que continham OMI + papel que turvou em 336 horas (14 dias) conforme Figura 4.7a e 4.7b.

Figura 4.7 – Início da turvação nas amostras:(a) com 312 horas; (b) com 336 horas.



Fonte: O autor.

4.3 Espectroscopia de absorção na região do UV/Vis

Foram escolhidas algumas alíquotas retiradas do envelhecimento acelerado nos tempos de 24, 96, 120, 168, 240, 264, 312 e 336 e 408 horas para análise no espectrofotômetro de absorção UV/Vis feito no equipamento CARY 50 da Varian.

Os espectros foram obtidos realizando uma varredura de 360 nm – 600 nm e tomando como reposta a área abaixo das curvas geradas.

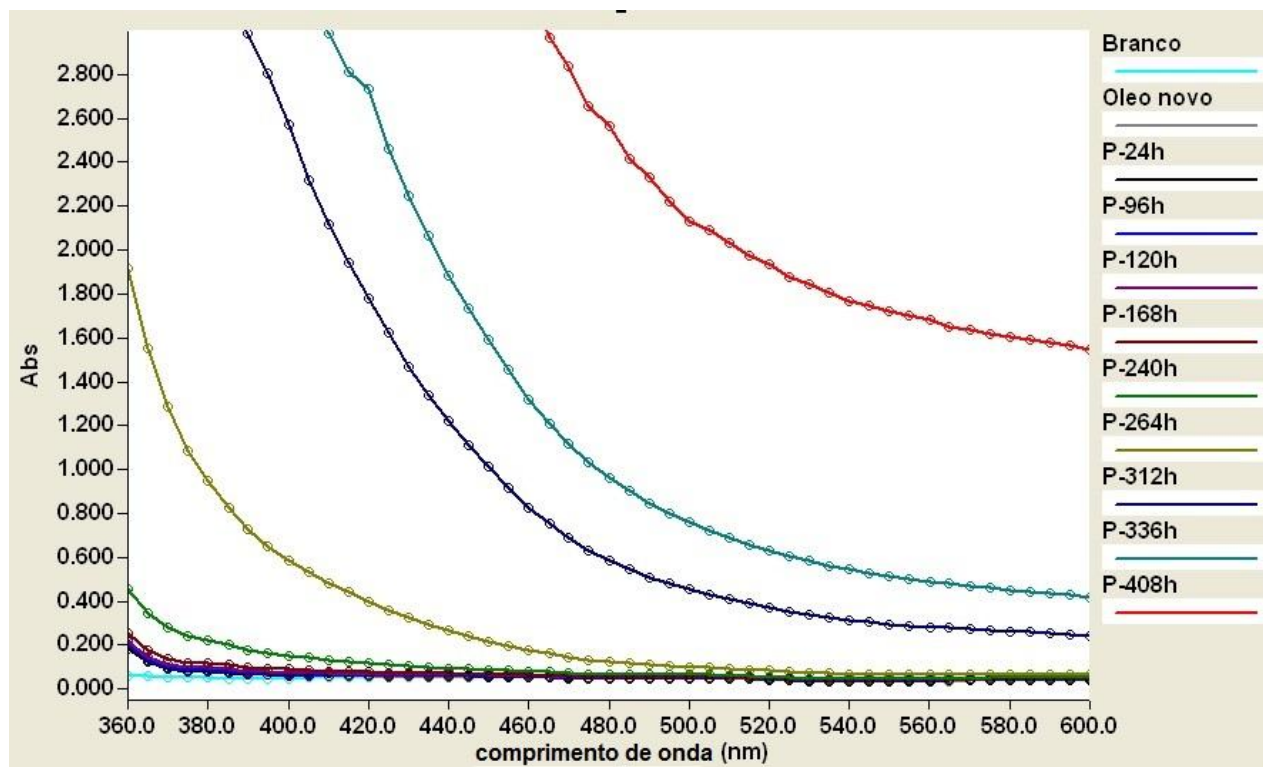
Produtos de decaimento dissolvidos, do inglês *dissolved decay product* (DDP), normalizada pela ASTM D 6802 caracteriza os níveis relativos de DDP que são compostos como: peróxidos, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos em óleo isolante de origem de petróleo.

Vários estudos (FOFANA et al, 2015) são encontrados na literatura relacionando os valores de DDP com propriedades físicas e químicas de óleos, com relação direta ao índice de acidez (TAN), valores de Tensão interfacial, por exemplo. Os valores de DDP são confirmados pela turbidimetria (ASTM D 6181).

Ao longo do processo de envelhecimento acelerado foi possível observar, visualmente, que as amostras além do escurecimento também começaram a turvar. Como já mencionado a turvação é considerado o estágio final da degradação de um óleo. As análises de DDP então podem confirmar que o processo de envelhecimento está produzindo compostos deletérios e causando uma grande degradação ao óleo. Quanto maior os valores encontrados de DDP, mais compostos oxidados terão no meio e as curvas de absorbância são deslocadas para um comprimento de onda (λ) maior.

Na Figura 4.8 são mostradas as curvas de absorbância obtidas para o sistema P. Primeiramente foi analisado um branco que foi o solvente DCM e as amostras a seguir em ordem de tempo de envelhecimento.

Figura 4.8 – Espectro de absorvância das amostras contendo apenas OMI + papel Kraft.

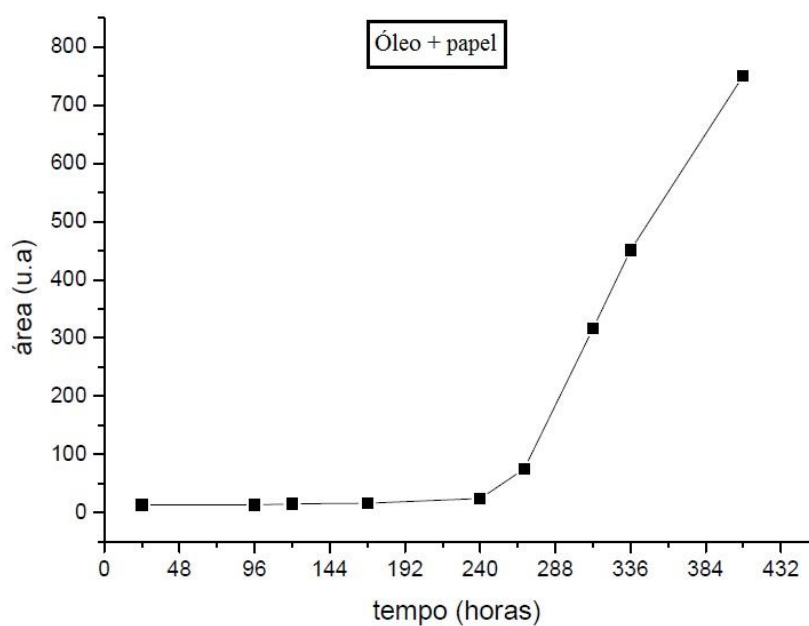


Fonte: O autor

As curvas geradas estão de acordo com o esperado e confirmam as observações do deslocamento das curvas de absorvância para comprimentos de onda maiores, o que indica que há uma crescente concentração de produtos de decaimento dissolvidos no óleo.

Até o tempo de 240 horas (10 dias), os valores de área não aumentam com uma grande diferença e isso se deve à capacidade atribuída à celulose de absorver pequenos compostos de oxidação que estejam solúveis no óleo. Até o ponto em que a amostra inicia a mudança de cor para amarelo, nesse ponto nota-se que as curvas dão um salto indicando um aumento dos valores de área e um salto maior ainda quando a amostra se torna turva em 336 horas (14 dias). Na Figura 4.9 é ilustrada a mudança dos valores de área em função do tempo para o sistema P.

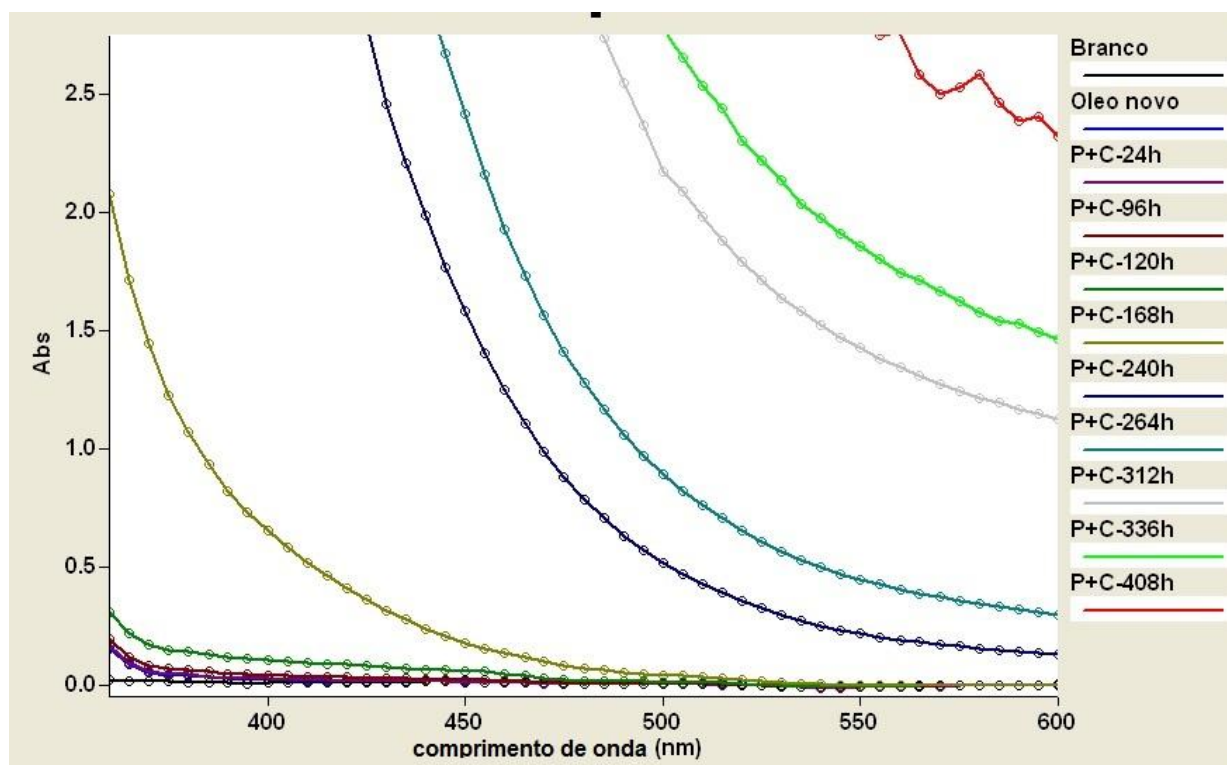
Figura 4.9- Área em função do tempo para o sistema P.



Fonte: O autor

Para o sistema óleo + papel + cobre (P+C) os valores obtidos de áreas são ainda maiores, indicando uma quantidade maior de produtos de decaimento comparado às outras combinações. A Figura 4.10 mostra as curvas de absorvância geradas para o sistema P+C.

Figura 4.10- Curvas de absorvância para o sistema P+C.



Fonte: O autor

Nesse sistema as amostras iniciaram a mudança de cor para amarelo em 120 horas (4 dias), o que não apresenta uma grande diferença nos valores de DDP com as amostras iniciais, porém quando a amostra se turva há um salto enorme nos valores encontrados de área que ocorre em 312 horas (13 dias). Ao comparar os dois sistemas apresentados, notamos que o P+C é muito mais sensível à degradação térmica acelerada ao sistema P.

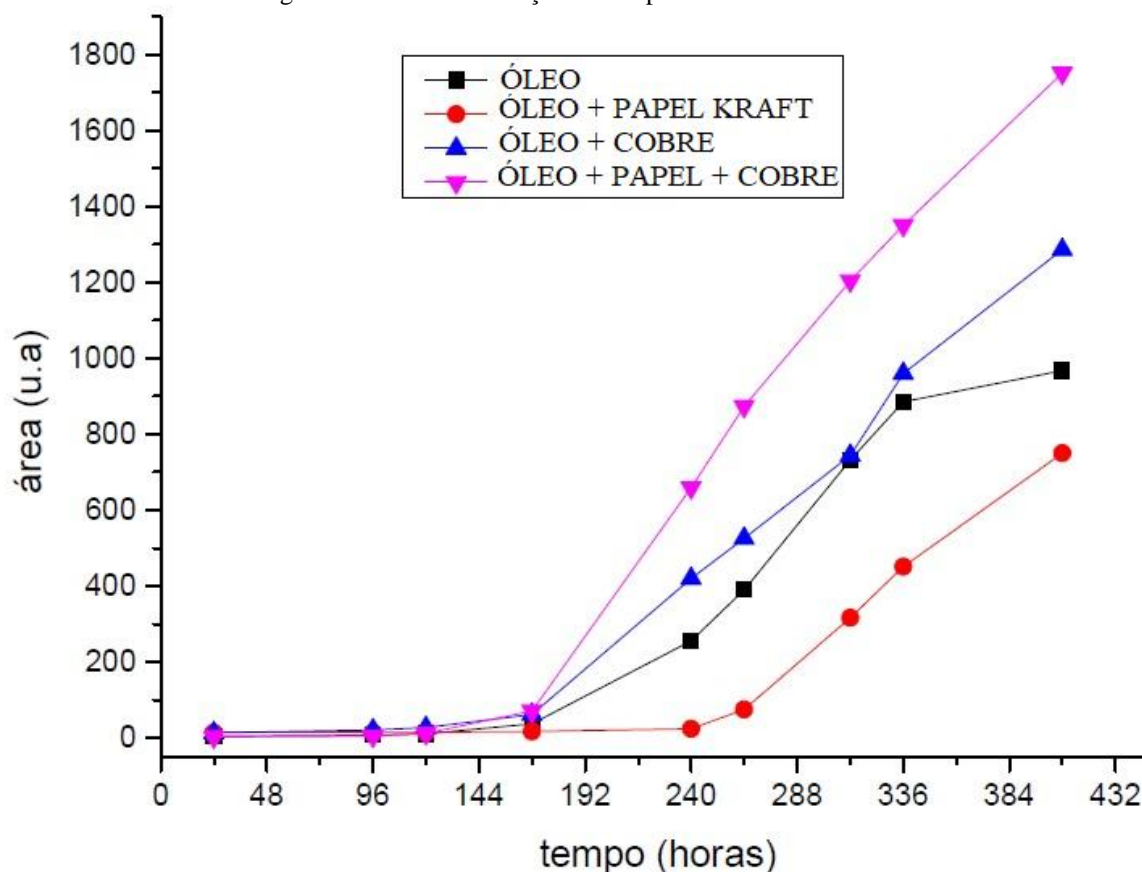
Podemos concluir dessa comparação que o efeito do cobre no sistema maximiza a produção de compostos derivados de reações de oxidação, portando o cobre age como um catalisador dessas reações. A Tabela 4.2 traz os valores de áreas em todas as combinações. Esses valores foram calculados utilizando um software gratuito que trata dados espectrais, o *SpectraGryph*® versão 1.0.3. A comparação dos quatro sistemas OL; P; C e P+C é disposta na Figura 4.11.

Tabela 4.2- Valores de área em função do tempo de todos os sistemas.

Tempo (horas)	área (u.a) OMI+Papel	área (u.a) OMI	área (u.a) OMI+Cobre	área (u.a) OMI+Papel+Cobre
24	13,41	4,118	13,37	2,713
96	13,44	7,172	20,82	4,743
120	15,11	10,64	27,02	11,62
168	16,59	37,32	61,79	70,8
240	24,19	255,6	420	659,1
264	74,78	389,5	525,8	873,1
312	316,2	731,8	744,2	1204
336	450,9	885,5	959,9	1350
408	750,3	967,5	1286	1751

Fonte: O autor

Figura 4.11- Área em função do tempo de todos os sistemas.



Fonte: O autor

Da Figura 4.11 pode-se observar que até 168h os valores de DDP não aumentam com grandes diferenças. É possível que isso possa ser resultado da ação do inibidor oxidativo DBPC que é adicionado ao OMI. Porém em sistemas que possuem o cobre que atua como catalisador de reações de oxidação, após o tempo de 168 horas (7 dias) o efeito do DBPC é menos sentido, já que os sistemas com cobre dão saltos maiores nos valores de áreas. O cobre pode complexar com o DBPC, formando o complexo Cu-DBPC, segundo MIZUNO et al (2014). Nesse complexo formado o DBPC não atua como inibidor oxidativo.

4.4 Índice de neutralização (TAN)

Os óleos isolantes são neutros, porém, com o uso constante sua polaridade aumenta e surgem compostos ácidos que não estavam presentes no óleo novo. A polaridade do óleo pode ser medida indiretamente por medidas de Tensão interfacial através da NBR 6234 (2005), no qual os valores de tensão diminuem à medida que compostos polares são formados. Existem também normas que regulamentam a medida de acidez dos óleos como a NBR 14248 (1998). A norma brasileira

admite como limite máximo permitido de acidez para óleos novos a quantidade de 0,03 mg KOH/ g OMI.

Neste trabalho, o monitoramento da qualidade do OMI, durante o processo de degradação térmica acelerada, é focado pelo uso de técnicas espectroscópicas e cromatográficas, portanto o intuito das medidas de índice de acidez ou neutralização (TAN) é puramente para confirmar a relação existente entre DDP e acidez.

As mesmas amostras utilizadas nas medidas de DDP por espectrofotometria UV/Vis foram também analisadas a fim de obter uma resposta da quantidade de compostos ácidos presentes no óleo. Para o cálculo do índice de acidez foi usada a equação 3.2. A Tabela 4.3 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.3- Valores dos índices de acidez para as amostras de óleo retiradas no processo de envelhecimento acelerado.

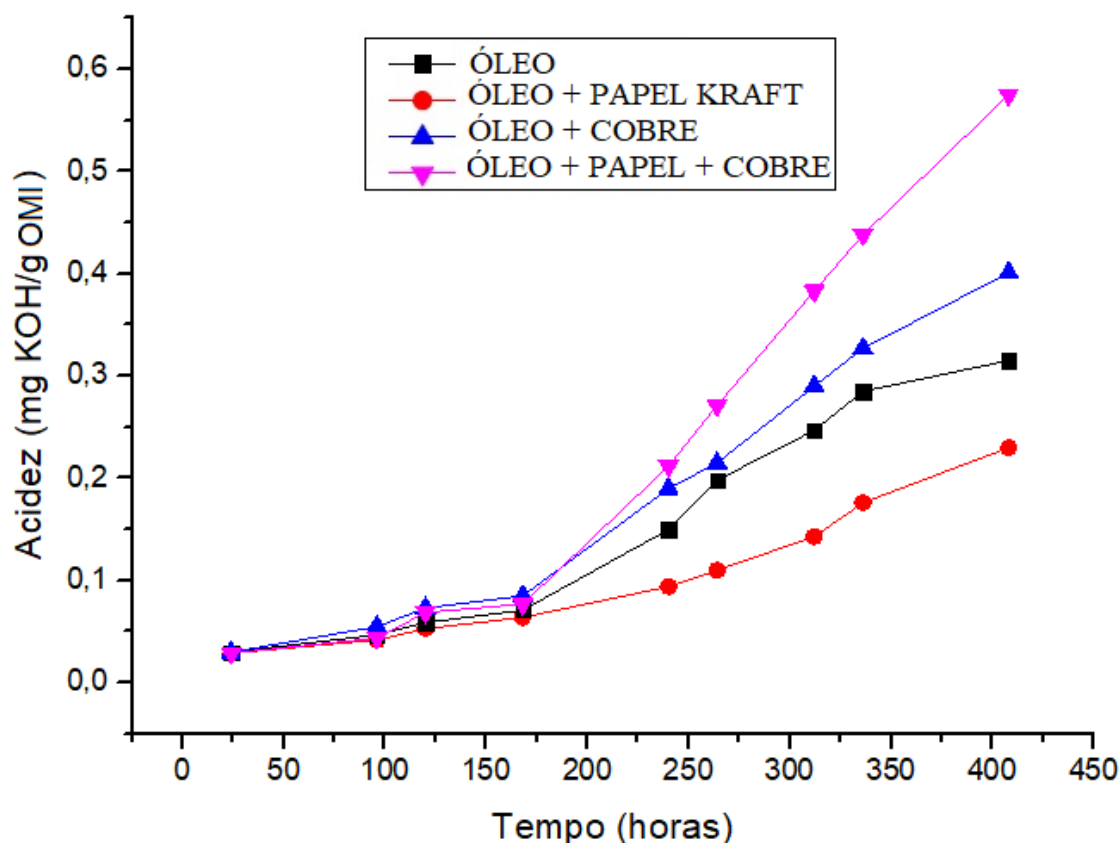
Tempo (hrs)	Índice de acidez em mg KOH/ g OMI			
	OL	P	C	P+C
24	0,030	0,029	0,030	0,029
96	0,047	0,042	0,055	0,044
120	0,059	0,053	0,073	0,069
168	0,071	0,064	0,085	0,077
240	0,15	0,094	0,19	0,212
264	0,198	0,11	0,215	0,271
312	0,247	0,143	0,29	0,383
336	0,285	0,176	0,327	0,438
408	0,315	0,23	0,401	0,575

Fonte: O autor

Os valores encontrados de índice de acidez das amostras de óleo mineral isolante estão de acordo com o esperado pela literatura, no qual o aumento da exposição do óleo a uma temperatura excessiva causaria a degradação térmica, e com isso acarretaria um aumento dos valores de acidez.

Os dados obtidos para índice de acidez estão em total acordo com os valores obtidos para DDP, confirmando que, quanto maior a acidez do óleo, maior a área abaixo das curvas de absorvância. Os valores dos índices de acidez em função do tempo de exposição ao calor são mostrados pela Figura 4.12.

Figura 4.12 – Acidez em função do tempo de envelhecimento.

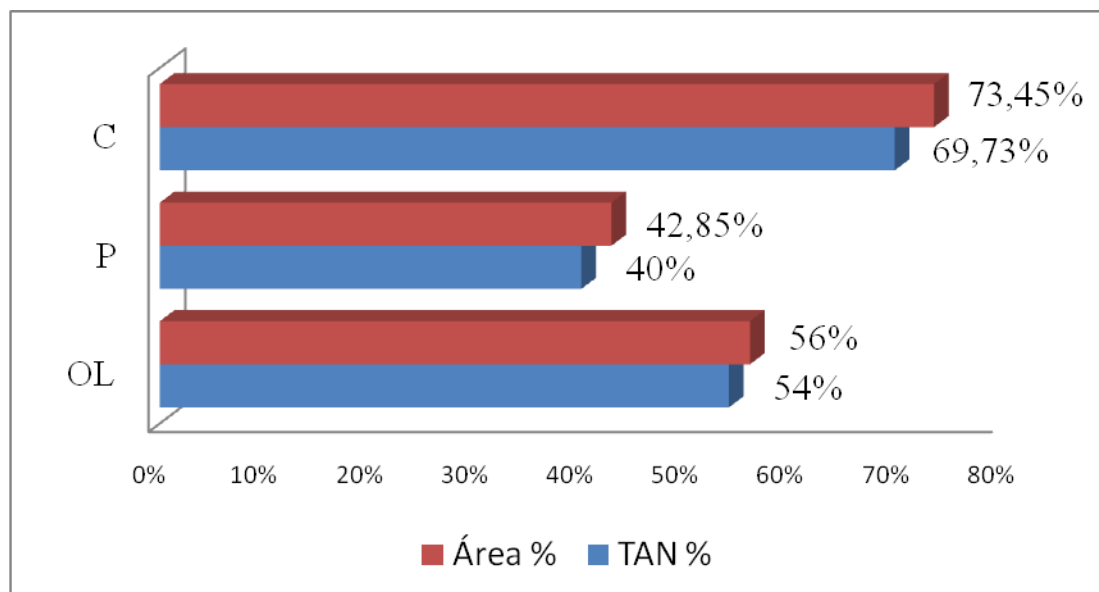


Fonte: O autor

Analisando os dados observamos um comportamento semelhante à comparação da área (DDP) com o tempo. Os valores de acidez do sistema P (OMI+papel) foram os menores encontrados, e os valores de acidez dos sistemas que contém a placa de cobre foram os maiores. Também é observado que até próximo a 168 horas (7 dias) os valores de acidez não possuem grandes diferenças, contudo nos tempos em que ocorreram o turvamento das amostras os valores de acidez deram um salto.

Ao final de 408 horas (17 dias), o sistema P+C mostrou um aumento de 60 % em relação à acidez do sistema P, 46 % de aumento em relação ao sistema OL e 30,27% de aumento na acidez em relação ao sistema C. Fazendo a mesma análise em relação à área (DDP) o sistema P+C mostrou um aumento de 57,15% em relação ao sistema P, 44% de aumento em relação ao sistema OL e 26,15% de aumento em relação ao sistema C. Tomando os valores do índice de acidez e DDP do sistema P+C em 408 horas como 100%, a Figura 4.13 mostra em percentual os valores obtidos para outros sistemas comparando os dados pelos métodos titulométrico (TAN) e espectroscópico (DDP). Os valores obtidos estão em total acordo estabelecendo uma relação direta entre os dois.

Figura 4.13 – Comparação percentual entre os métodos titulométricos e espectroscópico.



Fonte: O autor

A Tabela 4.4 mostra os valores de área, índice de acidez além das mudanças de coloração do sistema juntamente com um indicativo da qualidade do óleo segundo estudos feitos por FOFANA et al (2015). O sistema escolhido foi o P+C que apresentou os maiores valores para DDP e índices de acidez.

Tabela 4.4: Tempo, valores de DDP e índice de acidez e indicativo de qualidade do óleo para o sistema P+C.

Tempo de envelhecimento (horas)	DDP (área)	TAN (mg KOH/g óleo)	Qualidade
24	2,71	0,029	Bom
96	4,74	0,044	
120	11,62	0,069	Satisfatório
168	70,8	0,077	
240	659,12	0,212	Óleo ruim
264	873,19	0,271	
312	1204,56	0,383	Óleo muito ruim
336	1350,87	0,438	
408	1751,36	0,575	

Zona de formação de borra

Fonte: O autor

Os indicativos de qualidade foram dados a partir dos valores de DDP, índice de acidez e alteração da coloração do óleo para cores mais escuras. Quando o óleo é classificado como ruim de acordo com seus valores de TAN e DDP e sua coloração já se encontra numa tonalidade mais escura que o amarelo, a partir desse ponto diz-se que o óleo se encontra na zona formadora de borra, que é quando compostos insolúveis começam a serem formados e após um tempo há a precipitação destes, formando assim a borra no fundo do transformador.

A relação existente entre os dois métodos é favorável no sentido de que as análises espectroscópicas são mais rápidas, não destrutivas e não utilizam solventes como álcool e éter conforme o método titulométrico e produzem resultados satisfatórios.

4.5 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Ensaio espectroscópico têm a vantagem de serem não destrutivos, portanto as mesmas alíquotas retiradas do envelhecimento térmico acelerado também foram analisadas por FTIR.

Nosso objetivo nessa seção é a confirmação através de técnicas espectroscópicas que o óleo está sendo degradado. Portanto será investigado nas amostras o aparecimento de compostos amplamente difundidos na literatura como sendo oriundos de degradação.

Óleos de transformadores são susceptíveis a degradação por uma série de fatores já discutidos nesse trabalho na seção 2.2.1. Vários compostos são produzidos durante o processo de oxidação do óleo como ácidos carboxílicos (RCOOH), aldeídos (RCHO), ésteres (RCOOR'), cetonas (RCOR'), alcoóis (ROH) e peróxidos orgânicos (ROOH), (COATES, 1986; GEORGIEV, 2008). A degradação é causada pelo aparecimento, em quantidades traço, de compostos que não estavam presentes no óleo quando novo, segundo WADA et al (2013).

Como já visto nas seções anteriores, a degradação do óleo pode ser acompanhada por uma série de análises, e neste trabalho, o acompanhamento está sendo feito por técnicas espectroscópicas e cromatográficas. Com o passar do tempo em exposição excessiva ao calor, o óleo vai se escurecendo, os compostos de decaimento dissolvidos aumentam, pelo aumento de DDP que está deslocando as curvas de absorvância para comprimentos maiores. Portanto, há um aumento das ligações C=O e ligações C=C.

As ligações do tipo C=O podem ser de aldeídos, cetonas, por exemplo, que são compostos já conhecidos formados num processo de oxidação do óleo. Compostos naftênicos podem desidrogenar formando compostos insaturados, que possuem ligações duplas, e aromáticos.

O primeiro espectro apresentado, Figura 4.14, mostra o óleo novo. As bandas de absorção representadas nesse espectro, em transmitância, pertencem a grupos CH₂ e CH₃ somente, que está de

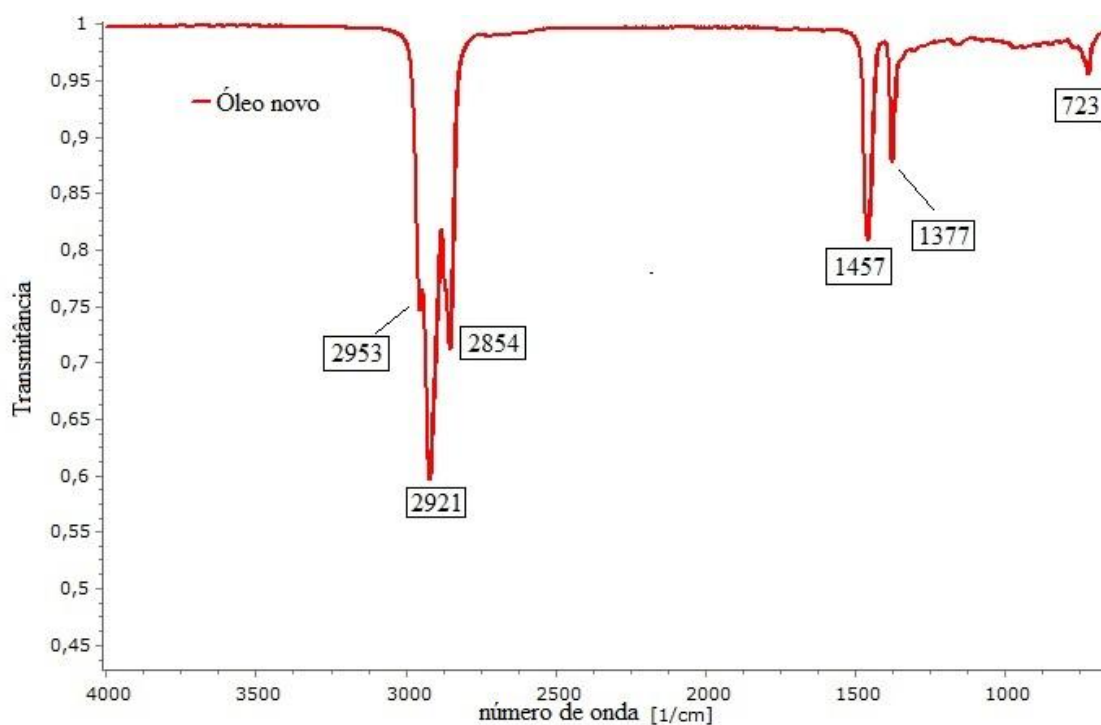
acordo com o esperado, pois o óleo novo é composto somente de hidrocarbonetos saturados e não possuem insaturações ou compostos que apresentem ligações do tipo C=O. As bandas e o grupo pertencente a cada uma delas estão dispostos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Bandas de absorção no infravermelho e o grupo pertencente

Bandas de absorção infravermelho (cm^{-1})	Grupo pertencente
723	Deformação Angular assimétrica no plano CH_2
1377	Deformação angular CH_3
1457	Deformação Angular simétrica CH_2
2854	Estiramento Axial simétrica CH_2
2921	Estiramento Axial assimétrica CH_2
2953	Estiramento Axial assimétrica CH_3

Fonte: O autor

Figura 4.14 – Espectro de absorção na região do infravermelho do óleo novo.

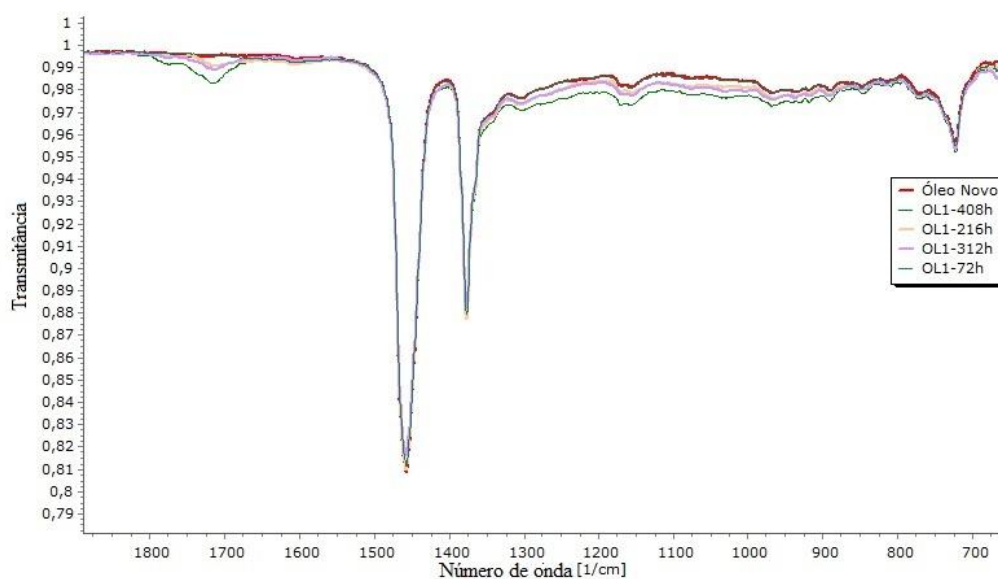


Fonte: O autor

Para o sistema OL somente a temperatura influenciou as reações de oxidação. O espectro obtido revela o aparecimento de algumas bandas de absorção em 1774 cm^{-1} , 1716 cm^{-1} e 1607 cm^{-1} pertencendo aos grupos éster ou peroxi-éster, aldeídos e/ou cetonas e um grupamento carboxilato ligados a aromáticos, respectivamente segundo GEORGIEV (2008) e COATES (1986). O espectro

de absorção para o sistema OL é mostrado na Figura 4.15, tomando as amostras no tempo 0 (óleo novo), 72, 216, 312 e 408 horas de envelhecimento térmico acelerado.

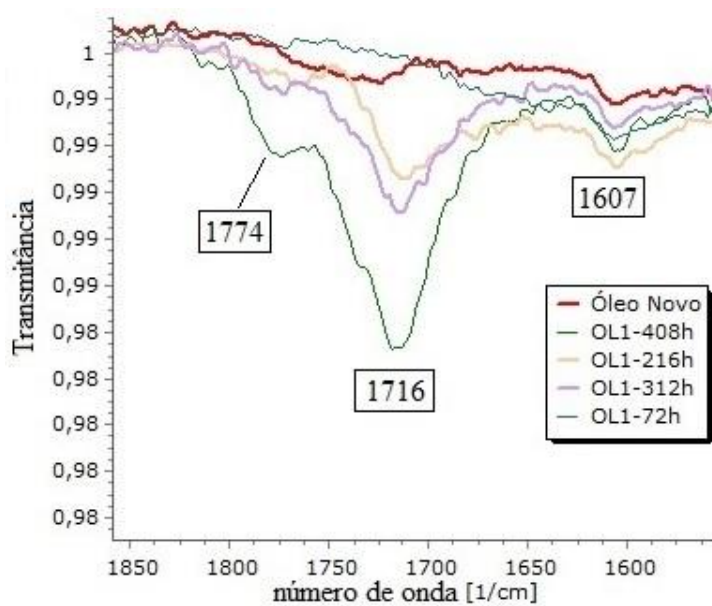
Figura 4.15 – Espectro de absorção na região do infravermelho para o sistema OL.



Fonte: O autor

A Figura 4.16 mostra em mais detalhes o intervalo entre os números de onda de 1550 cm^{-1} e 1850 cm^{-1} e as bandas de absorção dos compostos produzidos nas reações de oxidação do sistema OL.

Figura 4.16 – Bandas de absorção do sistema OL no intervalo (1550 cm^{-1} - 1850 cm^{-1}).

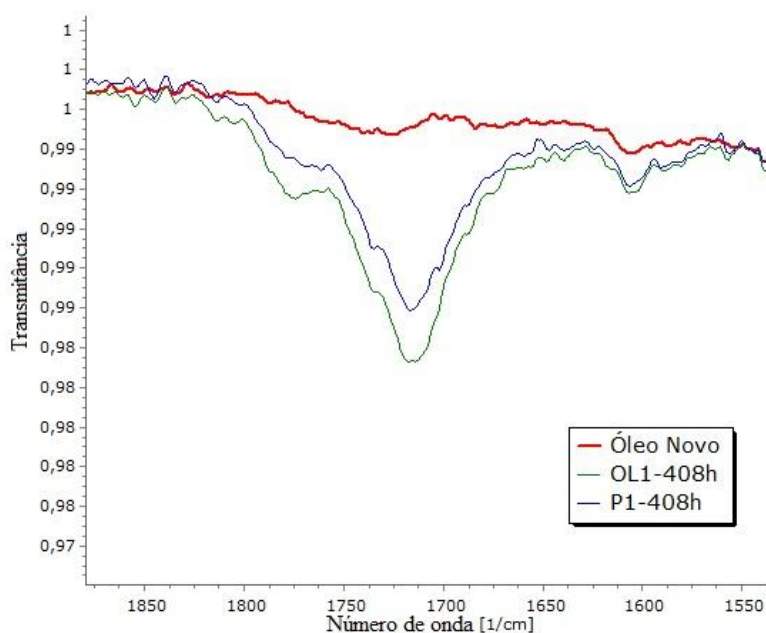


Fonte: O autor.

Nas amostras do sistema P (OMI + papel) as bandas de absorção foram as mesmas encontradas para o sistema OL (somente óleo), porém com menos intensidade.

Na Figura 4.17 é apresentada uma comparação entre as amostras óleo novo, OL 408 horas e P 408 horas. Esse fato pode corroborar os menores valores de índices de acidez e valores de áreas (DDP) encontradas em outros resultados já citados pela justificativa que as camadas de celulose são capazes de absorver compostos oxidados de baixo peso molecular.

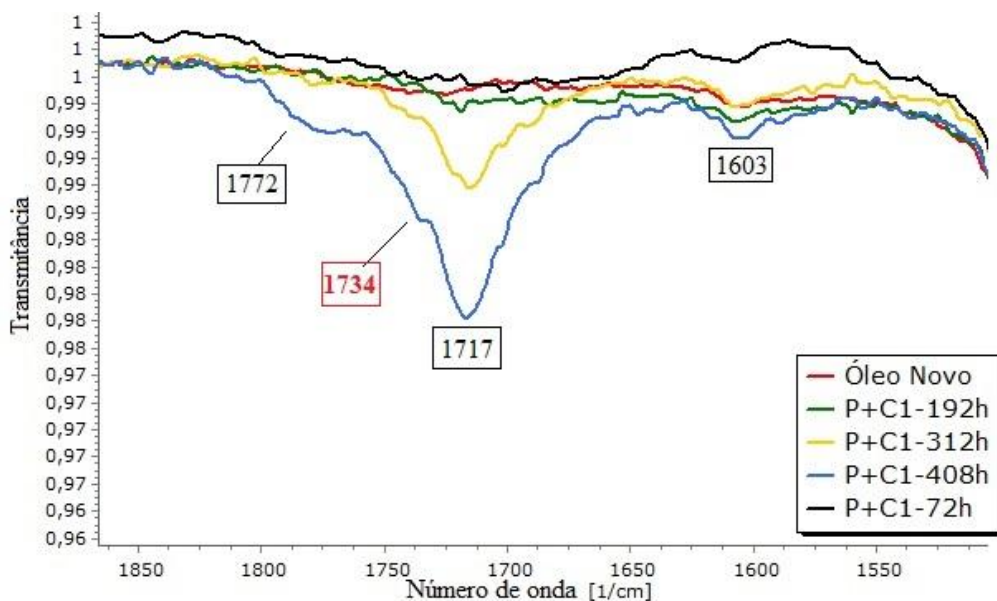
Figura 4.17 – Bandas de absorção comparando os sistema P e OL no intervalo (1550 cm^{-1} - 1850 cm^{-1}).



Fonte: O autor

Para os sistemas C (OMI + cobre) e P+C (OMI + papel + cobre) as bandas de absorção surgidas ao longo das 408 horas de exposição ao calor foram iguais entre si. Uma banda de absorção extra surgiu nesses sistemas, que não havia surgido nos outros dois sistemas discutidos anteriormente. A banda de absorção em 1734 cm^{-1} segundo GEORGIEV (2008) e COATES (1986) representa ser uma carbonila do grupo funcional éster de cadeia cíclica é mostrada na Figura 4.18.

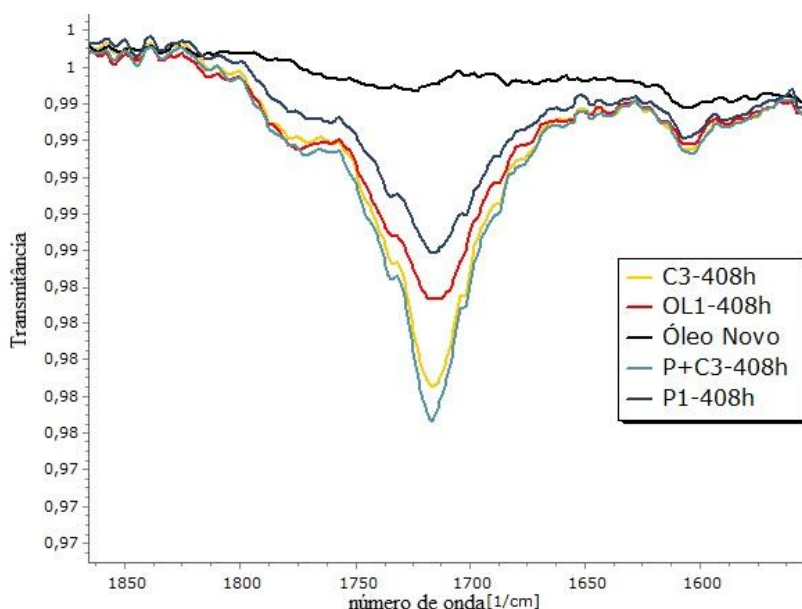
Figura 4.18 – Bandas de absorção infravermelho do sistema P+C.



Fonte: O autor

Fazendo uma comparação dos espectros obtidos para todas as combinações pode-se observar que o mesmo resultado das outras técnicas se manteve. O sistema P teve a menor banda de absorção de grupos oxidados seguidos do sistema OL, C e P+C respectivamente conforme Figura 4.19.

Figura 4.19 – Bandas de absorção comparando os quatro sistemas.



Fonte: O autor

Dos resultados dispostos acima é possível garantir que o processo de oxidação do OMI ocorreu e levou a formação de compostos deletérios ao mesmo. Segundo a literatura e de acordo com

a seção 2.2.1 a formação de borra é considerada o estágio final do processo de oxidação, as amostras depois de deixadas em repouso houve a completa precipitação dos compostos insolúveis, portanto houve a formação de borra.

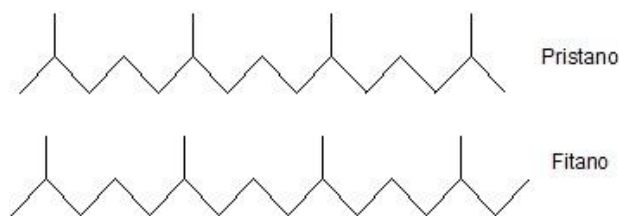
4.6 Análise Cromatográfica e Identificação dos hidrocarbonetos e biomarcadores no óleo novo

As análises cromatográficas foram utilizadas para se determinar o perfil da amostra de óleo novo e os biomarcadores que o compõem. Depois de otimizada todas as condições de trabalho, foi preparado diretamente em um *vial* 40 μL da amostra diluídas em 1000 μL de diclorometano (DCM).

Para a identificação dos compostos presentes na amostra foram feitas as análises nos dois modos: varredura (*scan*) na faixa de massa de 50 - 550 e monitoramento de íon selecionado (SIM) para análise dos hidrocarbonetos e biomarcadores.

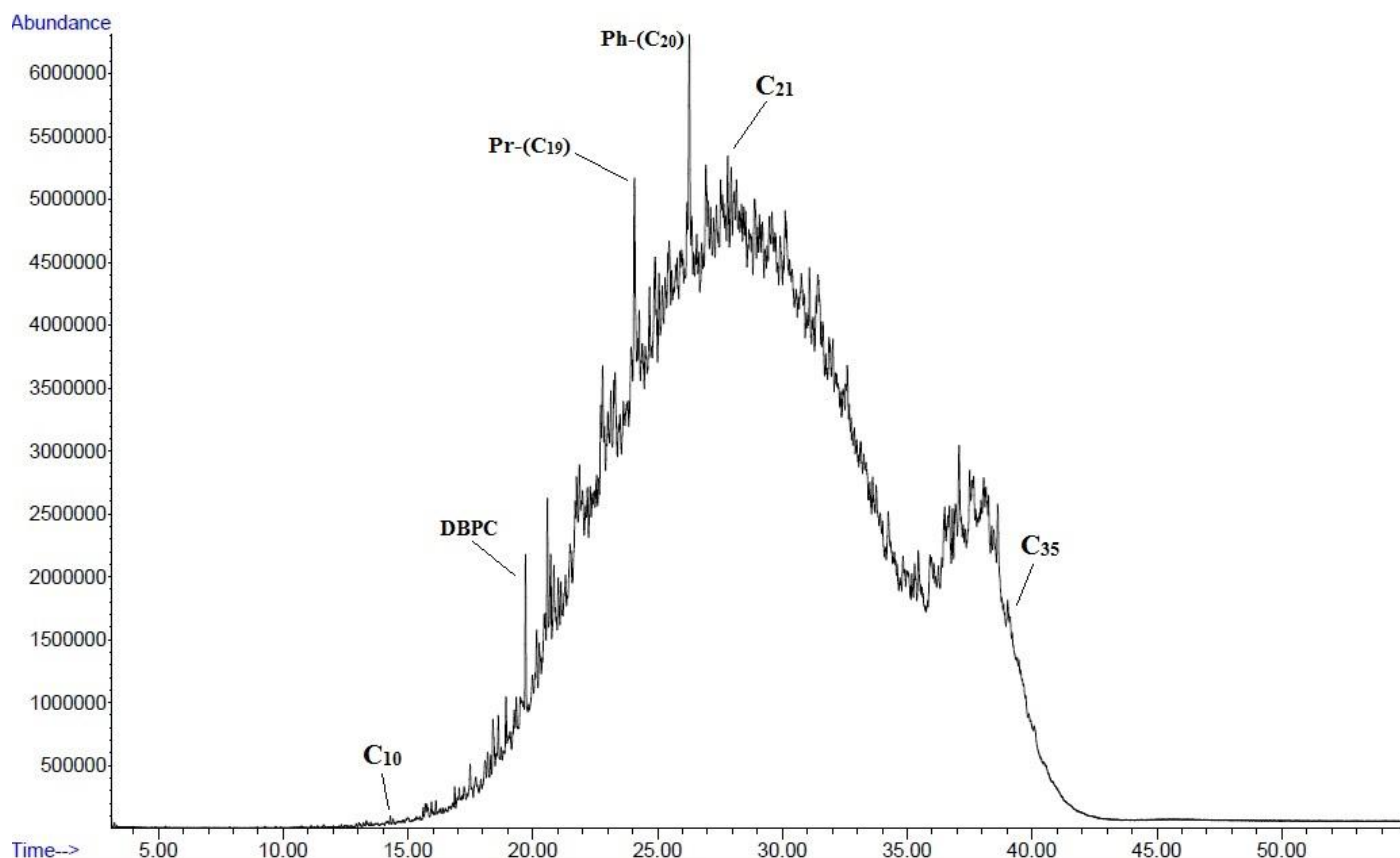
O padrão do TIC revela a distribuição molecular de todos os constituintes identificáveis da amostra. Na Figura 4.20 é apresentado dois iso-alcenos muito característicos de derivados de petróleo, os chamados Pristano (Pr) e Fitano (Ph) que são os picos mais abundantes no TIC. A Figura 4.21 mostra o TIC para o óleo novo, que possui a distribuição molecular compreendida entre C_{10} - C_{35} com o pico máximo em C_{21} . Os tempos de retenção foram comparados com os obtidos por KAPLAN et al (2010). Foi possível verificar também que os tempos de retenção dos dados do autor deste trabalho é cerca de 50% do tempo de retenção dos dados publicados pelo autor supracitado. KAPLAN et al (2010) usando um óleo de transformador também da marca NYNAS®, identificou o inibidor DBPC em 38 minutos, enquanto que no presente trabalho foi identificado em 19,70 minutos.

Figura 4.20 – Representação dos iso-alcenos Pristano e Fitano.



Fonte: O autor

Figura 4.21 – TIC do óleo novo.



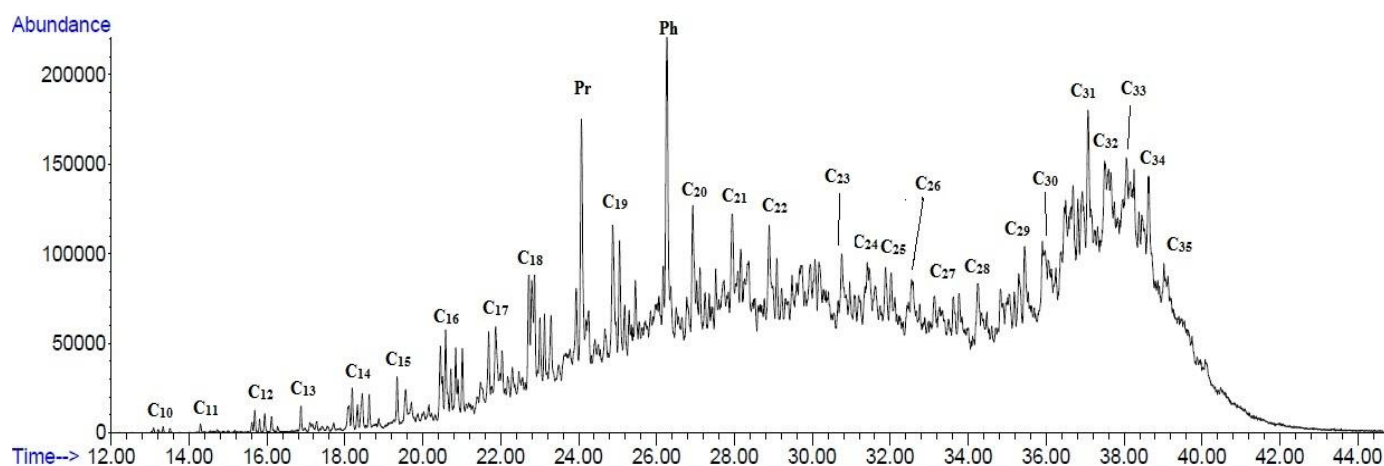
Fonte: O autor

O TIC também revela a existência da corcova ou “*hump*” termo muito usado na literatura, que é característico de matrizes muito complexas, daí o nome mistura complexa não resolvida (UCM), atribuídas à quantidade de picos que aparecem. O próximo passo foi à investigação e identificação dos principais grupos de hidrocarbonetos na amostra e os biomarcadores.

4.6.1 n-Alcanos: m/z 85

Um dos principais grupos de hidrocarbonetos presentes em amostra de petróleo e seus derivados, como óleo mineral isolante, é o grupo dos n-alcanos. Os n-alcanos individuais foram identificados segundo KAPLAN et al (2001; 2010) na faixa de C_{10} – C_{35} , sendo os mais abundantes entre C_{16} – C_{22} , o pico relativo ao C_{31} também apresenta uma considerável abundância. Os n-alcanos são bons indicadores de níveis de degradação, já que são mais susceptíveis a reações de oxidação que seus homólogos ramificados. A Figura 4.22 mostra o cromatograma no modo SIM analisando fragmentos m/z 85.

Figura 4.22 – Cromatograma analisando fragmentos m/z 85 (n-alcenos) em óleo novo.

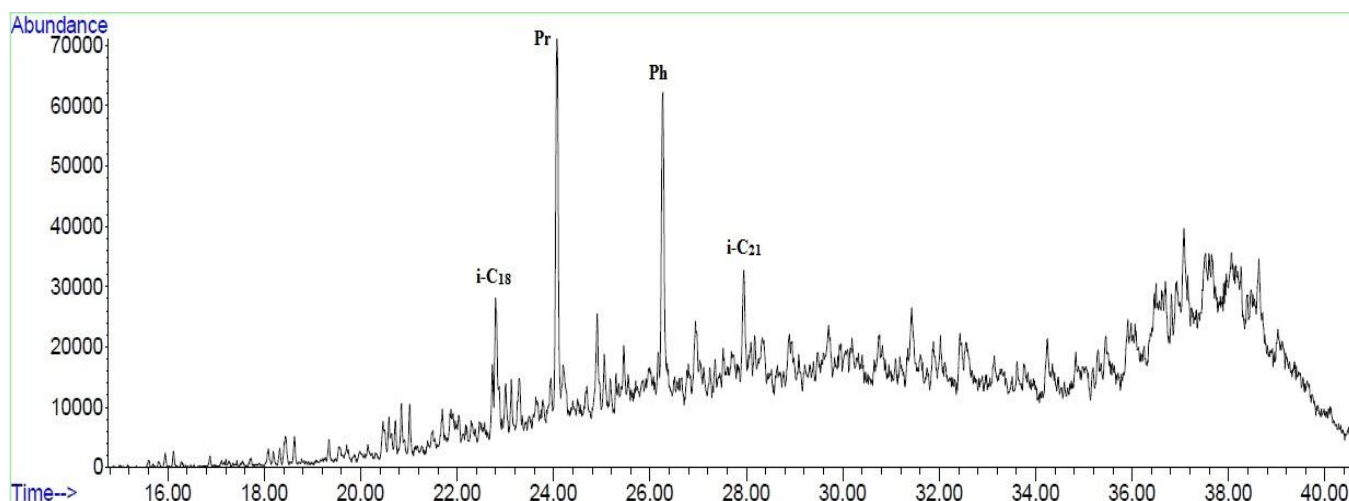


Fonte: O autor

4.6.2 Iso-alcenos: m/z 113

Os iso-alcenos são hidrocarbonetos saturados e ramificados. É derivado direto do isopreno, um precursor alcoólico constituinte da clorofila. Muito usados também como avaliadores do nível de degradação de óleos, combustíveis e derivados de petróleo. O fragmento característico desse grupo é o íon m/z 113. Como principais compostos pertencentes do grupo estão o Pristano (Pr ou i -C₁₉) e o Fitano (Ph ou i -C₂₀) seguidos do Nor-pristano (i -C₁₈) e i -C₂₁. Na amostra do OMI (Figura 4.23), o cromatograma revela que esses mesmos compostos são majoritários na amostra de óleo novo.

Figura 4.23 – Cromatograma analisando fragmentos 113 (iso-alcenos) em óleo novo.

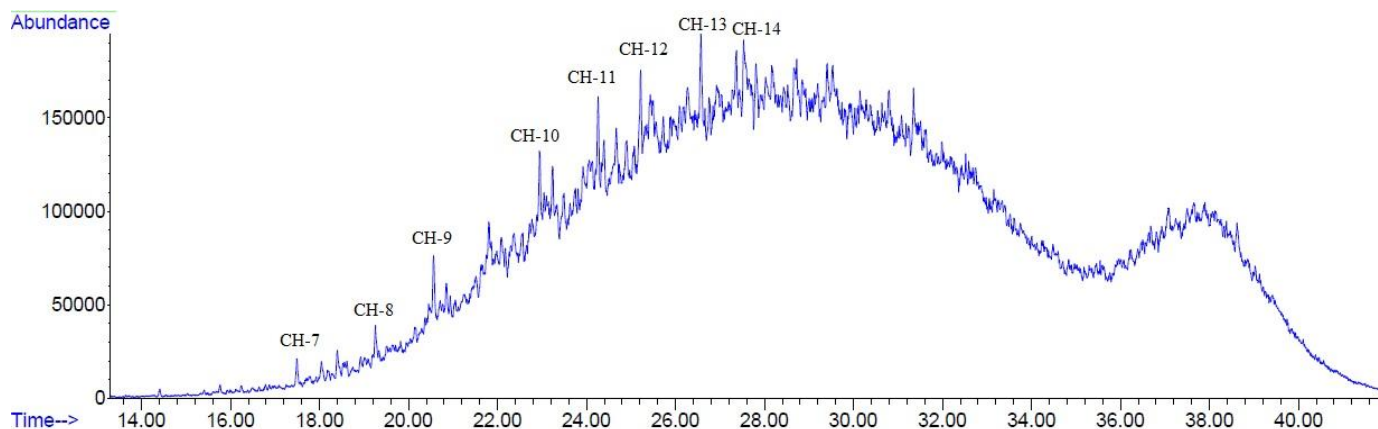


Fonte: O autor

4.6.3 Alquilciclohexanos: m/z 83

São compostos saturados cíclicos homólogos ao ciclo-hexano. Pode possuir cadeias laterais ligadas ao ciclo hexano formando os homólogos alquilados. São importantes na caracterização de tipos de óleos, pois são os responsáveis pela classificação de um tipo de óleo em naftênico. Podem ser monitorados por CG-EM através do fragmento m/z 83. O cromatograma mostrando o perfil do monitoramento desse grupo é mostrado na Figura 4.24.

Figura 4.24 - Cromatograma analisando fragmentos 83 (alquilciclohexanos) em óleo novo.



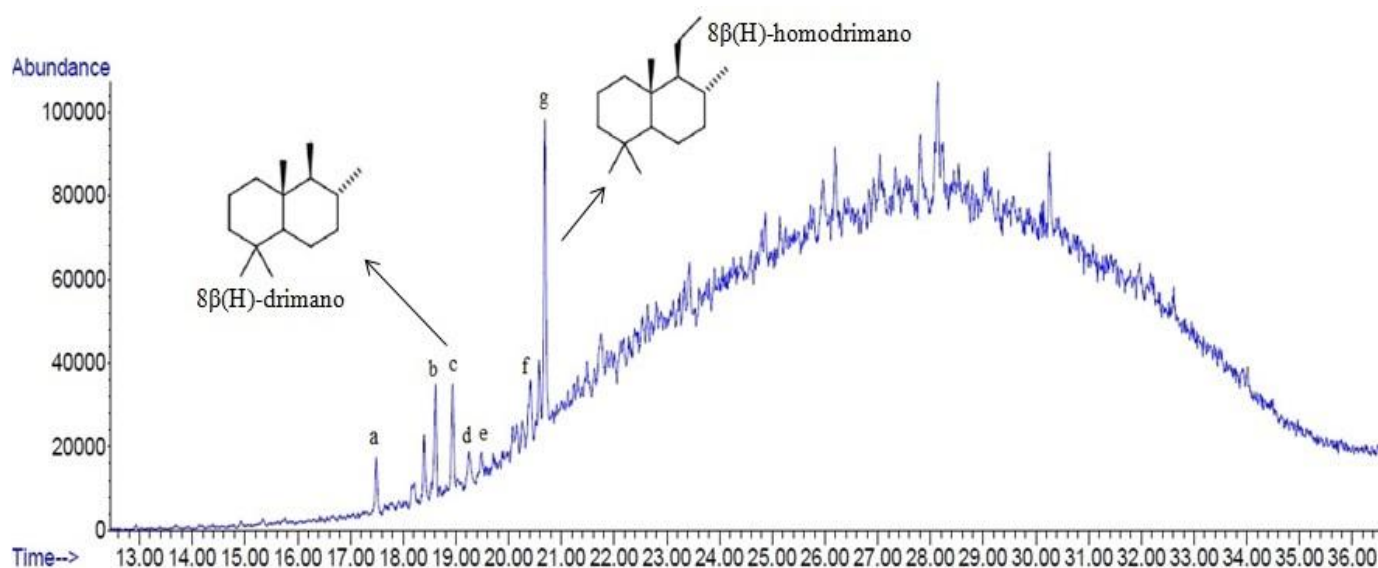
Fonte: O autor

Os alquilciclohexanos mais voláteis não estão presentes na amostra. A faixa de compostos que compõe o óleo novo se estende desde o CH-7 até o CH-14. Assim também os alquilciclohexanos de alta massa molecular não estão presentes.

4.6.4 Biciclanos ou Sesquiterpanos: m/z 123

Biciclanos, também conhecidos como sesquiterpanos, representam anéis ciclohexano fundidos com diferentes níveis de alquilação. São identificados através do fragmento de m/z 123. São biomarcadores que apresentam baixos pontos de abulição e normalmente são eluídos entre o C₁₃ e C₁₆. A Figura 4.25 mostra a distribuição dos biciclanos dando destaque aos mais comuns encontrados em produtos derivados de petróleo, o 8β(H)-drimano e 8β(H)-homodrimano e suas respectivas estruturas químicas.

Figura 4.25- Cromatograma analisando fragmento m/z 123(Sesquiterpanos) em óleo novo.



Fonte: O autor

Os outros bicilanos identificados pelas letras “a, b, d, e, f” são dispostos na Tabela 4.6 juntamente com os dois principais. Pelo cromatograma apresentado verifica-se que somente os bicilanos compreendidos entre o C₁₃ e C₁₆ foram identificados. Todos os picos encontra-se em acordo com os dados publicados por KAPLAN et al (2010).

Tabela 4.6- Identificação dos bicilanos, nome e fórmula encontrados na amostra óleo novo.

Pico	Identidade	Fórmula
a	Nordrimano	C ₁₄ H ₂₆
b	Drimano rearranjado	C ₁₅ H ₂₈
c	8β(H)-drimano	C ₁₅ H ₂₈
d	Sesquiterpano C ₁₅	C ₁₅ H ₂₈
e	Sesquiterpano C ₁₆	C ₁₆ H ₃₀
f	Sesquiterpano C ₁₆	C ₁₆ H ₃₀
g	8βH-homodrimano	C ₁₆ H ₃₀

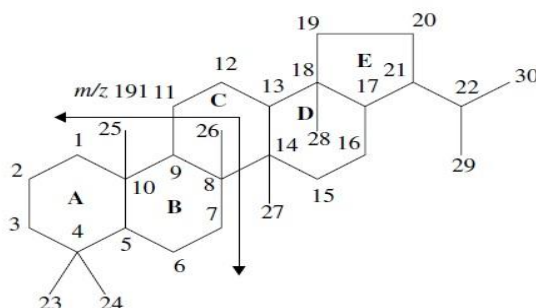
Fonte: O autor

4.6.5 Terpanos: m/z 191

Terpanos são biomarcadores que desempenham um importante papel na petroquímica, pois essas substâncias mantêm toda ou grande parte da estrutura molecular de moléculas biológicas que lhe deram origem há milhares de anos atrás. São moléculas de difícil biodegradação e por essa razão é um dos principais biomarcadores de estudo de combustível fóssil, juntamente com os esteranos.

Esses tradicionais biomarcadores são normalmente eluídos após o C₂₁, indicando altos pontos de ebulição, segundo FINGAS (2014). Tem como característica a geração do fragmento principal o íon m/z 191. Esse fragmento m/z 191 (C₁₄H₂₃⁺) é derivado da clivagem de duas ligações carbono-carbono, 11-9 e 8-14, em um dado anel da estrutura (anel C), conforme ilustra a Figura 4.26.

Figura 4.26- Representação de um C₃₀-Hopano gerando íon m/z 191.

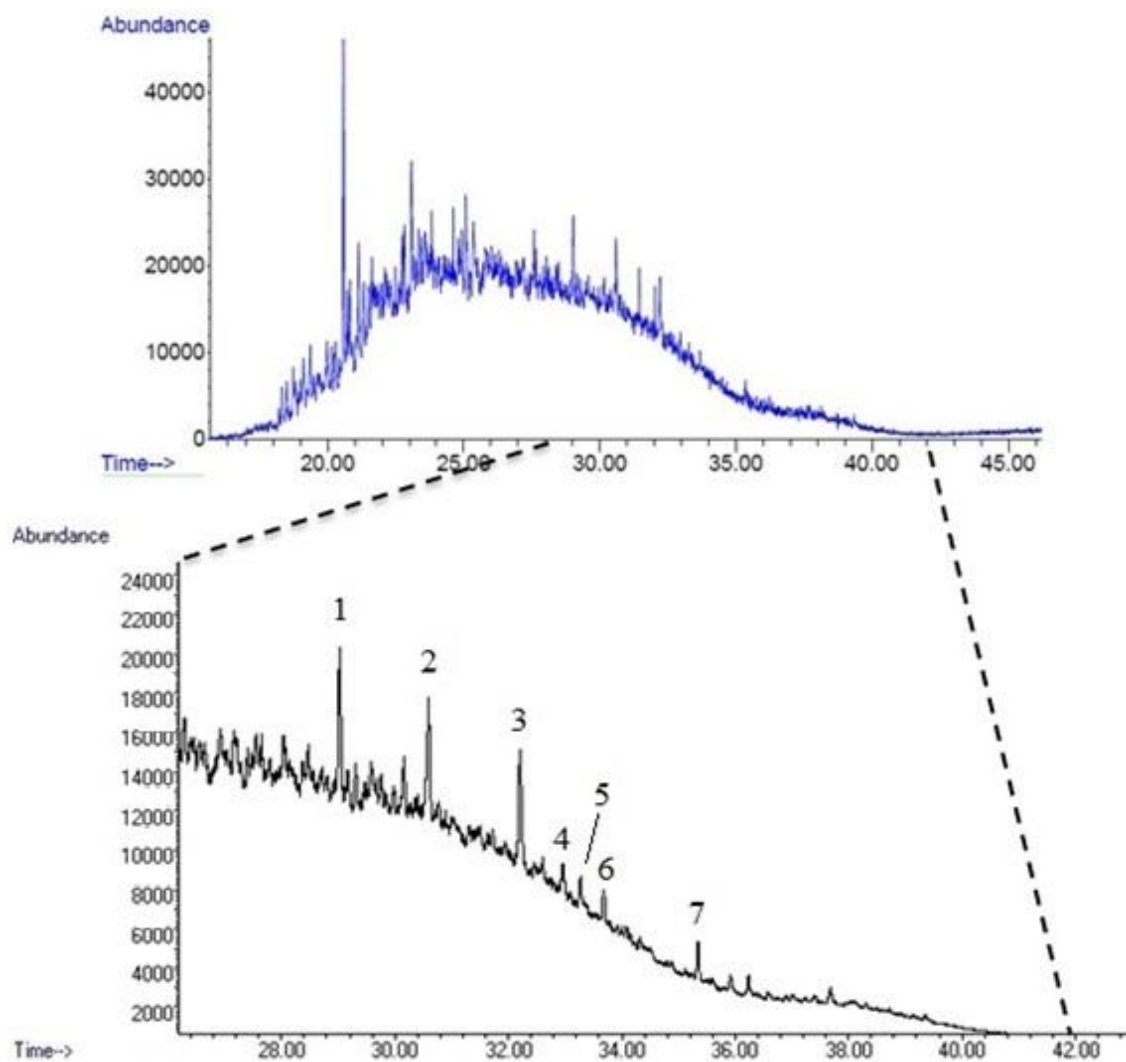


Fonte: Adaptado de FINGAS (2014).

Podem ser encontrados terpanos tricíclicos, terpanos tetracíclicos e terpanos pentacíclicos, porém na amostra estudada somente os terpanos tricíclicos e tetracíclicos foram identificados. Os picos apresentam uma intensidade relativa baixa, devido às baixas concentrações desses compostos em produtos refinados de petróleo.

O cromatograma apresentado a seguir, Figura 4.27, mostra os terpanos identificados de acordo com KAPLAN (2010) por comparação dos tempos de retenção obtidos. Na Figura abaixo os terpanos tricíclicos foram identificados somente dentro do tempo compreendido entre 26 e 42 minutos. Na Tabela 4.7 está representado a identidade, nome e fórmula de cada pico marcado no cromatograma.

Figura 4.27 - Cromatograma analisando fragmento m/z 191(terpanos) em óleo novo.



Fonte: O autor

Tabela 4.7- identificação dos Terpanos, nome e fórmula encontrados na amostra óleo novo

Pico	Identidade	Fórmula
1	Terpano Tricíclico C ₂₃	C ₂₃ H ₄₂
2	Terpano Tricíclico C ₂₄	C ₂₄ H ₄₄
3	Terpano Tetracíclico C ₂₄	-
4	Terpano Tricíclico C ₂₈ #1	C ₂₈ H ₅₂
5	Terpano Tricíclico C ₂₈ #2	C ₂₈ H ₅₂
6	Terpano Tricíclico C ₂₉	C ₂₉ H ₅₄
7	18α(H)-22,29,30-trisnorneohopano	C ₂₇ H ₄₆

Fonte: O autor

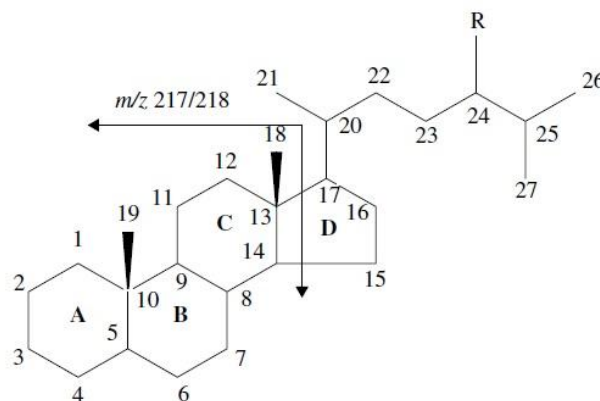
Conforme FINGAS (2014), os terpanos normalmente são eluídos após a faixa dos compostos C_{21} , o que implica que os picos que aparecem antes de 26 minutos provavelmente não são compostos pertencentes aos terpanos.

4.6.6 Esteranos: m/z 217

Representam os mais importantes biomarcadores em geoquímica e petroquímica. São originários de esteróis de plantas e animais e exibem pequenas alterações durante a destilação do petróleo para produção de derivados. Atuam como bons indicadores de fonte e bons indicadores de desgaste, biodegração e oxidação de produtos e derivados de petróleo, como OMI.

Possuem um esqueleto de androstano tetracíclico e cadeias laterais ligadas ao carbono C-17. Tem como característica a geração do íon m/z 217 ($C_{16}H_{25}^+$) e m/z 218 ($C_{16}H_{26}^+$) devido à clivagem nas ligações C-C, entre 13 – 17 e 14 – 15, entre os anéis “C” e “D” conforme Figura 4.28.

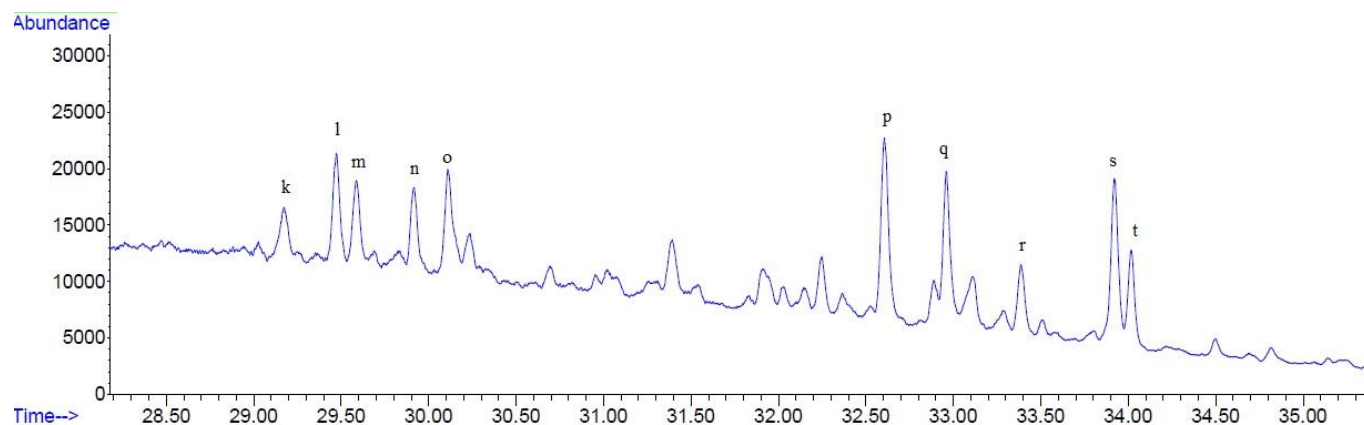
Figura 4.28- Representação de um C_{27} -Colestano gerando íon m/z 217/218.



Fonte: Adaptado de FINGAS (2014).

Assim como os terpanos, os esteranos normalmente são eluídos após C_{21} . O cromatograma da Figura 4.29 mostra os esteranos que foram possíveis identificar de acordo com os tempos de retenção de KAPLAN et al (2001; 2010). As concentrações de biomarcadores são muito baixas, portanto o cromatograma está sendo mostrado dentro do intervalo entre 28 – 35 minutos.

Figura 4.29 – Cromatograma analisando fragmento m/z 217 (esteranos) do óleo novo.



Fonte: O autor

Na Tabela 4.8 são mostrados os picos, sua identidade e número de carbonos presentes em cada estrutura. Nota-se que dentre os esteranos presentes, os mais abundantes são os picos “p”, “q” e “s”.

Tabela 4.8- Identificação dos esteranos, identidade e número de carbonos.

Pico	Identidade	Número de carbono
k	13 β ,17 α -diapregnano	21
l	14 β ,17 α -pregnano	21
m	14 β ,17 β -pregnano	21
n	5 α -homopregnano	22
o	4-metil-14 β ,17 α -pregnano	22
p	13 β ,17 α -diacolestano (20S)	27
q	13 β ,17 α -diacolestano (20R)	27
r	13 α ,17 β -diacolestano (20S)	27
s	24-metil-13 β ,17 α -diacolestano	28
t	14 β ,17 β -colestano (20R) + 24-etil-13 β ,17 α -diacolestano	27 29

Fonte: O autor

O perfil do óleo novo foi obtido em termos de TIC e SIM monitorando os hidrocarbonetos e biomarcadores especificados acima.

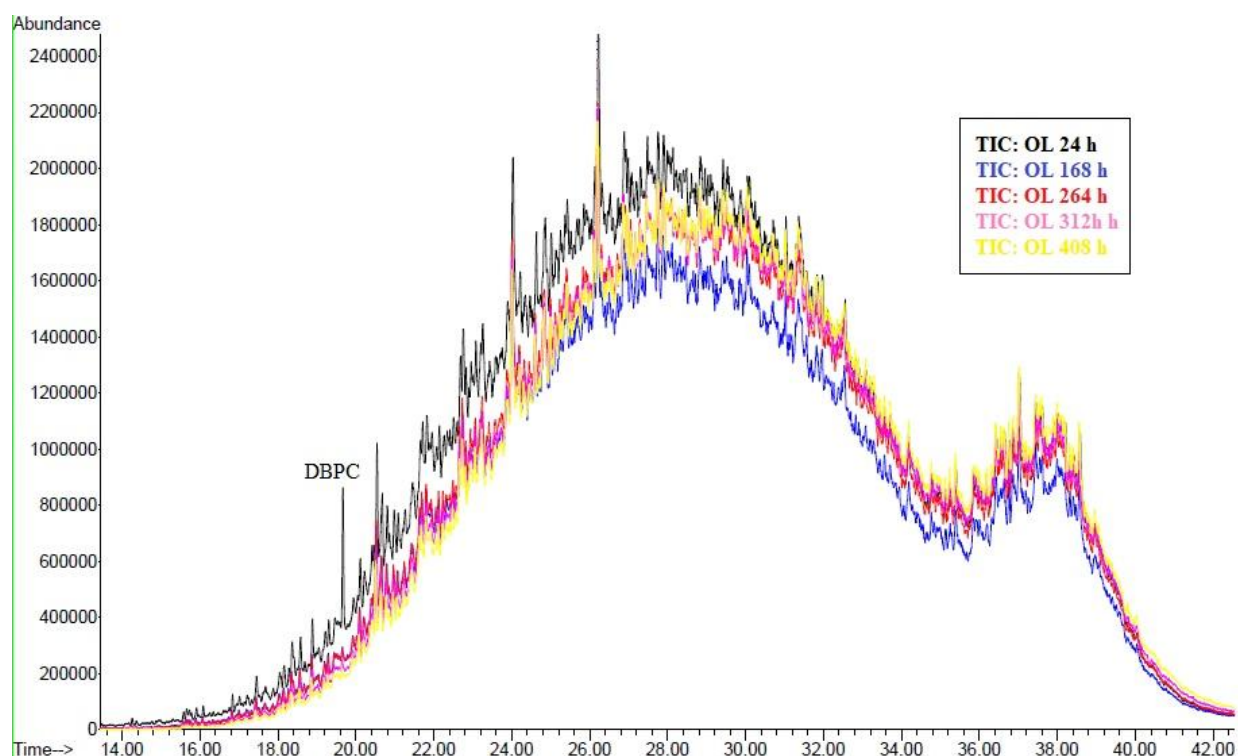
4.7 Análise Cromatográfica e Identificação dos hidrocarbonetos e biomarcadores no óleo envelhecido

Também foram feitas análises cromatográficas das amostras envelhecidas termicamente em intervalos de tempos específicos de cada sistema. Os tempos foram escolhidos de acordo com as mudanças feitas em cada sistema como: Mudança de coloração de incolor para amarelo, mudança da qualidade do óleo de acordo com valores de DDP e acidez (que estão em acordo) e tempo de início de turvação do sistema. As análises cromatográficas foram feitas em termos de comparação do TIC e no modo SIM para os grupos de hidrocarbonetos e biomarcadores estabelecidos e em termos percentuais de redução das áreas dos picos gerados no óleo novo e nas amostras ao longo do tempo de envelhecimento.

4.7.1 Sistema: Óleo (OL)

A Figura 4.30 apresenta a comparação entre os TIC das amostras OL nos tempos 24, 168, 264, 312 e 408 horas. A comparação dos cromatogramas foi feito até 28 minutos, visto que após esse tempo, não foram observadas mudanças de intensidade dos picos. O TIC das amostras OL mostram que após 7 dias de envelhecimento térmico os níveis do inibidor oxidativo DBPC já se encontravam muito baixos, cerca de 98 % de redução de área cromatográfica . Isso sugere que o óleo após sete dias de envelhecimento térmico não possua mais o inibidor oxidativo atuando no sistema.

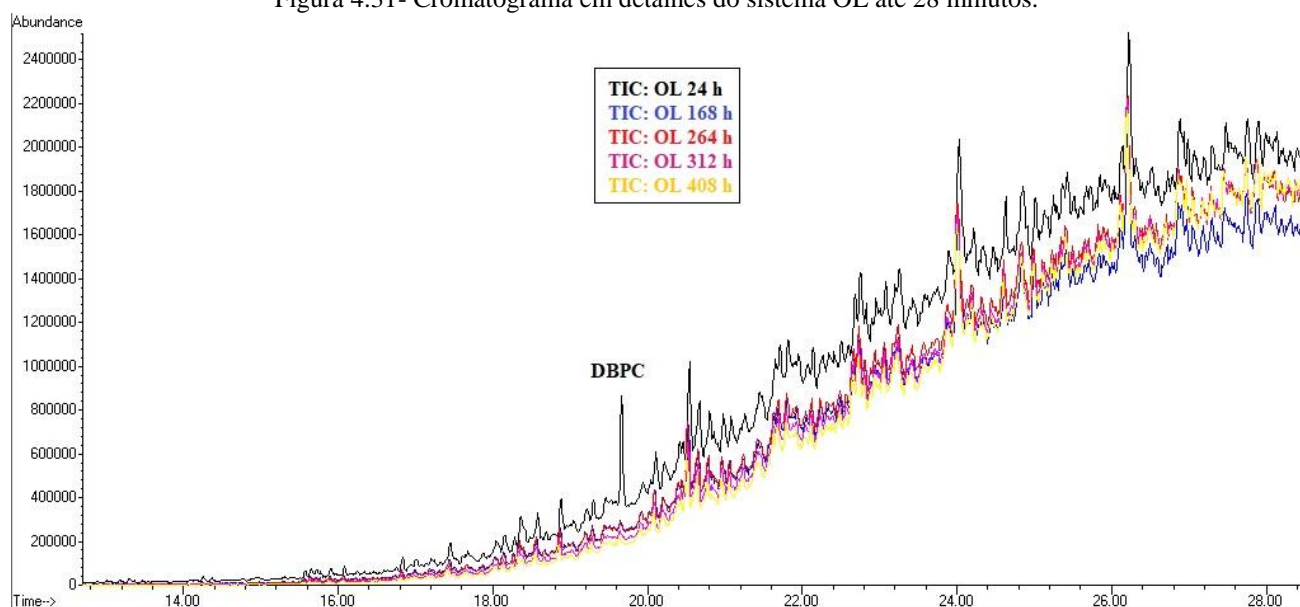
Figura 4.30 - TIC das amostras OL.



Fonte: o Autor

Após 28 minutos nenhuma diferença entre os cromatogramas foi observada. Na Figura 4.31 o cromatograma é mostrado com mais detalhes até o tempo supracitado.

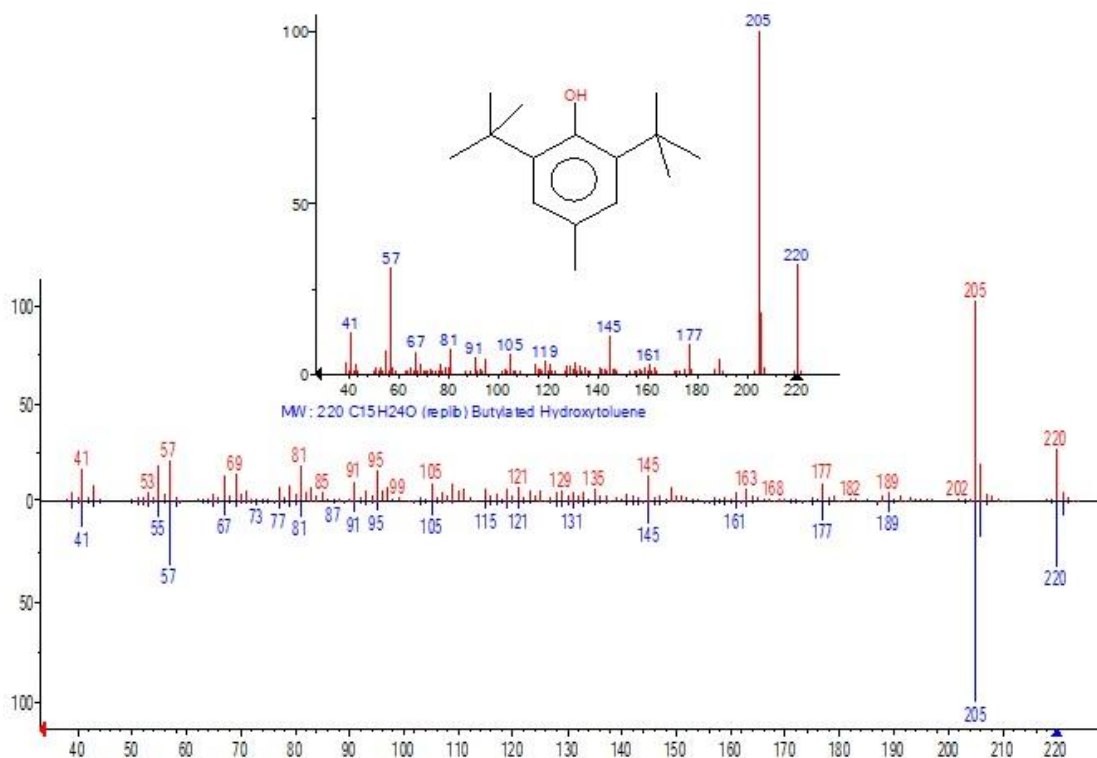
Figura 4.31- Cromatograma em detalhes do sistema OL até 28 minutos.



Fonte: O autor

O DBPC foi confirmado pelo software *GCMS Data Analysis* através do fragmentograma do pico em questão conforme Figura 4.32.

Figura 4.32: Fragmentograma DBPC na amostra.



Fonte: O autor

Em 168 horas as amostras OL mudaram de coloração para amarelo e sua classificação quanto à qualidade passou a ser “satisfatório”. Em 264 horas as amostras OL, segundo a classificação de qualidade do óleo proposta, tornaram-se “ruim” devido aos altos valores de DDP e TAN, nesse estado o óleo passa a estar na zona de formação de borra, devido ao aumento constante dos compostos insolúveis, que ao atingir 312 horas a amostra turva completamente.

Ao analisarmos o fragmento de relação massa/carga (m/z) 85, específico para hidrocarbonetos de cadeia linear (n-alcenos), nota-se que as intensidades dos picos, em termos de área, diminuem à medida que o tempo de envelhecimento térmico avança. Os picos que sofreram alteração ao longo do tempo foram os referentes aos compostos: C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} . As áreas e as reduções parciais estão dispostas na Tabela 4.9.

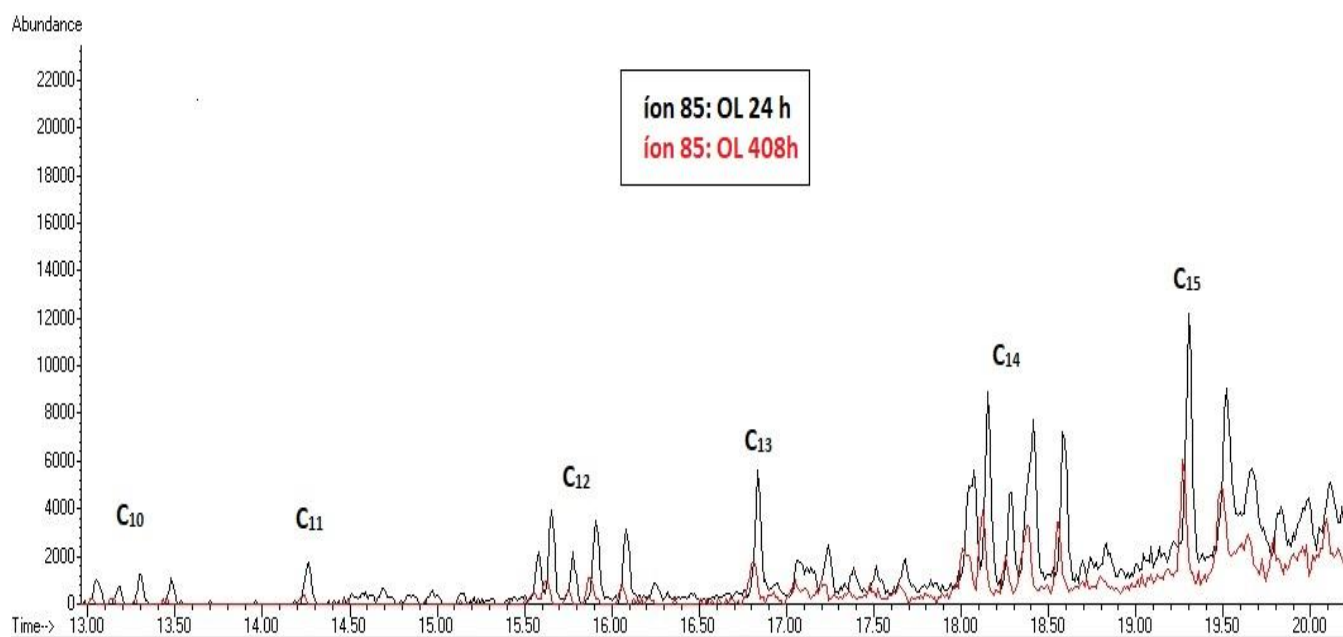
A Figura 4.33 mostra o cromatograma do íon m/z 85 para a amostra OL com 24 horas e 408 horas, dando destaque aos compostos que mais tiveram redução da intensidade dos picos comparada ao óleo novo.

Tabela 4.9 – Valores de área dos picos cromatográficos das amostras OL para m/z85.

Área (u.a)						
TEMPO (horas)	C₁₀	C₁₁	C₁₂	C₁₃	C₁₄	C₁₅
24 h	27345	45054	83021	147921	235299	372134
168 h (Mudança de cor)	9585	19046	48618	98132	169749	370343
REDUÇÃO PARCIAL (%)	64,94	57,72	41,43	33,65	27,85	0,48
264 h	8375	18337	46464	96018	160422	335928
REDUÇÃO PARCIAL (%)	69,37	59,29	44,03	35,08	31,82	9,73
312 h (Turvação do sistema)	7847	17580	42321	92295	151293	330566
REDUÇÃO PARCIAL (%)	71,30	60,98	49,02	37,60	35,70	11,17
408 h	3552	4477	20682	58833	109759	210146
REDUÇÃO TOTAL (%)	87,01	90,06	75,08	60,22	53,35	43,52

Fonte: O autor

Figura 4.33- Cromatograma m/z 85(n-alcenos) para amostra OL com 24 e 408 horas.



Fonte: O autor

Após 168 horas de envelhecimento térmico, momento da mudança da coloração incolor para amarelo, as amostras tiveram reduções parciais de 64,94 % de área para C₁₀, 57,72 % para C₁₁ e 41,43 % para C₁₃. Em 264 horas, as amostras OL entram na zona de formação de borra, devido aos valores de DDP e TAN e é classificada como ruim, segundo o padrão de qualidade proposto. As

reduções parciais dos compostos acima mencionados aumentaram para 69,37 % para C₁₀, 59,29 % para C₁₁ e 44,03 % para C₁₃. Em 312 horas, momento em que houve a turvação do sistema, as reduções aumentaram para 71,30 % para C₁₀. Em 408 horas, 17 dias de envelhecimento térmico acelerado, as reduções chegaram a 90,06 % para o C₁₁. Pode-se inferir que os compostos acima mencionados possuem uma importância na composição do óleo, visto que as diminuições de intensidades foram acompanhadas de uma mudança severa na qualidade do óleo. Os n-alcenos de baixo peso molecular foram mais afetados que os compostos de alto peso molecular devido à baixa resistência oxidativa e menor estabilidade térmica.

Os fragmentos de relação massa/carga (m/z) 83, pertencentes ao grupo dos alquilciclohexanos, tiveram reduções somente nos três primeiros compostos identificados da série, CH-7, CH-8 e CH-9. A Tabela 4.10 mostra os compostos afetados e as reduções parcial e total observadas.

Tabela 4.10- Valores de área dos picos cromatográficos das amostras OL para m/z 83.

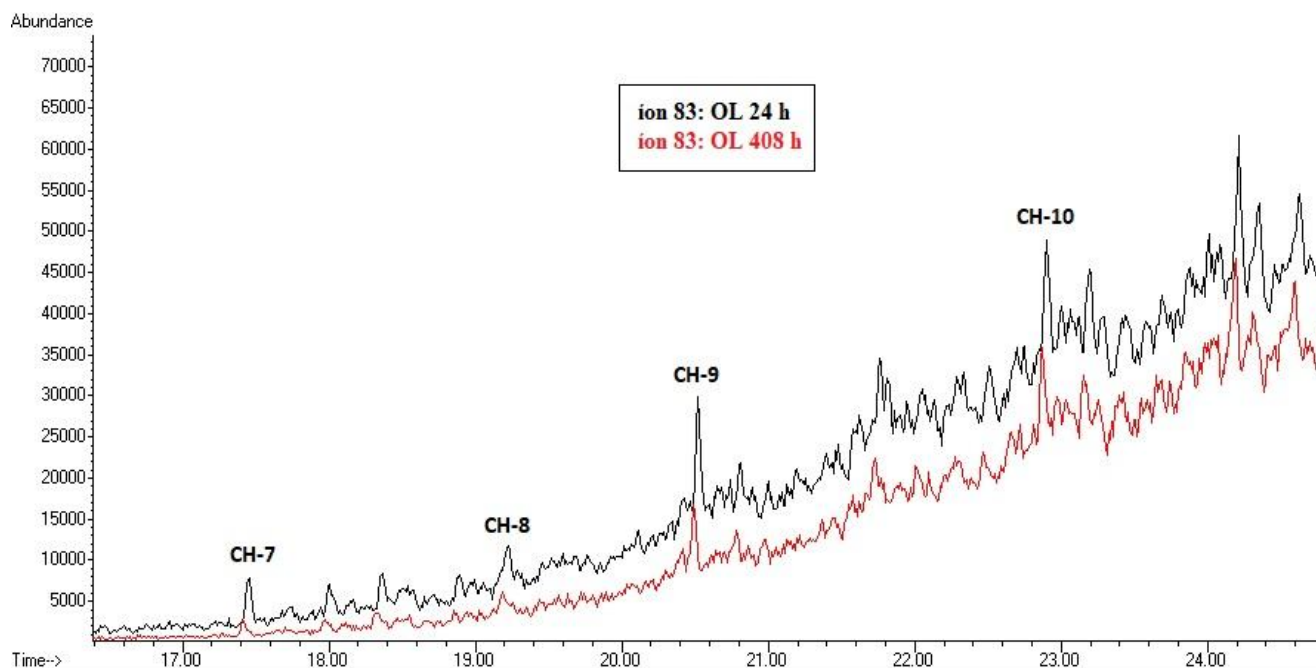
Tempo (horas)	Área (u.a)		
	CH-7	CH-8	CH-9
24 h	266419	759386	1181262
168 h (Mudança de cor)	161239	467898	1157738
REDUÇÃO PARCIAL (%)	39,48	38,38	1,99
264 h	142026	415785	950285
REDUÇÃO PARCIAL (%)	46,69	45,25	19,55
312 h (Turvação do sistema)	130478	378932	902679
REDUÇÃO PARCIAL (%)	51,02	50,10	23,58
408 h	115938	290697	745795
REDUÇÃO TOTAL (%)	56,48	61,72	36,86

Fonte: O autor

Os alquilciclohexanos apresentam uma estabilidade térmica maior que os n-alcenos, comprovado através da observação dos valores de redução total de área cromatográfica dos compostos. Quando a amostra OL mudou de coloração, incolor para amarelo em 168 horas houve redução de 39,48 % e 38,38 % dos compostos CH-7 e CH-8, respectivamente, enquanto o CH-9 reduziu somente 1,99 % da área. Isso sugere que a diminuição do CH-9, por exemplo, contribui pouco na alteração da cor do óleo. A partir de 264 horas, a amostra OL é classificada como “ruim”, porém as reduções de áreas dos compostos não se alteram muito. Após 408 horas, o CH-8 teve a

maior redução do grupo, sendo esta de 61,72 %. O cromatograma do íon m/z 83 é mostrado na Figura 4.34 a seguir.

Figura 4.34- cromatograma do íon m/z 83 (alquiciclohexanos) para amostra OL com 24 e 408 horas.



Fonte: O autor

O fragmento m/z 123, pertencente ao grupo dos biclanos ou sesquiterpanos, tiveram reduções de áreas cromatográficas acima de 50 % para todos os compostos identificados, exceto para o composto “g” identificado como 8β H-homodrimano que reduziu 34,83 % após 408 horas de envelhecimento acelerado. A Tabela 4.11 apresenta as reduções de áreas para todos os compostos identificados da série.

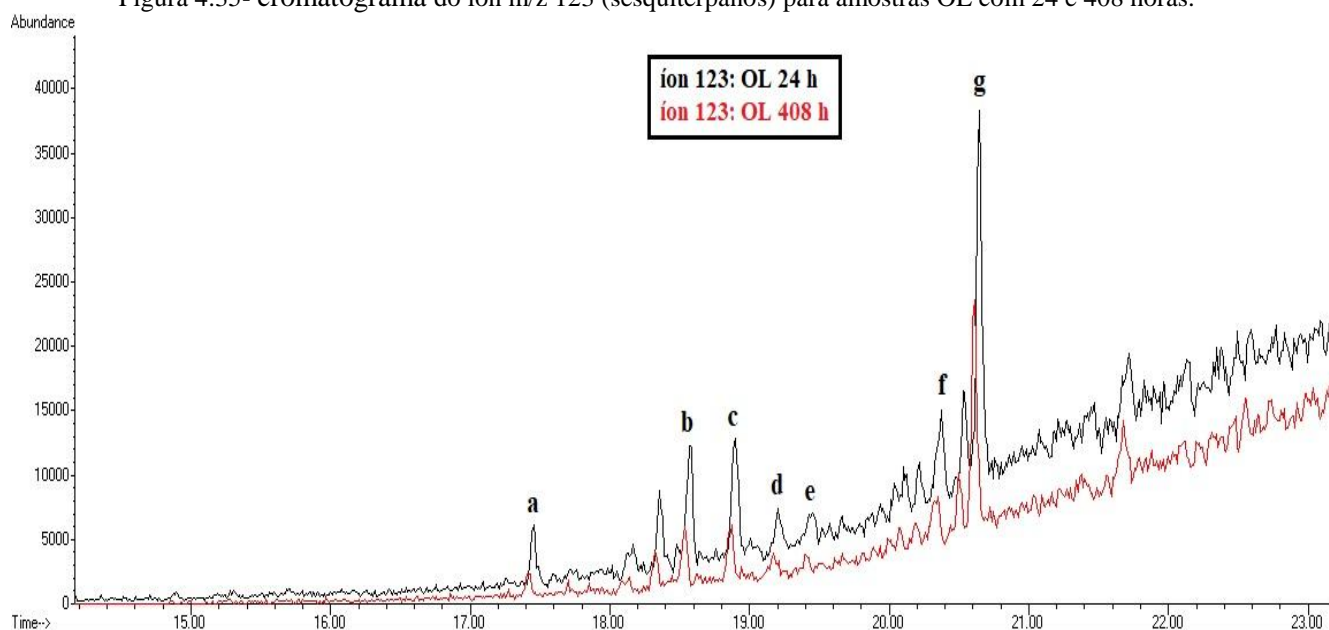
Tabela 4.11- Valores de área dos picos cromatográficos das amostras OL para m/z 123.

Tempo (horas)	Área (u.a)						
	a	b	c	d	e	f	g
24 h	307689	619842	620671	608385	590722	1096603	1598207
168 h (Mudança de cor)	189782	369377	423031	447172	355753	666232	1553741
REDUÇÃO PARCIAL (%)	38,20	40,40	31,84	26,50	39,77	39,24	2,78
264 h	180590	360570	406924	367582	198013	654864	1190950
REDUÇÃO PARCIAL (%)	41,30	41,82	35,40	39,58	66,48	40,28	25,48
312 h (Turvação do sistema)	147898	328108	362864	355767	197165	634590	1058546
REDUÇÃO PARCIAL (%)	51,93	47,06	41,54	41,52	66,62	42,13	33,77
408 h	105771	239595	272718	275379	195117	499411	1041477
REDUÇÃO TOTAL (%)	65,62	61,34	56,06	55,06	66,96	54,45	34,83

Fonte: O autor

O cromatograma do íon 123 é apresentado a seguir na Figura 4.35 mostrando os compostos no tempo de 24 horas e após 408 horas de envelhecimento térmico acelerado. Em 168 horas, momento da mudança de coloração do óleo, os compostos reduziram cerca de 40 %, exceto o composto “g” que reduziu apenas 2,78 %. Do ponto da mudança de coloração até o momento em que foi classificado como “ruim”, em 264 horas, os níveis de redução não se alteraram muito, sugerindo que tais compostos apresentam baixa influência na alteração da qualidade do óleo para tal amostra.

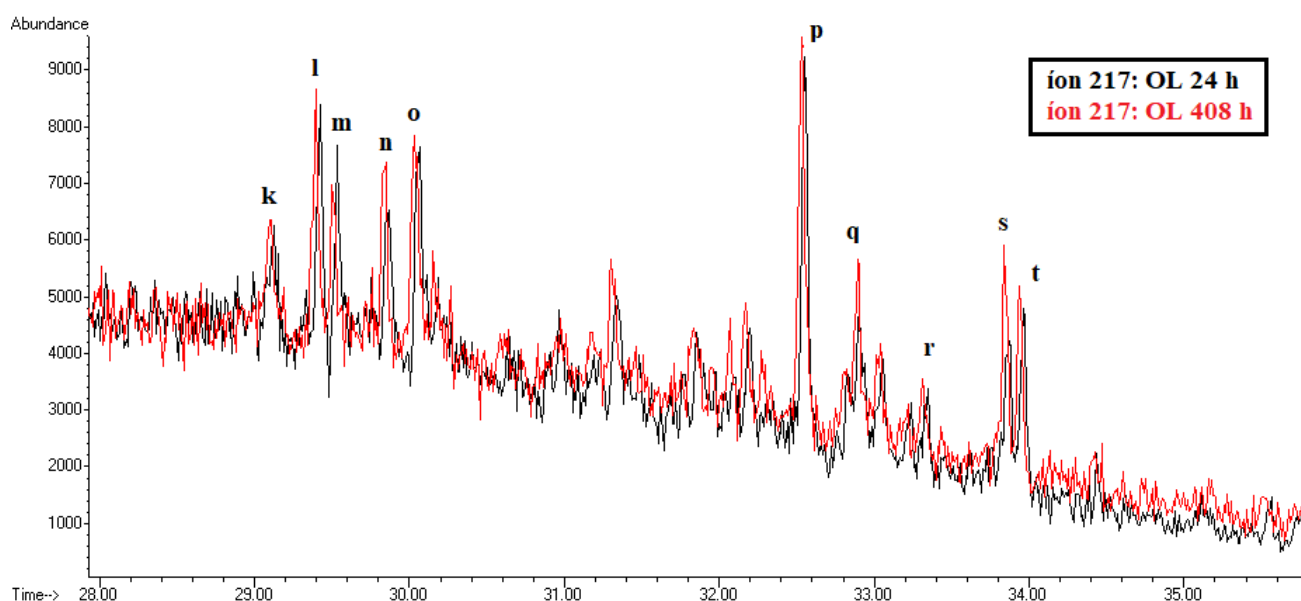
Figura 4.35- cromatograma do íon m/z 123 (sesquiterpanos) para amostras OL com 24 e 408 horas.



Fonte: O autor.

Para as classes dos isoalcanos (m/z 113) e os grupos dos biomarcadores: Terpanos (m/z 191) e Esteranos (m/z 217) não houve alteração significativa das áreas cromatográficas. Isto sugere que tais compostos são altamente estáveis termicamente e, portanto não são adequados para o monitoramento da qualidade do óleo. Os biomarcadores, além de estáveis, devem estar presentes em baixas concentrações, o que dificulta o monitoramento da qualidade do óleo por tais compostos. A Figura 4.36 mostra o cromatograma do íon m/z 127 em 24 e 408 horas.

Figura 4.36 – cromatograma íon m/z 217 (esteranos) para amostra OL com 24 e 408 horas.

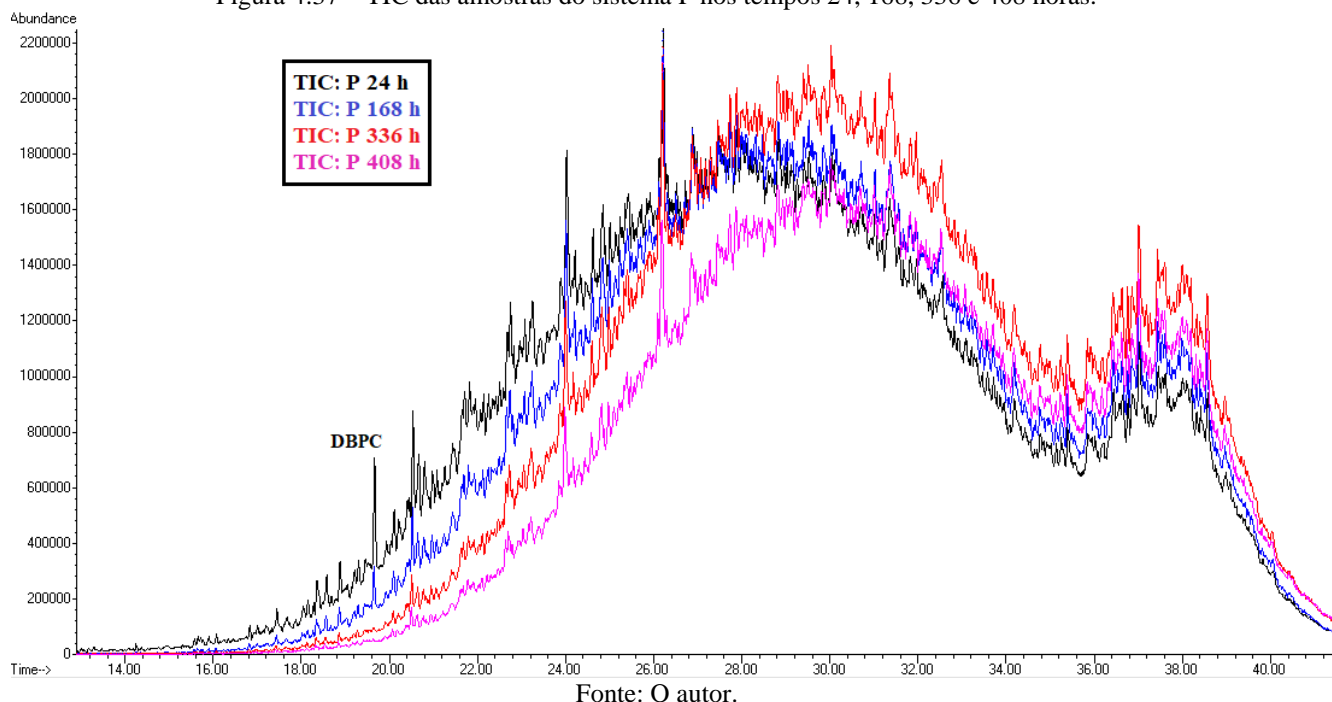


Fonte: O autor.

4.7.2 Sistema: Óleo + Papel (P)

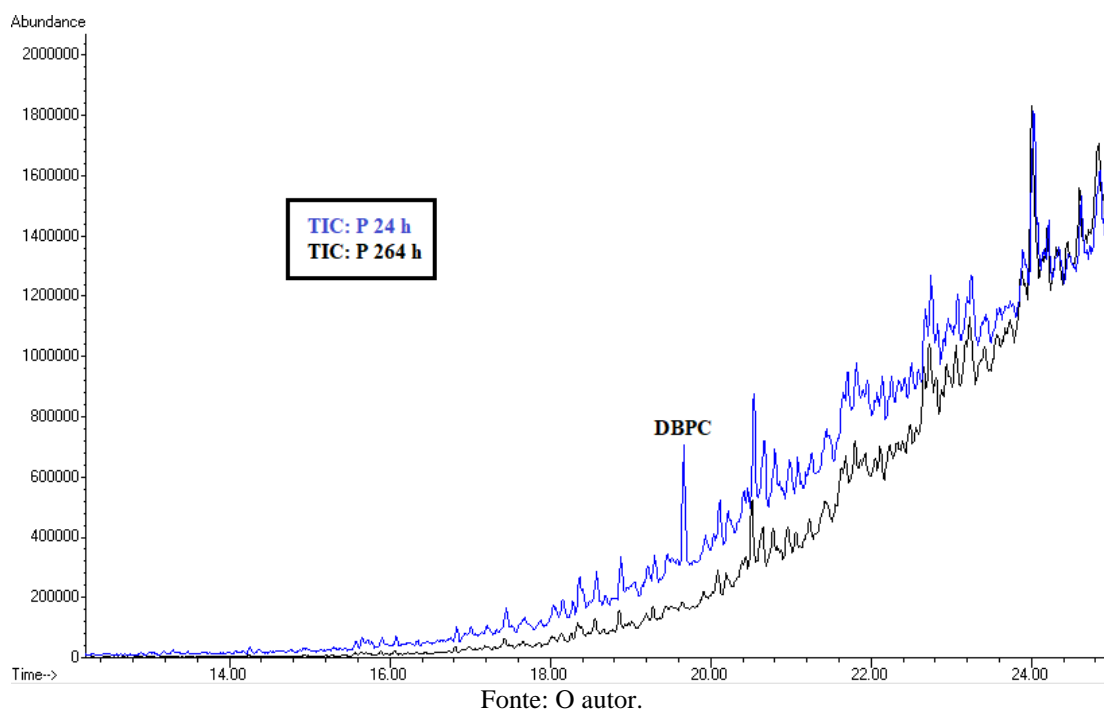
As amostras envelhecidas do sistema P (que continha somente óleo na presença do papel tipo Kraft) apresentaram um comportamento diferente dos demais sistemas durante o processo oxidativo. Nesse sistema, as amostras mudaram de coloração no tempo 264 horas, 11 dias, o processo de turvação das amostras se manteve no tempo entre 312 e 336 horas. Na Figura 4.37 é apresentado o TIC das amostras do sistema P nos tempos: 24, 168, 336 e 408 horas onde nota-se que com o passar do tempo o cromatograma vai diminuindo sua área total, conseqüentemente os picos vão reduzindo as intensidades.

Figura 4.37 – TIC das amostras do sistema P nos tempos 24, 168, 336 e 408 horas.



O inibidor DBPC é visto até o tempo de 240 horas, 10 dias, quando em 264 horas seu pico desaparece completamente. O cromatograma está em total acordo com os dados de DDP (seção 4.3), onde foi verificado que o sistema P mantinha-se até o tempo de 264 horas sem alterar muito os valores de DDP e TAN. A Figura a seguir mostra o pico referente ao DBPC em 19,66 minutos em 24 horas e sua total ausência em 264 horas.

Figura 4.37 – TIC Sistema P mostrando o DBPC em 24 horas e sua ausência em 264 horas.



Analisando o cromatograma do íon m/z 85, o sistema P mostrou-se mais efetivo na diminuição das áreas dos hidrocarbonetos identificados. Os compostos que tiveram suas áreas cromatográficas reduzidas foram de C_{10} a C_{19} , chegando a 50 % o valor mínimo de redução das intensidades dos picos após 408 horas. A Tabela 4.12 apresenta os compostos e suas reduções parcial e total até 408 horas de envelhecimento térmico acelerado.

Tabela 4.12 – Fragmento m/z 85 do sistema P e suas reduções Parcial e Total.

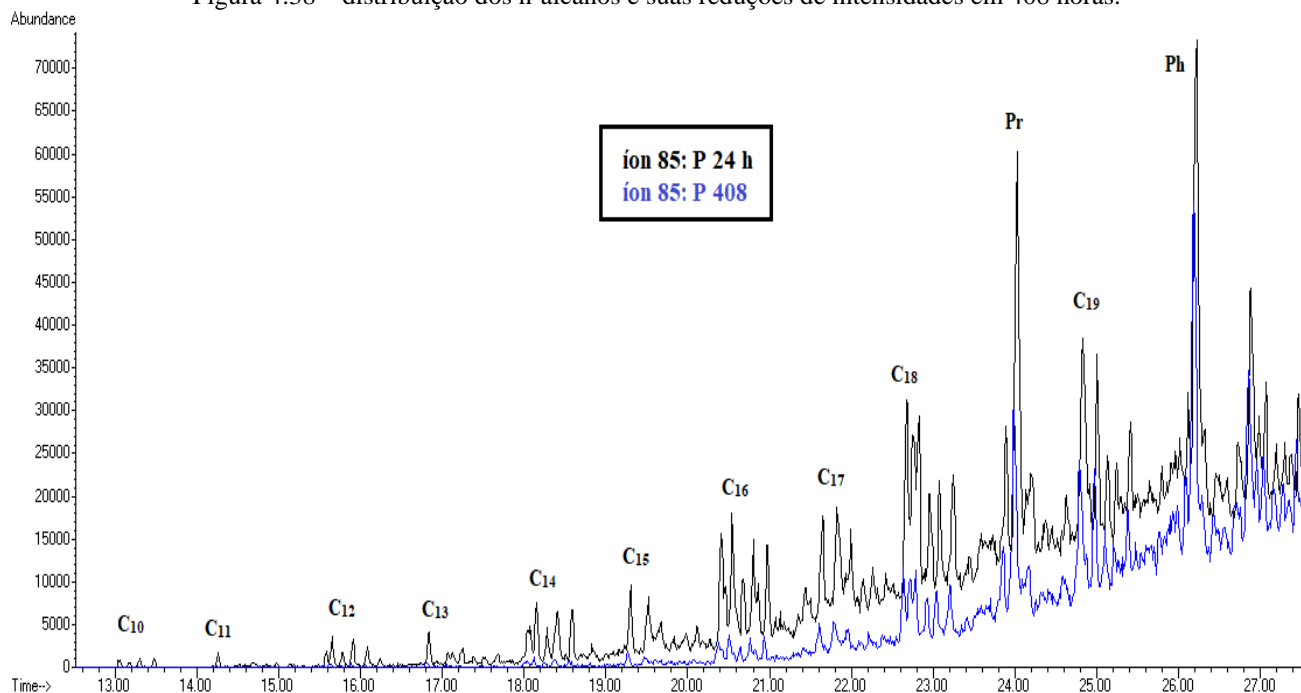
ÁREA (u.a)										
Tempo (horas)	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}
24 h	20193	40998	80678	129587	225058	330776	554297	913712	1170490	2532581
168 h	4013	9461	23645	55659	103230	196298	359812	627470	523498	2237620
264 h (mudança de cor)	4284	10058	24552	54705	102888	201555	360185	625489	526315	2230348
REDUÇÃO PARCIAL (%)	78,78	75,47	69,57	57,78	54,28	39,07	35,02	31,54	55,03	11,93
336 h (turvação do sistema)	2321	6885	13105	25997	37217	109888	186667	470446	500851	1942375
REDUÇÃO PARCIAL (%)	88,50	83,21	83,76	79,94	83,46	66,78	66,32	48,51	57,21	23,30
408 h	1185	2762	4637	12639	28581	60820	115299	269239	486671	1271686
REDUÇÃO TOTAL (%)	94,13	93,26	94,25	90,25	87,30	81,61	79,20	70,53	58,42	49,79

Fonte: O autor.

Em 264 horas o sistema mudou sua coloração de incolor para amarelo e os principais compostos que sofreram alterações nos valores de área cromatográfica foram C_{10} – C_{14} e C_{18} que tiveram reduções de mais de 50 % do valor da área inicial em 24 horas. Quando o óleo foi classificado em “ruim” em 336 horas, as reduções chegaram a 88,50 % e 83,21 % para C_{10} e C_{11} respectivamente. Após 408 horas, as reduções ultrapassaram os 50 % para todos os compostos identificados no grupo, exceto o C_{19} , e a redução máxima alcançada foi de 94,25 % para C_{12} . Para as amostras P, os n-alcenos sofreram reduções bem expressivas e podem ser úteis para contribuir na avaliação da qualidade do óleo.

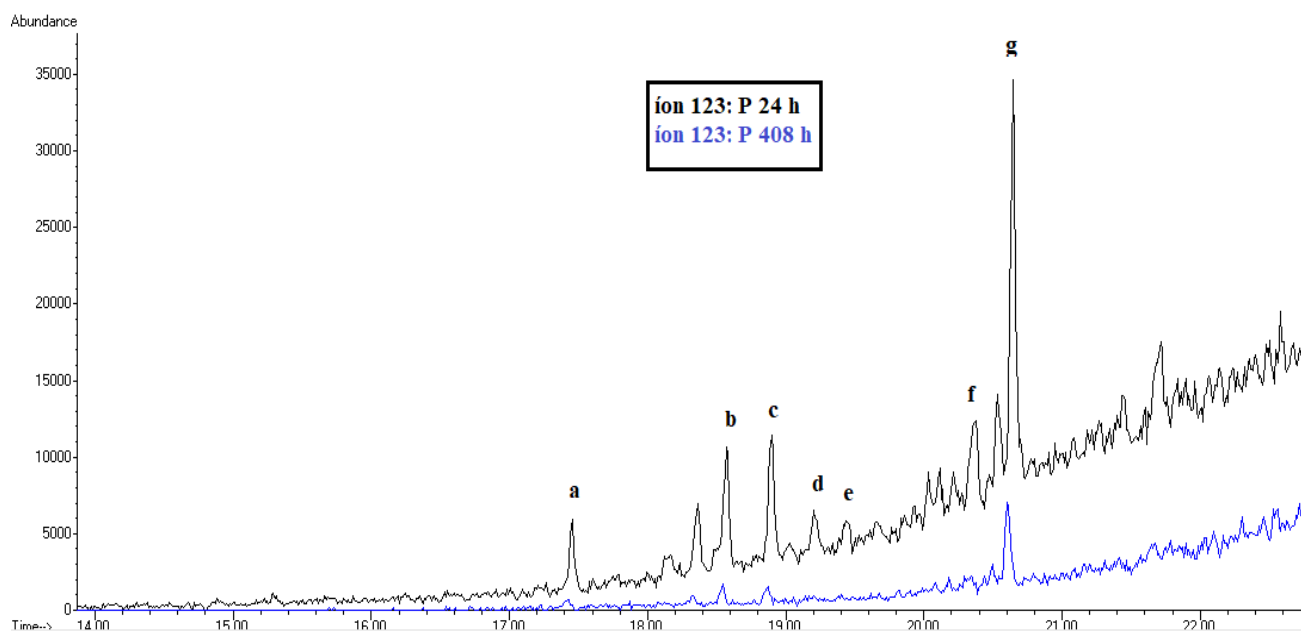
Na Figura 4.38 é destacado o cromatograma do íon m/z 85, referente a n-alcenos, e pode-se observar que no tempo 408 horas, os compostos identificados já apresentam uma redução bastante expressiva. Também nota-se que além dos n-alcenos, vê-se também uma redução dos compostos Pristano e Fitano.

Figura 4.38 – distribuição dos n-alcenos e suas reduções de intensidades em 408 horas.



Fonte: O autor.

O fragmento m/z 123, grupos dos sesquiterpanos, foi o grupo mais expressivo de diminuição das áreas cromatográficas. Todos os compostos foram quase que totalmente degradados, exceto os compostos “b”, “c” e “g”, porém tiveram reduções de mais de 75 %. A Figura 4.39 apresenta a comparação dos cromatogramas nos tempos 24 e 408 horas de processo oxidativo acelerado para o sistema P.

Figura 4.39 – cromatograma do íon m/z 123 (sesquiterpanos) para o sistema P nos tempo 24 e 408 horas.

Fonte: O autor.

A Tabela 4.13 mostra em detalhes os compostos do grupo m/z 123 e suas reduções parcial e total para o sistema P. No momento em que a amostra teve alteração da coloração, de incolor para amarelo, os níveis dos compostos reduziram para valores acima de 50 % para os compostos “a”, “b”, “c” e “d”. Em 336 horas, houve a turvação do sistema e os níveis dos compostos aumentam mais e os compostos “d” e “e” são totalmente degradados ou seus sinais passam a não serem detectados pelo limite do método analítico. Ao final de 408 horas os compostos “a”, “d”, “e” e “f” tiveram seus sinais ausentes no cromatograma. Isso sugere que para o sistema contendo papel Kraft, os sesquiterpanos desempenharam uma influência significativa nas alterações sofridas pela amostra ao longo do processo de envelhecimento térmico acelerado.

Tabela 4.13 - Fragmentos m/z 123 do sistema P e suas reduções Parcial e Total.

Tempo (horas)	ÁREA (u.a)						
	a	b	c	d	e	f	g
24 h	222985	508907	461838	444906	238214	749574	1451518
168 h	103306	287125	350517	290317	129974	468020	977099
264 h (Mudança de cor)	70157	206767	201068	179878	127369	465659	902754
REDUÇÃO PARCIAL (%)	68,54	59,37	56,47	59,57	46,53	37,88	37,81
336 h (Turvação do sistema)	48493	119121	126230	-	-	269987	503275
REDUÇÃO PARCIAL (%)	78,25	76,59	72,67	100,00*	100,00*	63,98	65,32
408 h	-	56109	57581	-	-	-	328860
REDUÇÃO TOTAL (%)	100,00*	88,97	87,53	100,00*	100,00*	100,00*	77,34

Fonte: O autor

(*) sinal pode não ter sido mais detectado pelo limite do método analítico.

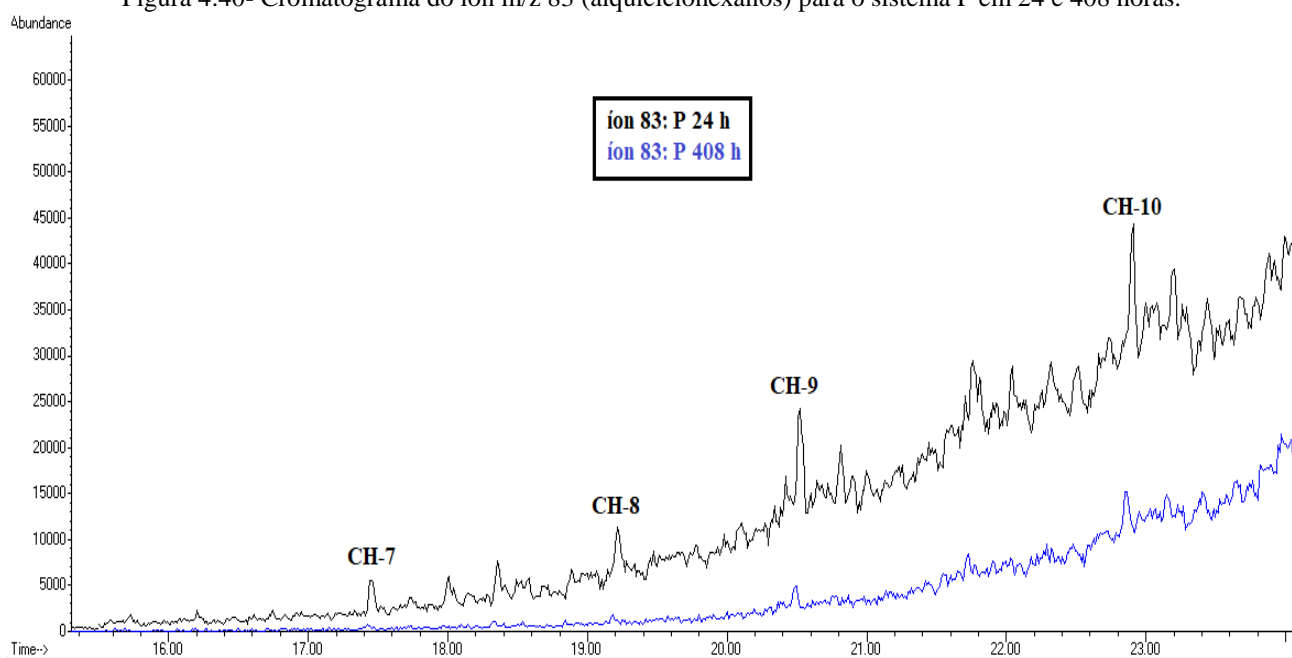
Os alquiciclohexanos, m/z 83, também foram monitorados para o sistema P e foi verificado que os compostos CH-7 – CH-10 tiveram suas intensidades reduzidas ao longo do tempo. Os compostos de baixo peso molecular foram os que apresentaram as maiores reduções sendo o CH-8 o de maior valor observado, 93,11 %, seguido do CH-7 que reduziu cerca de 85,20 %. A Tabela 4.14 apresenta os valores observados para as reduções das áreas cromatográficas. Após 264 horas, momento da mudança de coloração da amostra, os compostos apresentaram uma redução de 72,43 % e 69,07 % para CH-8 e CH-7 respectivamente. A Figura 4.40 apresenta o cromatograma do íon m/z 83 para o sistema P em 24 horas e 408 horas de envelhecimento acelerado.

Tabela 4.14 - Fragmento m/z 83 do sistema P e suas reduções Parcial e Total.

Tempo (horas)	ÁREA (u.a)			
	CH-7	CH-8	CH-9	CH-10
24 h	217931	911641	1076372	3109437
168 h	115729	249840	674375	2950431
264 h (Mudança de cor)	67404	251293	650552	2587230
REDUÇÃO PARCIAL (%)	69,07	72,43	39,56	16,79
336 h (Turvação do sistema)	52538	180209	384378	1127565
REDUÇÃO PARCIAL (%)	75,90	80,23	64,29	63,74
408 h	32250	62778	250003	849781
REDUÇÃO TOTAL (%)	85,20	93,11	76,78	72,67

Fonte: O autor

Figura 4.40- Cromatograma do íon m/z 83 (alquiciclohexanos) para o sistema P em 24 e 408 horas.



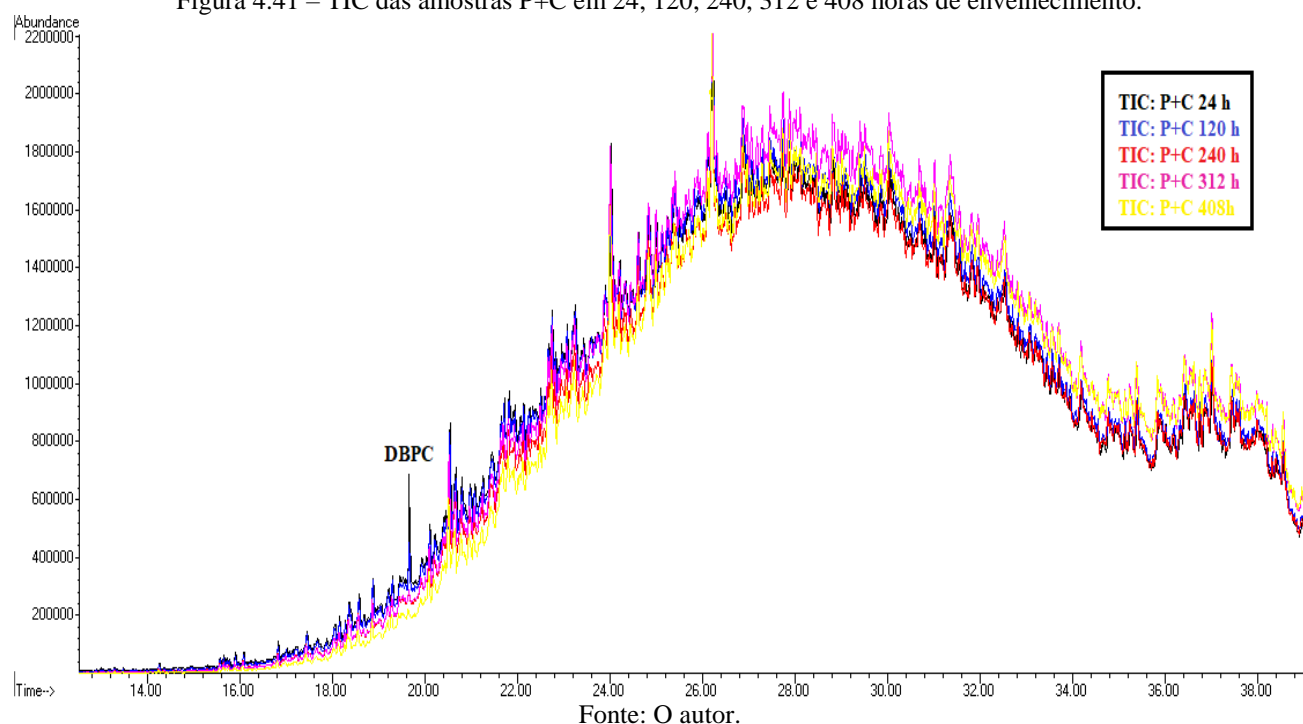
Fonte: O autor.

Assim como para o sistema OL, os biomarcadores terpanos e esteranos (m/z 191 e 217 respectivamente) não tiveram suas intensidades reduzidas, portanto não são considerados bons indicativos para inferir sobre a qualidade do óleo.

4.7.3 Sistema: Óleo + Papel + Cobre (P+C)

O conjunto de amostras que continham óleo na presença de papel Kraft e cobre eletrolítico foi estudado no intuito de simular o interior de um transformador. O TIC das amostras P+C foi obtido nos tempos 24, 120, 240, 312 e 408 horas de envelhecimento térmico acelerado. Nas amostras que continham a presença de cobre, houve a mudança de coloração de incolor para amarelo em 120 horas, enquanto que para o sistema OL e P foram 168 e 264 horas respectivamente. Isso sugere que a presença de cobre age como catalisador das reações de oxidação conforme já discutido anteriormente nas seção 4.3. A presença do cobre nos sistemas também contribuiu para uma coloração mais escura após o tempo total do processo oxidativo.

Figura 4.41 – TIC das amostras P+C em 24, 120, 240, 312 e 408 horas de envelhecimento.



O pico referente ao inibidor DBPC após 120 horas já se encontra bastante reduzido e no tempo 168 horas, já é inexistente. Analisando o íon m/z 85 (Figura 4.42) para as amostras P+C foi observado que os alcanos de baixo peso molecular, C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} e C_{14} foram os que mais sofreram desgaste com o processo oxidativo, sendo o C_{14} o de menor redução de área cromatográfica após 408 horas. Após 240 horas, a amostra conforme dados espectroscópicos de DDP e índice de acidez, é classificado como “ruim” e seus alcanos C_{10} - C_{11} já se encontram com redução acima de 50 %. Isso sugere que os esses alcanos podem ser bons indicadores da qualidade do óleo. A Tabela 4.15 apresenta os valores de área cromatográfica observados para os n-alcanos das amostras P+C.

Figura 4.42 – cromatograma do íon m/z 85 (n-alcenos) em 24 e 408 horas da amostra P+C.

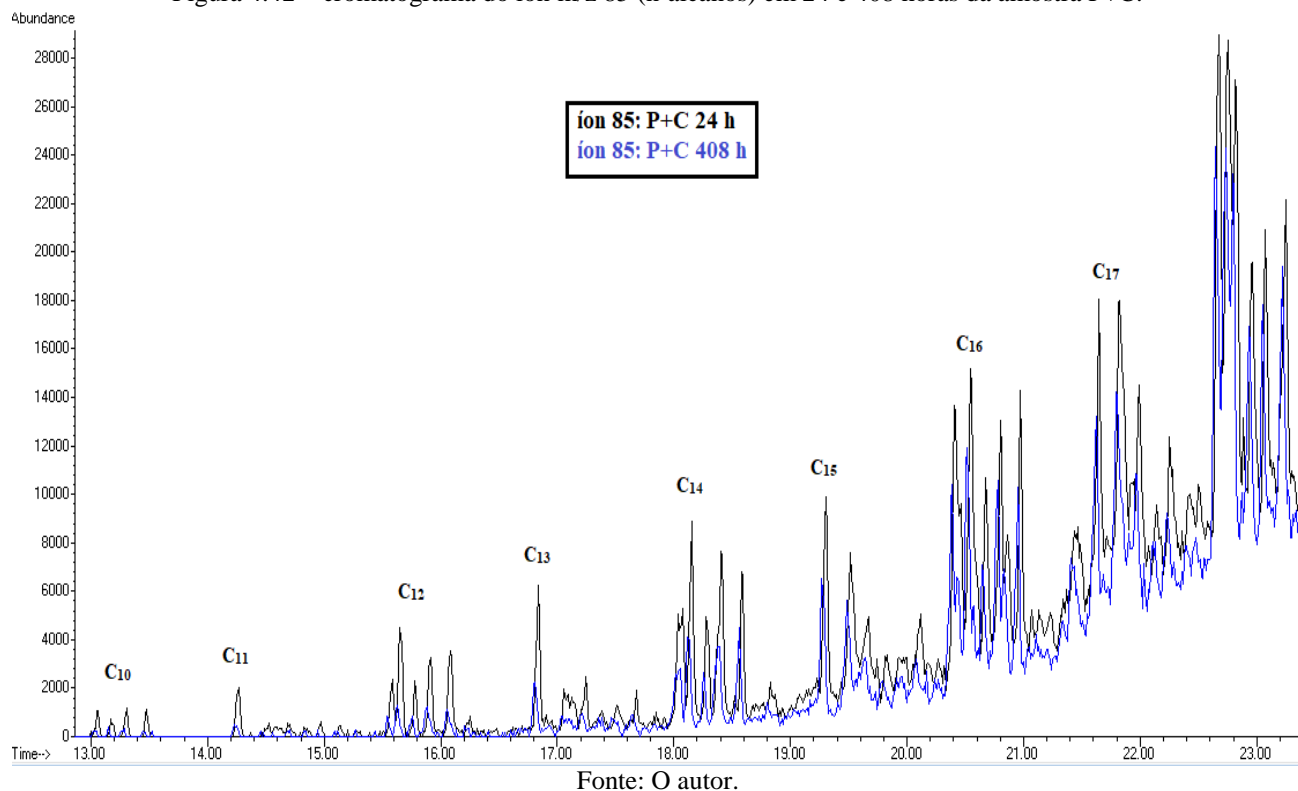


Tabela 4.15 - Fragmento m/z 85 do sistema P+C e suas reduções Parcial e Total.

Tempo (horas)	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄
24 h	22240	47827	88781	154022	223103
120 h (mudança de cor)	16103	37943	78038	137691	208247
REDUÇÃO PARCIAL (%)	27,59	20,66	12,10	10,60	6,66
240 h	10936	21940	55836	100139	177204
REDUÇÃO PARCIAL (%)	50,83	54,13	37,12	34,98	20,57
312 h (turvação do sistema)	8392	21534	51143	99041	172303
REDUÇÃO PARCIAL (%)	62,27	54,97	42,39	35,70	22,77
408 h	5216	13785	33847	64696	123453
REDUÇÃO TOTAL (%)	76,55	71,18	61,87	58,00	44,66

Fonte: O autor.

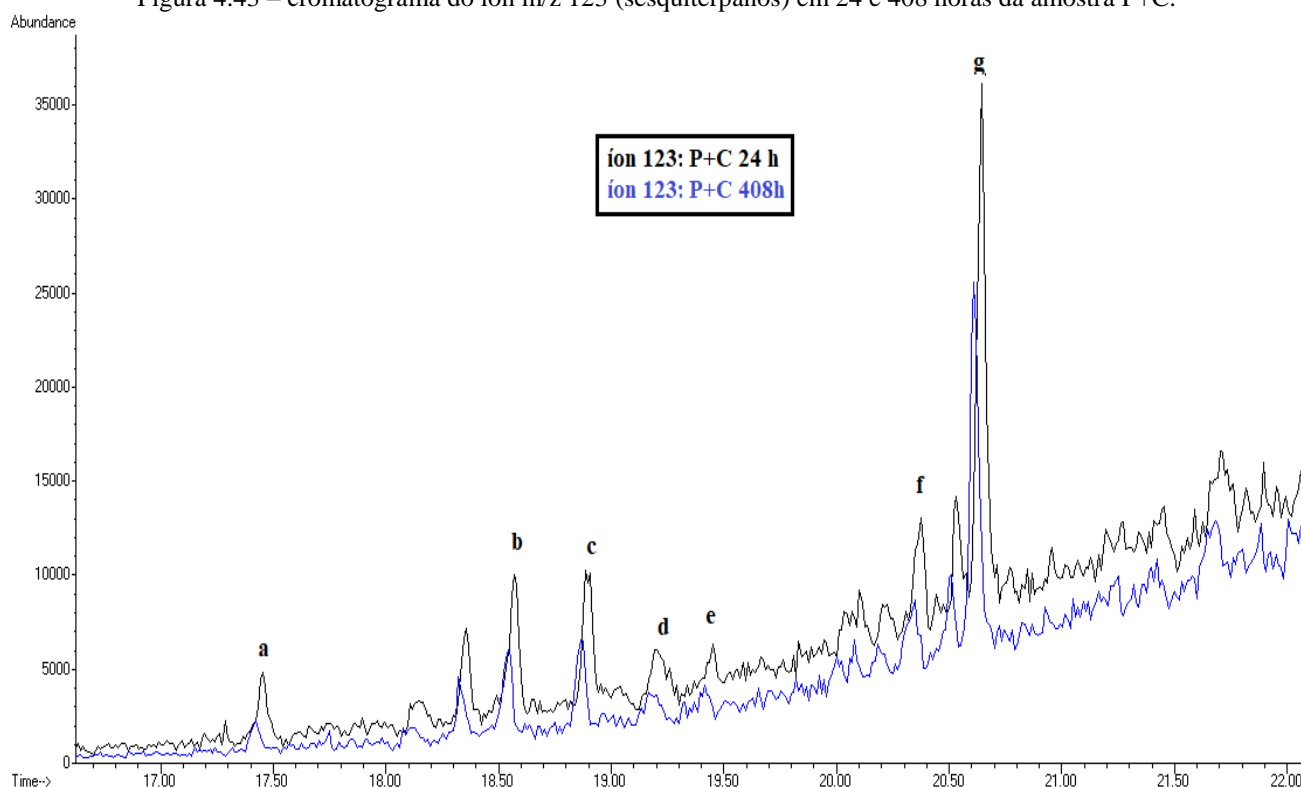
Em 120 horas, momento da mudança de coloração de incolor para amarelo, o C₁₀ teve uma redução de aproximadamente 28 %. Após o inibidor não mais ser detectado, as reduções sofreram um aumento chegando a 50,83 % para o C₁₀ após 240 horas, momento este em que os dados de DDP e índice de acidez o classificaram como “ruim”. Em 312 horas iniciou-se a turvação do sistema e a partir de 336 horas, a amostra atinge os valores máximos observados de índice de acidez e valores de

DDP que o classificam como “muito ruim” tendo uma coloração mais escura do que os outros sistemas estudados.

Para o fragmento m/z 83 os valores encontrados de redução de área cromatográfica foram próximos do sistema OL. Os biomarcadores (m/z 191 e m/z 217, terpanos e esteranos, respectivamente) não se mostraram úteis para a inferência do estado qualitativo do óleo, visto que não houve reduções nas áreas cromatográficas dos compostos identificados para o óleo novo.

O fragmento m/z 123, biclanos ou sesquiterpanos, tiveram reduções cromatográficas alcançando valor máximo de 63,84 % para o composto “a”. A Figura 4.43 mostra o cromatograma no intervalo compreendido dos biclanos identificados e sua comparação entre 24 e 408 horas de envelhecimento acelerado. Os valores das áreas cromatográficas e suas reduções parcial e total se encontram dispostos na Tabela 4.16 a seguir.

Figura 4.43 – cromatograma do íon m/z 123 (sesquiterpanos) em 24 e 408 horas da amostra P+C.



Fonte: O autor.

Tabela 4.16 - Fragmento m/z 123 do sistema P+C e suas reduções Parcial e Total.

Tempo (horas)	ÁREA (u.a)						
	a	b	c	d	e	f	g
24 h	290539	542102	557279	514034	417344	784190	1466649
120 h (mudança de cor)	219658	527703	457686	500567	391973	763671	1442285
REDUÇÃO PARCIAL (%)	24,40	2,65	17,87	3,18	6,08	2,62	1,66
240 h	141100	460410	417489	300747	361276	625394	1211552
REDUÇÃO PARCIAL (%)	51,44	15,07	25,08	41,49	13,44	20,25	17,39
312 h (turvação do sistema)	130893	334891	400169	299383	355843	612894	1189382
REDUÇÃO PARCIAL (%)	54,95	38,22	28,19	41,75	14,73	21,84	18,90
408 h	105045	321876	320550	274476	219573	579616	1118656
REDUÇÃO TOTAL (%)	63,84	40,62	42,48	46,60	47,39	26,08	23,73

Fonte: O autor

Quando a amostra P+C é classificada como “ruim”, em 240 horas, conforme seção 4.4, os níveis de “a” são reduzidos em 51 % e o composto “e” em de 41 %. No momento da turvação do sistema, em 312 horas, os valores observados não aumentaram muito.

Diante dos dados dos sistemas de amostras estudados é sugerido que a técnica de cromatografia a gás foi útil para verificar os diferentes grupos de hidrocarbonetos na amostra do óleo mineral isolante novo e envelhecido termicamente. Os n-alcenos C₁₀, C₁₁, C₁₂ e C₁₃ mostraram ser bons indicadores de qualidade do óleo, pois suas reduções foram acompanhadas de alterações significativas na aparência do óleo em termos de cor, principalmente. Os grupos dos hidrocarbonetos, alquilciclehexanos e Biciclanos, tiveram reduções médias em torno de 50 %, exceto para o sistema P que alcançou valores maiores, contudo esses valores médios mais baixos que os n-alcenos sugerem uma menor concentração desses compostos nas amostras. Os biomarcadores, terpanos e esteranos não se mostraram bons indicadores de qualidade do óleo, visto que não houve alteração alguma desses compostos pelo método cromatográfico estudado, isso se deve também pelo fato de estarem presentes em baixíssimas concentrações nesse tipo de amostra. Os valores de DDP e índice de acidez são resultados da presença de compostos polares que são formados durante o processo oxidativo, cadeias carbônicas de hidrocarbonetos são rompidas e com isso são formados compostos polares como aldeídos, compostos insaturados, ésteres entre outros. O método cromatográfico se mostrou aplicável para análise qualitativa, no caso deste trabalho, no estudo dos hidrocarbonetos presentes nas amostras durante o envelhecimento térmico.

5. CONCLUSÕES

Com a investigação do OMI através de técnicas espectroscópicas, como espectroscopia de absorção na região do UV/Vis, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e através da técnica de cromatografia a gás com acoplamento ao espectrômetro de massas, pode-se obter o perfil químico do óleo mineral isolante NYNAS 4000A.

A metodologia utilizada para traçar o perfil das amostras de OMI novo por cromatografia a gás foi ajustada e otimizada e mostrou-se eficaz para reconhecer padrões de compostos no óleo mineral para realização de análise *fingerprinting* do OMI. Através de um planejamento experimental foi possível estudar os parâmetros de injeção cromatográfica e investigar as variações em termos de melhor detectabilidade. Os grupos de hidrocarbonetos principais na amostra e seus biomarcadores foram analisados e puderam ser identificados em termos de tempo de retenção e cromatogramas com comparação com dados publicados.

Foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado do óleo novo que duraram 17 dias, numa temperatura fixada em 130°C, e foi verificado que a cada 24 horas de aquecimento, eram correspondentes a dois anos de trabalho em campo numa temperatura média de trabalho de 60°C.

Os produtos de degradação do OMI são mais influenciados com a presença do cobre e papel juntos do que quando em sistemas separados. Os produtos de degradação observados por análise do espectro de absorção na região do infravermelho foram à formação de aldeídos, cetonas, peróxidos e compostos insaturados. Foi verificado também que a celulose tem capacidade de absorver compostos oxidados de baixo peso molecular e com isso mostra-se menos sensível a degradação térmica, porém quando observados os hidrocarbonetos presentes nas amostras do sistema P, nota-se uma maior taxa de redução, de mais de 90 % para os compostos C₁₀ a C₁₃, de áreas cromatográficas.

O sistema P+C permitiu a degradação mais acentuada das amostras, com escurecimento mais evidente com formação de borra, que podem ser detectadas pelas análises espectroscópicas UV/Vis, através da área relacionada à curva de absorbância, ensaios de índice de acidez e espectroscopia na região do infravermelho. Foi mostrada neste trabalho a relação direta entre as curvas de absorbância (valores de DDP) e valores de índice de acidez do OMI.

Através da cromatografia a gás, foi possível verificar os perfis das amostras de óleo isolante novo e envelhecidas termicamente, verificando que os hidrocarbonetos, principalmente os n-alcenos C₁₀, C₁₁, C₁₂ e C₁₃ podem ser bons indicadores da qualidade do óleo. Os grupos seguintes analisados, alquilciclohexanos e biciclanos não foram tão evidentes quanto os n-alcenos. Os biomarcadores (terpanos e esteranos) não se mostraram serem úteis nesse tipo de amostra como indicadores da

qualidade do óleo, visto que não sofreram alteração alguma durante o processo de envelhecimento térmico acelerado.

As técnicas espectroscópicas juntamente com as análises cromatográficas, para verificar o nível de n-alcenos, pode ser uma boa alternativa, frente aos métodos padrões, para inferir sobre o nível de qualidade do OMI. Visto que a maioria das análises feitas hoje em dia medem parâmetros físicos e químicos e, para isso depende de uma quantidade maior de amostra e de solventes, o que leva a análises mais dispendiosas e demoradas e com uma quantidade maior de resíduo. Essas técnicas espectroscópicas e cromatográficas além de rápidas na aquisição de dados, elas contribuem com um consumo reduzido de solvente, tornando-se assim mais ambientalmente favoráveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 14248**: Determinação do índice de neutralização - Método do indicador ASTM, Brasil, 1998.

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR, 10710**: Determinação do teor de água ASTM, Brasil, 1988.

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR IEC, 60156**: Determinação da rigidez dielétrica ASTM, Brasil, 2004.

ABNT, **Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 6234**: Determinação da tensão interfacial de óleo água, ASTM, Brasil, 2005.

AGUIAR, E.R. Análise de Resposta em Frequência Aplicada em Transformadores de Potência. Dissertação (mestrado) - **Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG**. 2007.

ALLAN, D. J. Power transformers the second century. **Power Engineering Journal**. v.5, p.5-14, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2140: Standard Practice for Calculating Carbon-Type Composition of Insulating Oils of Petroleum Origin**. 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6181-03, Standard Test Method for Measurement of Turbidity in Mineral Insulating Oil of Petroleum Origin**. 2003.

ASTM D6802-02(2010). Test Method for Determination of the Relative Content Of Dissolved Decay Products in Mineral Insulating Oils by Spectrophotometry. **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2010.

BORGES, G. B. C. Avaliação do emprego da espectroscopia no infravermelho próximo (nir) na determinação de gases gerados pela decomposição de óleos minerais em equipamentos elétricos. 2013. p.174, Tese (Doutorado)- **Universidade Federal de Itajubá**.

CABRAL, E. C. Utilização de técnica de *fingerprinting* por espectrometria de massas para a análise de extratos de produtos naturais. 2010. 144p. Tese (Doutorado) - **Instituto de Química da Universidade de São Paulo**. Departamento de Química Fundamental.

CHEN, Y., et al. Quality control and original discrimination of *Ganoderma lucidum* based on high-performance liquid chromatographic fingerprints and combined chemometrics methods. **Analytica Chimica Acta** v. 623, p.146 - 156, 2008.

CHOU, G., et al. Quantitative and Fingerprint Analyses of Chinese Sweet Tea Plant (*Rubus suavissimus* S. Lee). **Journal of Agricultural and Food Chemistry** v.57, p.1076-1083, 2009.

CHRISTENSEN, J. H., et al. Chromatographic preprocessing of GC-MS data for analysis of complex chemical mixtures. **Journal of Chromatography A**. v.1062, p.113-123, 2005.

CLARK, F. M. Insulating materials for design and engineering practice. s. ed. **New York, John Wiley and Sons**, v.1. p.131 -209, 1962.

COATES J. P., SETTI, L. C. Infrared Spectroscopic Methods for the Study of Lubricant Oxidation Products. **ASLE Transactions**. v.29, n.3, p.394-401, 1986.

COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA, COPEL. Disponível em: < <http://www.copel.com>>. Acessado em: 15 Dezembro de 2017.

EGLINTON, G. et al. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. **Science**, v.145, p.263–264, 1964.

FINGAS, M. (Ed.). **Handbook of oil spill science and technology**. John Wiley & Sons, p.98, 2014.

FOFANA, I. et al. Assessing Insulating Oil Degradation by Means of Turbidity and UV/Vis Spectrophotometry Measurements. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 22, n.5; 2015.

GEORGIEV, A.; KARAMANCHEVA, I.; TOPALOVA, L. Determination of oxidation products in transformer oils using FTIR spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**. v.872, n.1, p.18-23, 2008.

GOCKENBACH E.; BORSI, H. Condition monitoring and diagnosis of power transformers. **International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis**, Beijing, p. 894-897, 2008.

GRAY, I. A. R. A guide to transformer oil analysis. **Transformer Chemistry Service, 1992**. [online] disponível em: <http://www.satcs.co.za/html/papers.html>.

HU, Y., et al. GC-MS combined with chemometric techniques for the quality control and original discrimination of *Curcuma longae rhizome*: Analysis of essential oil. **Journal of Separation Science** v.37, p.404-411, 2014.

ITO, T.; MORISHIMA, Y. Corrosion control by antioxidant DBPC in insulating oil. **Transactions on Electrical and Electronic Engineering**, v.4, n.3, p.422–424, 2009.

JUNG, Y., et al. Discrimination of the Geographical origin of beef by ¹H NMR-Based Metabolomics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V.58, p.10458-10466, 2010.

KAPLAN, I. R., et al. Fingerprinting of High Boiling Hydrocarbon Fuels, Asphalts and Lubricants. **Environmental Forensics**. v.2, p. 231-248, 2001.

KAPLAN, I. R., et al. Chemical Characterization of Transformer Mineral-Insulating Oils. **Environmental Forensics**. v.11, p. 117-145, 2010.

KITSON, F. G.; LARSEN, B. S., MCEWEN, C. N. Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide. **Academic Press**, 1996.

LIPSHTEIN, R. A.; SHAKHNOVICH, M.I. Transformer oil. **2. ed. Jerusalem, Israel**, p.275, 1970.

LUNDGAARD, L. E.; HANSEN, W.; INGEBRIGTSEN, S. Aging of Kraft Paper by Acid Catalyzes Hydrolysis. **IEEE International Conference on Dielectric Liquids**. 2005.

LUNDGAARD, L. E.; HANSEN, W.; INGEBRIGTSEN, S. Aging of Mineral Oil Impregnated Cellulose by Acid Catalysis. **IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation**, v. 15, n. 2, p. 540-546, 2008.

MARTINS, M. A. G. Falhas catastróficas em transformadores provocadas pelo sulfureto de cobre. Causas e soluções. **Ciência e Tecnologia dos Materiais**, v.20, n.3-4, p. 8-14, 2008.

MESHKATODDINI, M.R. Aging study and lifetime estimation of transformer mineral oil. **American journal of engineering and applied sciences**, v.1, n.4, p.384-388, 2008.

MILDEMBERGER, L. Avaliação do desempenho de indicadores de degradação de sistemas isolantes papel/óleo usados em transformadores de potência Curitiba. 2014. 99p. Dissertação (Mestrado) – **Universidade Federal do Paraná**, Curitiba.

MIZUNO, K., et al. Elucidation of formation mechanism of by-products of copper sulfide deposition on insulating paper in oil-immersed transformer. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 21, n. 3, p. 1376-1383, 2014.

MONTSINGER, V.M. Loading Transformers By Temperature. **Transactions of the American Institute of Electrical Engineers**. v.49, p. 776-790, 1930.

MYERS, S.D.; KELLY, J.J.; PARRISH, R. H. A guide to transformer maintenance. **Transformer Maintenance Institute**, Akron, Ohio, p. 821-829, 1981.

NETO, C. R. R., et al. Thermo-Oxidative Stability of Mineral Naphthenic Insulating Oils: Combined Effect of Antioxidants and Metal Passivator, **Industrial & Engineering Chemistry Research** v.43 n.23, p.7428-7434, 2004.

OMIDO, A.R. Monitoramento da degradação térmica de óleo mineral isolante de transformador utilizando espectroscopia de absorção e fluorescência UV/Vis. 2014. 165p. Tese (Doutorado) – **Universidade Estadual Paulista**, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira.

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C.; MOLDOWAN, J. M. The Biomarker Guide (2nd ed.). **Cambridge University Press**. Cambridge, 2005.

SHROFF D. H.; STANNET, A.W. A Review of Paper Aging in Power Transformers. **IEEE Proceedings C- Generation, Transmission and Distribution**, v.132, n.6, p. 312-319, 1985.

SIGMA TRANSFORMADORES – Disponível em: <<http://www.sigmatransformadores.com.br/o-transformador/>> acesso em: 28 Dezembro 2016.

SILVA, C. R., et al. Caracterização físico-química e dielétrica de óleos biodegradáveis para transformadores elétricos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.16, n.02, p.229-234, 2012.

SUTAN CHAIRUL I., et al. Kraft paper insulation's life assessment and effects of oxygen and moisture to paper insulation's deterioration rate. **IEEE International Conference on Power and Energy (PECon)**, Kota Kinabalu, p. 728-731, 2012.

SZULEIJKO, J.E., SOLOUKI, T. Potential Analytical Application of Interfacing a GC to an FT-ICR MS: Fingerprinting Complex Sample Matrixes. **Analytical Chemistry**. v.74, p.3434-3442, 2002.

TOYAMA, S. et al. Influence of Inhibitor and Oil Components on Copper Sulfide Deposition on Kraft Paper in Oil-immersed Insulation. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v.18, n.6, p. 1877-1885, 2011.

TRIVEDI M. K., et al. Physicochemical and Spectroscopic Characterization of Biofield Treated Butylated Hydroxytoluene. **Journal of Food and Industrial Microbiology** v.1, p.101, 2015.

UNIVERSITY OF BRISTOL. Disponível em: <<http://www.bris.ac.uk/nerclmsf/techniques/gcms.html>>. Acesso em: 28 de janeiro 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/secom/2015/01/29/metodo-alternativo-analisa-gordura-trans-de-forma-mais-rapida-e-economica/>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2017.

WADA J., et al. Influence of Trace Components Contained in Transformer Insulating Oil on Various Characteristics over Time. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v.20, n.04 p.1388-1394, 2013.

WADA J., et al. Method to evaluate the degradation condition of transformer insulating oil - experimental study on the hydrophilic and dissociative properties of degradation products. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 21, n. 2, p. 873-881, 2014.

WANG, Z.; FINGAS, M.F. Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v.47, p.423-452, 2003.

WANG Z., et al. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. **Environmental Forensics**. v.7:2, p.105-146,2006.

WANG, Z., et al. Chapter 4- Petroleum biomarker fingerprinting for oil spill characterization and source identification. **Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics (Second Edition)**, Academic Press, Boston, Pages 131-254, 2016.

WILLIAMS, B. J., et al. Amino acid profiling in plant cell cultures: An inter-laboratory comparison of CE-MS and GC-MS. **Electrophoresis**, v.28, p.1371-1379, 2007.

ZHANG C. H.; MACALPINE J.M.K. Furfural Concentration in Transformer Oil as an Indicator of Paper Ageing, Part 1: A Review. **IEEE PES Power Systems Conference and Exposition, Atlanta, GA**, p.1088-1091, 2006.

ZYLKA P.; MAZUREK, B.; Rapid Dissolved gas analysis by means of electrochemical gas sensors. **14th International Conference on Dielectric Liquids**, July 7-12, IEEE Computer Society, USA, p.325-328, 2002.