

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA ELÉTRICA**

***AVALIAÇÃO DO EMPREGO DA ESPECTROSCOPIA NO  
INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) NA DETERMINAÇÃO  
DE GASES GERADOS PELA DECOMPOSIÇÃO DE ÓLEOS  
MINERAIS EM EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS.***

**GILZE BELÉM CHAVES BORGES**

**Itajubá  
2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**Gilze Belém Chaves Borges**

***Avaliação do emprego da Espectroscopia no  
Infravermelho Próximo (NIR) na determinação de gases  
gerados pela decomposição de óleos minerais em  
equipamentos elétricos.***

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica como parte dos requisitos para obtenção do Título de ***Doutor em Ciências em Engenharia Elétrica.***

**Área de Concentração:** Automação e Sistemas Elétricos Industriais

***Prof. Dr. Edson da Costa Bortoni (Orientador)***

***Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder (Co-Orientador)***

**Abril de 2013  
Itajubá**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –  
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB\_6/1700

B732a

Borges, Gilze Belém Chaves

Avaliação do emprego da Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) na determinação de gases gerados pela decomposição de óleos minerais em equipamentos elétricos / Gilze Belém Chaves Borges. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2013.

154 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Edson da Costa Bortoni.

Coorientador: Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Óleo mineral isolante. 2. Espectroscopia NIR. 3. Equipamentos elétricos. I. Bortoni, Edson da Costa, orient. II. Rohwedder, Jarbas José Rodrigues, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. III. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

**Gilze Belém Chaves Borges**

***Avaliação do emprego da Espectroscopia no  
Infravermelho Próximo (NIR) na determinação de gases  
gerados pela decomposição de óleos minerais em  
equipamentos elétricos.***

Tese aprovada por banca examinadora em 03 de Abril de 2013, conferindo ao autor o título de ***Doutor em Ciências em Engenharia Elétrica.***

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Célio Pasquini (Examinador 1)

Prof. Dr. Yvo Marcelo Chiaradia Masselli (Examinador 2)

Prof. Dr. Germano Lambert Torres (Examinador 3)

Prof. Dr. Manuel Luiz Barreira Martinez (Examinador 4)

Prof. Dr. Edson da Costa Bortoni (Orientador)

Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder (Co-Orientador)

**Itajubá, Abril de 2013**

*“Os sentimentos verdadeiros se manifestam mais por atos que por palavras”*

*William Shakespeare*

***Esta Tese é dedicada:***

*A minha mãe, minha maior amiga e admiradora. O seu sorriso sempre foi a minha luz inspiradora para superar mais este desafio.*

*Ao meu marido Rui, meu grande incentivador, amigo, companheiro e que com paciência e dedicação está torcendo pelo final de mais essa jornada.*

*Ao meu afilhado João Pedro, pelas horas de alegria que ele me proporcionou, principalmente nos momentos em que eu precisava continuar na luta.*

*A toda a minha família, em especial ao meu irmão Fauze Henrique, minha cunhada Débora, minhas lindas e amadas sobrinhas Elize e Victória, meu afilhado do coração e sobrinho Henrique, meu padrasto Rosaldo, Maria Augusta (Gugu) e Nair Lobão (tia querida), que sempre me apoiaram e me incentivaram nesta caminhada.*

## ***Agradecimento especial***

*Ser transmissor de verdades, de inverdades...*

*Ser cultivador de amor, de amizades.*

*Ser convicto de acertos, de erros.*

*Ser construtor de seres, de vidas.*

*Ser edificador.*

*Movido por impulsos, por razão, por emoção.*

*De sentimentos profundos, que carrega no peito o orgulho de educar.*

*Que armazena o conhecer, que guarda no coração, o pesar*

*De valores essenciais*

*Para a felicidade dos “seus”.*

*Ser conquistador de almas.*

*Ser lutador, que enfrenta agruras,*

*Mas prossegue, vai adiante realizando sonhos,*

*Buscando se auto-realizar, atingir sua plenitude humana.*

*Possuidor de potencialidades.*

*Da fraqueza, sempre surge a força fazendo-o guerreiro.*

*Ser de incalculável sabedoria,*

*Pois “o valor da sabedoria é melhor que o de rubis”.*

*É...*

*Esse é o valor de ser educador. (Autor desconhecido)*

**Ao Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder,**

*cujo acolhimento, apoio, confiança, ajuda, paciência e amizade, contribuíram muito para  
que este trabalho fosse possível.*

***Obrigada sempre!***

## *Agradecimentos*

São tantos e tão especiais...

A Deus, pela minha vida, pela saúde e motivação para conduzir e finalizar este trabalho;

Ao Prof. Dr Edson da Costa Bortoni, pela orientação, apoio, pelas palavras de estímulo e incentivo, pela amizade e pela confiança depositada em mim. Sua criatividade, conhecimento da área e a crença na importância da integração e multidisciplinaridade me incentivaram a continuar na luta, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao coordenador do curso de Doutorado em Engenharia Elétrica da UNIFEI, na pessoa do Prof. Dr José Maria de Carvalho Filho e toda a equipe de professores e funcionários, pela oportunidade concedida e pelo aprendizado que me permitiram a visão multidisciplinar que a ciência exige;

Aos professores da pós-graduação em Engenharia Elétrica da UNIFEI, pelas aulas, aprendizados e enriquecimento do meu saber;

Aos professores do laboratório do Instituto de Química da Unicamp, em especial Prof. Dr.Célio Pasquini e Prof. Dra Solange Cadore pelo acolhimento, discussões técnicas, pelo espaço cedido, pelos aprendizados em química analítica e principalmente, pela amizade;

Ao grupo de funcionários e amigos do CEFET-MG, em especial aos Prof. Dr. Márcio Basílio, diretor geral, Prof. Dr. Fernando Teixeira, diretor do campus Varginha, Prof. Dra. Lílian Arão, uma pessoa tão especial e Andrea Cardoso dos Santos, pelo apoio técnico, financeiro e incentivador para o alcance deste objetivo;

Aos professores e técnicos, amigos e companheiros de jornada do CEFET-MG em Varginha, pelas palavras de apoio e incentivo em momentos importantes;

Aos amigos dos laboratórios da UNICAMP, Gia e Geatom: Manu, Mirla, Mário Killner, Lívia Paulia, Sabrina, Rafael, Ricardo, Andréa, Rafael Arromba, Samantha, Mari, Juliana Cortez, pela ajuda na formatação da tese, nos desenhos esquemáticos, nos conhecimentos partilhados, nos cafés e festinhas de aniversário, mas, sobretudo pela alegria da convivência, pela força nos momentos difíceis, pelo carinho após cada viagem e, principalmente por dividir comigo a jovialidade e o conhecimento;

A Livia Martins, pela amizade, carinho, paciência, convívio, ajuda nos espectros, gráficos e desenhos, mas principalmente pelo espaço dividido nos instrumentos, no laboratório e em todos os momentos alegres e difíceis da pesquisa;

Ao Grupo de funcionários do Instituto de Química da Unicamp, em especial à Bel, ao Pimpim e ao Mário que produziu e construiu peças dos instrumentos com habilidade e competência;

A Ana Sofia Alves, Lúcia Garrido, Margarida de Lucca, Jovelina Cabral Gorgulho, Maria José Rodrigues (Mara), Maria Célia Toledo, Esther Beraldo, Lúcia Cardoso, minhas amigas de coração, sempre presentes em todas as minhas caminhadas;

Ao Roberto Sinescalchi de Furnas, pelas discussões técnicas e pelas amostras;

A todo o grupo de pesquisadores e professores do EXCEN, amigos sempre, que me ensinaram o valor e o poder da pesquisa;

A FINEP pelo suporte financeiro e logístico neste trabalho, através do projeto;

Aos alunos e professores do LAT-EFEI, Laboratório de alta tensão, em especial ao Prof. Dr. Manuel Martinez e ao colega Gustavo Lopes pela ajuda, pelos trabalhos e conhecimento adquirido em transformadores e pelas amostras de óleo;

A Regina do DRA da UNIFEI pelo incentivo, amizade e pela disponibilidade em nos ajudar sempre;

Aos colegas de pós na UNIFEI, João Mário, Sandra Xavier, Thiago Cornélio, pela divisão das caronas, das aulas, dos sufocos e das alegrias;

A Maurício Carvalho e Eduardo Beltrame da SEMEQ, pela presteza em ceder as amostras de óleo e ao Thiago Bueno, gerente da Alstom, também pelas amostras e pelas discussões técnicas;

Ao grupo da FAPEPE, pela colaboração e atendimento;

A todos aqueles que não mencionei mas que sabem que foram importantes, pois compartilharam das minhas trajetórias, por todos os lugares por onde passei, pelas experiências adquiridas e pelo importante papel que possuem em minha vida pessoal e profissional;

Meus sinceros e carinhosos agradecimentos.



*“A verdadeira viagem do descobrimento não consiste em procurar novas paisagens, mas em ter novos olhos”.*

*Marcel Proust*

## *Lista de figuras*

Figura 1: <b>(A)</b> Sistema de isolamento de um transformador mostrando os enrolamentos e <b>(B)</b> a isolação sólida (papel) vista de cima. Fotos obtidas na visita técnica à Itaipu Transformadores em junho de 2011.....	8
Figura 2: Desenho esquemático de um transformador e seus principais componentes [16].....	11
Figura 3: Estruturas básicas dos hidrocarbonetos constituintes do óleo mineral [25].....	15
Figura 4: Sistemas abertos de preservação (a) com respiro através de sílica gel sem conservador e (b) com respiro através de sílica gel com conservador [4]. ....	18
Figura 5: Sistema fechado de preservação em transformador com tanque de expansão (conservador) e diafragma [22]. ....	19
Figura 6: <b>(A)</b> Foto de um relé tipo Buchholz [29] e <b>(B)</b> desenho esquemático mostrando o local de instalação do relé no transformador. ....	21
Figura 7: Gases gerados durante as falhas [38].....	29
Figura 8: Percentual de gases gerados e as falhas respectivas [38].....	30
Figura 9: Triângulo de Duval onde: PD: Descargas Parciais (corona), T1: Faltas Térmicas abaixo de 300 °C (pontos quentes); T2: Faltas Térmicas entre 300 ° e 700 °C (pontos quentes); T3 Faltas Térmicas Maiores que 700 °C (pontos quentes); D1: Descargas de Baixa Energia (Centelhamento); D2: Descargas de Alta Energia e DT: Ocorrência Simultânea de Falta Térmica e arco limite e Limites de taxas de geração de gases por mês [38]. ....	39
Figura 10: Modelo do oscilador harmônico <b>(a)</b> partícula ligada a uma parede de massa muito maior, e <b>(b)</b> duas partículas de massa m1 e m2 ligadas [75]. ....	59
Figura 11: Comportamento da energia potencial em relação à vibração molecular para uma molécula diatômica segundo os modelos de <b>(a)</b> oscilador harmônico e <b>(b)</b> anarmônico [76]. ....	61
Figura 12: Espectro eletromagnético [78]. ....	65
Figura 13: Representação do funcionamento de um AOTF [76]. ....	70
Figura 14: Procedimento empregado para a manipulação dos hidrocarbonetos gasosos <b>(a)</b> preenchimento da bolsa de amostragem <b>(b)</b> coleta de uma alíquota de gás contido em uma bolsa de amostragem empregando uma seringa <b>(c)</b> seringas tipo gastight. ....	83
Figura 15: Esquema do espectrofotômetro infravermelho próximo <b>(A)</b> Computador, <b>(B)</b> Amplificador lock-in, <b>(C)</b> Pré-amplificador (EG &G), <b>(D)</b> Gerador de rádio frequência, <b>(E)</b> Fonte de alimentação para a lâmpada (Iso-Tech), <b>(F)</b> Lâmpada de tungstênio, <b>(G)</b> : Filtro óptico acústico sintonizável AOTF, <b>(H)</b> Lentes colimadoras de CaF <sub>2</sub> , <b>(J)</b> lente focalizadora de CaF <sub>2</sub> <b>(I)</b> Célula de medida, <b>(K)</b> : Detector de Arseneto de Índio ou de Sulfeto de Chumbo, <b>(L)</b> Controlador de temperatura. ....	86
Figura 16: <b>(I)</b> Espectrofotômetro com célula de medida de 540 mm de caminho óptico, onde: (A) detector InAs, (B) lentes, (C) célula de medida, (D) manômetro, (E) válvulas (F) septo, (G) filtro óptico acústico sintonizável (AOTF), (H) lâmpada de tungstênio (I) bomba de refluxo. <b>(II)</b> Espectrofotômetro com célula de caminho óptico variável de 3,2 a 107 metros. ....	87
Figura 17: <b>(A)</b> Configuração White , exemplo de 4 a 28 reflexões <b>(B)</b> Configuração Hanst, exemplo de 12 a 36 reflexões [8]. ....	87
Figura 18: Procedimentos de preparo das misturas gasosas <b>(a)</b> para o sistema do espectrofotômetro de caminho óptico fixo, mostrando os fluxímetros, o misturador e saída para a célula de medida <b>(b)</b> injeção do gás diretamente na célula de múltiplas reflexões com seringa e através do septo, <b>(c)</b> procedimento de homogeneização da mistura gasosa presente no interior da célula empregando bombade refluxo. ....	89

Figura 19: Cromatograma de uma mistura gasosa contendo 1,0% (v/v) de metano, acetileno, eteno e etano em nitrogênio.....	94
Figura 20: Curvas analíticas obtidas por cromatografia gasosa para os gases metano, etano, eteno e acetileno nas concentrações de 0,3 a 4% (v/v) (n=3).....	95
Figura 21: Curvas analíticas construídas a partir das medidas cromatográficas para os gases metano, etano, eteno e acetileno nas concentrações de 60 a 3000 ppm (v/v) (n=3).....	96
Figura 22: Espectros dos hidrocarbonetos gasosos com concentração de 10% (v/v) dos gases individualmente obtidos no espectrofotômetro de caminho óptico fixo de 540 mm com a utilização da bomba de refluxo.....	97
Figura 23: Espectros originais das misturas gasosas (metano, etano, eteno e acetileno) empregados nos conjuntos de calibração e de previsão sem pré-tratamento obtidos no espectrofotômetro de célula de caminho óptico fixo.....	101
Figura 24: Espectros das misturas gasosas (metano, etano, eteno e acetileno) empregados nos conjuntos de calibração e de previsão obtidos no espectrofotômetro de célula de caminho óptico fixo após correção de linha base e alisamento Savitzky-Golay de janela de 3 pontos e polinômio de 1ª ordem.....	102
Figura 25: Representações gráficas dos erros encontrados devido a diferença entre os valores previsto e de referência para as espécies metano, acetileno, eteno e etano.....	105
Figura 26: Espectros para as 39 misturas gasosas empregadas no conjunto de calibração e previsão após o pré- tratamento de correção da linha base, aplicação da suavização Savitzky-Golay com janela de 3 pontos e polinômio de 1º grau.....	109
Figura 27: Representação gráfica dos erros relativos em % comparando as concentrações previstas e de referência obtidas no conjunto de previsão. ....	111
Figura 28: Espectro das misturas de gases após pré-tratamento empregando correção de linha base e o alisamento pelo algoritmo Savitzky-Golay com janela de cinco pontos, e polinômio de 2º grau. ....	113
Figura 29: Espectro das 30 misturas gasosas contendo metano, etano, eteno e acetileno com concentração variando entre 500 a 2500 ppm (v/v) sem pré-tratamento, em célula espectrofotométrica com 48 metros de caminho óptico.....	115
Figura 30: <b>(A)</b> - Espectros das amostras de calibração e previsão sem pré- tratamento e <b>(B)</b> - Espectros retirando o ruído e com tratamento de correção de linha base e alisamento Savitzky-Golay com janela de 3 pontos e polinômio de 2º grau.....	116
Figura 31: Foto do espectrofotômetro para a determinação de gases dissolvidos no óleo, <b>A</b> - detector PbS, <b>B</b> - lentes colimadoras, <b>C</b> -AOTF, <b>D</b> -célula de medida, <b>E</b> - válvula de esfera, <b>F</b> – célula de amostra (óleo), <b>G</b> -lâmpada de tungstênio, <b>H</b> - resistência de aquecimento, <b>I</b> - vela de ignição; <b>J</b> - agitador magnético, <b>L</b> - bomba de refluxo, <b>M</b> - bomba de vácuo.....	123
Figura 32: <b>I</b> Foto apresentando a célula de medida juntamente com a célula de amostra e válvula esfera, bem como as válvulas que compõem o sistema, <b>II</b> uma situação de teste, apresentando apenas a célula de amostra, contendo óleo mineral e o septo de adição de amostra e o gás circulando no sistema. ....	124
Figura 33: Espectros dos gases puros (metano, etano, eteno e acetileno) obtidos no novo espectrofotômetro NIR.....	130
Figura 34: <b>(A)</b> Espectros do gás metano obtidos ao longo do tempo de 120 minutos para acompanhar a transferência do gás na célula de amostra para a célula de medida, sem utilização de vácuo e <b>(B)</b> Curva de acompanhamento da banda de 2409 nm em função do tempo. ....	131

Figura 35: (A) Espectros do gás metano obtidos ao longo do tempo de 90 minutos para acompanhar a transferência do gás na célula de amostra para a célula de medida, com utilização de vácuo e (B) Curva de acompanhamento da banda de 2409 nm em função do tempo. ....	132
Figura 36: (A) Espectros das misturas 0,5%,1,0%,2,0% e 4,0% (v/v) de metano em nitrogênio obtidos após 50 min de injeção do gás na célula da amostra (B) Curva dos valores de absorção em 2409 nm para os espectros mostrado em A. ....	133
Figura 37: (A) Espectros do gás metano 1% (v/v), obtidos no espectrofotômetro NIR em intervalos de tempo regulares até 75 minutos, (B) Curva para a relação entre a razão da área do pico cromatográfico em função do tempo. ....	134
Figura 38: Processo de dessorção do metano a partir do óleo mineral da célula de amostra, acompanhado pela cromatografia. O gráfico (A) mostra os valores de dessorção para um período de tempo de 350 minutos. O gráfico (B) mostra o mesmo estudo expandidos até 24 horas. Todos os dois testes foram realizados com utilização de vácuo.....	136
Figura 39: Espectros utilizados para construir o modelo de calibração e da amostra contendo metano, etano, eteno e etileno dissolvido em óleo sem pré-tratamento.....	137
Figura 40: Gráfico de escores gerado pela PCA através de duas componentes principais explicando 85% de variância. ....	138
Figura 41: Espectros empregados no modelo de calibração e da amostra contendo metano, etano, eteno e etileno dissolvido em óleo onde foram eliminadas as bandas de água e após correção da linha base e alisamento empregando Savitzky-Golay com janela de 7 pontos e polinômio de 2º grau. ....	139
Figura 42: Valores previstos e seus respectivos <i>deviation</i> para o acompanhamento da dessorção de metano, acetileno, eteno e etano, do óleo isolante. ....	141
Figura 43: Gráficos do comportamento da variação da concentração (% v/v) dos hidrocarbonetos gasosos (metano, acetileno, eteno e etano) em função do tempo de dessorção. ....	142

## *Lista de tabelas*

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo isolante [3].....	16
Tabela 2: Mecanismo de oxidação do óleo isolante.....	24
Tabela 3: Processo de formação dos gases com falhas e os percentuais de produção destes. [38].....	28
Tabela 4: Classificação do óleo em serviço [38].....	31
Tabela 5: Concentrações limites para gás dissolvido no óleo (ppm v/v) .....	34
Tabela 6: Diagnósticos prováveis [46].....	38
Tabela 7: Solubilidade dos gases no óleo [3]. .....	41
Tabela 8: Coeficiente de solubilidade de <i>Ostwald</i> [3]. .....	43
Tabela 9: Regiões do Infravermelho (IV) .....	66
Tabela 10: Parâmetros cromatográficos para coluna Carboxen.....	84
Tabela 11: Volumes de cada hidrocarboneto gasoso adicionados simultaneamente no erlenmeyer para o preparo de misturas gasosas utilizadas na construção das curvas analíticas na faixa de concentrações de 0,3 a 4% (v/v). .....	85
Tabela 12: Volumes de cada hidrocarboneto gasoso adicionados simultaneamente no erlenmeyer para o preparo das misturas gasosas utilizadas na construção das curvas analíticas para a faixa de concentrações de 60 a 3000 ppm (v/v). .....	85
Tabela 13: Vazões e concentrações dos hidrocarbonetos gasosos utilizadas no preparo das misturas gasosas do conjunto de calibração e previsão empregando a célula de caminho óptico fixo de 540 mm. ....	91
Tabela 14: Volumes e concentrações dos hidrocarbonetos gasosos utilizados no preparo das misturas gasosas do conjunto de calibração e previsão, empregando a célula de múltiplas reflexões. ....	92
Tabela 15: Volumes adicionados e concentrações dos hidrocarbonetos gasosos utilizados no preparo das misturas do conjunto de calibração e previsão, empregando a célula de múltiplas reflexões. ....	93
Tabela 16: Curvas analíticas obtidas por cromatografia gasosa para os gases metano, acetileno, eteno e etano, onde A é a área do pico cromatográfico e C a concentração. Concentrações dos padrões 0,3; 0,6; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0% (v/v) (n=3).....	96
Tabela 17: Curvas analíticas para os gases metano, acetileno, eteno e etano obtidas por cromatografia gasosa onde A é a área do pico cromatográfico e C é a concentração em ppm (v/v). Concentrações dos padrões 60, 300, 1500, 3000 ppm (v/v) (n=3).....	97
Tabela 18: Valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), o coeficiente angular (m), o coeficiente linear (b), o desvio padrão do branco ( $S_{br}$ ) e comprimento de onda máximo para os gases. ....	98
Tabela 19: Misturas empregadas para a construção do modelo de calibração multivariada empregando a célula de caminho óptico fixo. As concentrações das espécies gasosas foram determinadas por cromatografia gasosa.....	100
Tabela 20: Valores do erro médio quadrático para calibração (RMSECV), coeficiente de inclinação linear e de correlação e número de variáveis latentes (VL) para o melhor modelo de calibração. ....	103
Tabela 21: Valores do erro médio quadrático para previsão (RMSEP), coeficiente de inclinação linear e de correlação e número de variáveis latentes (VL) para o melhor modelo de calibração. ....	103
Tabela 22: Valores obtidos para as amostras de previsão e os erros comparados com os valores de concentração de referência. ....	107

Tabela 23: Valores das concentrações obtidos pela cromatografia gasosa para o conjunto de calibração e previsão do segundo modelo de calibração. ....	108
Tabela 24: Parâmetros do modelo de calibração e previsão. Erros médios quadráticos para calibração e previsão (RMSECV e RMSEP) respectivamente. Variável latente (VL), coeficiente de correlação (R), coeficiente de inclinação (Incli.) e coeficiente linear (linear) .....	109
Tabela 25: Valores de concentração obtidos pelas amostras de previsão usando o modelo de calibração e os valores de concentração de referência % (v/v) .....	110
Tabela 26: Valores do erro médio quadrático para calibração (RMSECV), coeficiente angular e de correlação e número de variáveis latentes para o primeiro modelo na célula de múltiplas reflexões com 48 metros.....	113
Tabela 27: Valores das concentrações obtidas pela cromatografia gasosa para o conjunto de calibração e previsão do segundo modelo de calibração empregando a célula de multiplas reflexões com 48 metros.....	114
Tabela 28: Parâmetros do modelo de calibração e previsão compreendendo a faixa total do espectro (1500 a 2700 nm). RMSECV e RMSEP, erros médios quadráticos para calibração e previsão respectivamente, variável latente (VL), coeficiente de correlação (R), coeficiente de inclinação (Incli.) e coeficiente linear (Linear). ....	116
Tabela 29: Parâmetros do modelo de calibração e previsão compreendendo a Faixa Espectral Seleccionada (1900 a 2700 nm), com erros médios quadráticos para calibração e previsão (RMSECV e RMSEP) respectivamente, variável latente (VL), coeficiente de correlação (R), coeficiente angulares ( Ang.) e coeficiente linear (linear). ....	117
Tabela 30: Valores de referência e dos erros para as concentrações das espécies gasosas do conjunto de previsão para os dados espectrais contidos entre 1500 a 2700 nm e 1900 a 2700 nm. ....	118
Tabela 31: Volumes de cada gás adicionados isoladamente (metano e acetileno) à célula de amostra (óleo), e suas respectivas concentrações. ....	125
Tabela 32: Vazões e concentrações utilizadas no preparo das misturas gasosas do conjunto de calibração e previsão, para os gases metano, etano, eteno e acetileno no sistema contendo a célula de medida de 540 mm e a célula de amostra contendo 1370 mL de óleo mineral isolante. ....	128
Tabela 33: Modelo de calibração para gases chaves. Valores do erro médio quadrático para calibração (RMSECV), coeficiente angular, linear e correlação e número de variáveis latentes para o melhor modelo de calibração.....	140
Tabela 34: Tabela apresentando os valores previstos para o metano, acetileno, eteno e etano durante o processo de dessorção e seu respectivos valores de <i>deviation</i> . ....	141

### *Lista abreviações e siglas*

- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
- AOTF: Filtro óptico-acústico sintonizável, do inglês acoustic optic tunable filter
- ASTM: Sociedade Americana para Testes e Materiais, do inglês American Society for Testings and Materials
- CIGRÉ: Comitê Nacional Brasileiro de Produção e Transmissão de Energia Elétrica
- FTIR: Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier
- DGA: Análise de gases dissolvidos, do inglês Dissolved gas analysis
- IEC: International Electrotechnical Commission
- IEEE: Institute of Electrical and Electronics Engineers
- NBR: Normas Brasileiras
- NIR: Infravermelho Próximo, do inglês Near Infrared
- PAS: Espectroscopia fotoacústica do inglês Photo-acoustic Spectroscopy
- PLS: Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, do inglês Partial Least Squares
- PC: Componente Principal, do inglês Principal Component
- PCA: Análise de Componentes Principais, do inglês Principal Component Analysis
- ppm – Parte por milhão
- RMSEC: Raiz Quadrada do Erro Médio de Calibração, do inglês Root Mean Squared Error of Calibration
- RMSECV: Raiz Quadrada do Erro Médio da Validação Cruzada
- RMSEP: Raiz Quadrada do Erro Médio de Previsão, do inglês Root Mean Squared Error of Prediction
- UV-VIS: Ultravioleta-visível, do inglês ultraviolet-visible spectrophotometry
- VL: Variável Latente

## **Resumo**

Manter os sistemas elétricos operando em condições ótimas, reduzindo riscos de falhas e defeitos, é uma das principais necessidades do setor energético. Neste sentido, esforços têm sido envidados para o desenvolvimento de técnicas de monitoramento que permitam um acompanhamento em tempo real do estado operativo dos diversos componentes do sistema elétrico. Os efeitos de fadiga térmica, química, elétrica e mecânica, tais como pontos quentes, sobreaquecimentos, sobretensões e vibrações são responsáveis por alterações do sistema isolante e devem ser monitorados de forma a garantir a eficiência e o maior tempo de vida útil dos equipamentos, permitindo intervenções preventivas e preditivas, de forma a reduzir os custos com paradas não programadas dos equipamentos. Um importante parâmetro de identificação e de acompanhamento da degradação química que acomete nestes equipamentos é através das análises de hidrocarbonetos gasosos que são formados e que podem estar dissolvidos no óleo mineral ou na fase gasosa. Estes gases são indicativos de falhas nos transformadores e uma detecção precoce pode permitir ações preventivas que evitem um problema maior. Diante do exposto, este trabalho propõe o desenvolvimento de novos métodos de diagnóstico destes gases (metano, etano, etileno e acetileno) em equipamentos elétricos, baseado na espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), como alternativa ao método clássico de análise de DGA por cromatografia gasosa. A espectroscopia NIR é uma técnica analítica rápida e com possibilidade de ser aplicada diretamente em linhas de produção, manutenção e controle de processos e equipamentos. Para a avaliação do método e de sua aplicação, foi construído um espectrofotômetro de Infravermelho próximo – NIR, sem partes móveis e com um sistema óptico baseado em filtro óptico acústico sintonizável – AOTF, adequado para ambientes agressivos. Devido a sobreposição das bandas espectrais foi necessária a construção de modelos de calibração multivariada baseada na Regressão de Mínimos Quadrados Parciais – PLS. Estes modelos foram construídos a partir de misturas gasosas cujas concentrações foram determinadas por cromatografia gasosa, considerada a técnica padrão.

**Palavras-chaves:** *óleo mineral isolante, isolamento elétrico, equipamentos elétricos, transformadores, falhas, diagnóstico, espectroscopia no infravermelho próximo, NIR, calibração multivariada, quimiometria.*



## ***Abstract***

One of the major objective of the energetic sector is maintenance the optimal operation of the electrical systems, reducing risks of failures and defects. Therefore, efforts have been done to develop monitoring techniques allowing real-time access to the operational status of various electrical system components. The effects of thermal, chemical, electrical and mechanical stresses, such as hot spots, overheating, surges and vibrations are responsible for changes in the insulation systems and should be monitored to ensure efficiency and longer equipment life, allowing for preventive and predictive interventions in order to reduce costs with unscheduled maintenance of the equipment. As long as mineral oils consist primarily of hydrocarbons, their behavior with respect to degradation will be determined by the properties of these compounds. An important parameter for the identification and monitoring of chemical degradation that occurs in these devices is through the analysis of gaseous hydrocarbons that are formed and which may be dissolved in the mineral oil or in the gas phase. These gases are early indicative of faults in transformers and can allow preventive actions to avoid larger problems. Therefore, it becomes necessary to develop new methods of diagnosis of gaseous hydrocarbons (methane, ethane, ethylene and acetylene) in electrical equipment based on near infrared spectroscopy (NIR), as an alternative to the classical method of analysis by DGA gas chromatography, once that are considered rapid analysis and can be potentially directly applied on production lines, maintenance and control of processes and equipment. For evaluation of the method and its application, a near infrared spectrophotometer - NIR, without moving parts and with an optical system based an acousto-optic tunable filter - AOTF, suitable for harsh environments was developed. Due the strong overlapping of absorption bands, it become necessary the construction of multivariate regression models based on Partial Least Squares (PLS). These models were constructed by employing gaseous mixtures whose conception were determinated by gas chromatography, used as the reference analytical technique.

***Key words:*** *insulation systems, mineral oil, transformers, dissolve gas analysis, failure, monitoring, NIR spectroscopy, multivariate calibration, chemometrics.*

## *Sumário*

<b><u>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....</u></b>	<b><u>1</u></b>
1.1 Relevância do Tema .....	2
1.2 Objetivo.....	4
1.3 Estrutura do Trabalho.....	5
<b><u>CAPÍTULO 2: O USO DO ÓLEO MINERAL COMO ISOLANTE DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS.....</u></b>	<b><u>7</u></b>
2.1 Sistema de isolamento em equipamentos elétricos .....	8
2.2 Óleo Mineral Isolante.....	12
2.2.1 Composição do óleo mineral.....	14
2.2.2 Características Físico-Químicas e Dielétricas .....	15
2.3 Sistemas de preservação do óleo mineral isolante.....	17
2.4 Dispositivos de proteção de transformadores .....	19
2.4.1 Relés detectores de gás ou relé Tipo Buchholz .....	20
<b><u>CAPÍTULO 3: FALHAS QUE AFETAM O ISOLAMENTO DOS TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA.....</u></b>	<b><u>22</u></b>
3.1 Degradação do Óleo Mineral Isolante .....	23
3.1.1 Processo Oxidativo do Óleo .....	23
3.1.2 Degradação Térmica dos Óleos Minerais .....	24
3.2 Características das falhas no sistema de isolação.....	25
3.2.1 Mecanismo de formação do gás .....	26
3.2.2 Tipos de falhas e os gases característicos.....	29
3.3 Métodos de análise para diagnóstico das falhas .....	31
3.3.1 Análise de gases dissolvidos (DGA) no óleo isolante.....	32
3.3.1.1 Análise Cromatográfica.....	34
3.3.1.2 Interpretação de Resultados – Métodos de detecção de falhas.....	36
3.3.2 Análise de gases livres presentes em fases gasosas .....	40
3.3.3 Estado da Arte para diagnóstico de degradação do óleo isolante.....	43
3.3.4 Importância do monitoramento <i>on-line</i> e tecnologias associadas .....	45
3.3.4.1 Instrumentos de monitoramento <i>on-line</i> empregados atualmente.....	46

3.3.4.2 Novas tecnologias de monitoramento on-line .....	47
--	----

**CAPÍTULO 4: PROPOSTA DE MÉTODOS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS GASOSOS USANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)..... 52**

<b>4.1 Escopo do trabalho.....</b>	<b>53</b>
<b>4.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo .....</b>	<b>54</b>
4.2.1 Fundamentos .....	54
4.2.2 Aspectos quantitativos das medidas .....	55
4.2.3 Absorção molecular.....	57
4.2.4 Espectroscopia Vibracional.....	58
4.2.4.1 Modelo do oscilador harmônico e anarmônico .....	58
4.2.5 A espectroscopia no infravermelho próximo .....	65
4.2.5.1 Histórico.....	66
<b>4.3 Técnicas quimiométricas aplicadas à espectroscopia NIR .....</b>	<b>74</b>
4.3.1 PCA .....	75
4.3.2 PLS.....	76
<b>4.4 Metodologia proposta .....</b>	<b>79</b>

**CAPÍTULO 5: DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FASE GASOSA PRESENTE NOS TRANSFORMADORES..... 81**

<b>5.1 Prefácio.....</b>	<b>82</b>
<b>5.2 Parte Experimental .....</b>	<b>82</b>
5.2.1 Manipulação de Gases.....	82
5.2.2 Cromatografia Gasosa.....	83
5.2.2.1 Preparo das misturas gasosas e curvas analíticas .....	84
5.2.3. Espectroscopia NIR.....	85
5.2.3.1. Preparo das misturas gasosas .....	88
5.2.3.2 Limite de detecção e Quantificação .....	89
5.2.3.3. Preparo de misturas gasosas para a construção de modelos de regressão multivariada.....	90
<b>5.3 Resultados e Discussões .....</b>	<b>94</b>
5.3.1. Cromatografia gasosa.....	94
5.3.2. Espectroscopia NIR.....	97
5.3.3. Métodos de calibração multivariados.....	99

<b><u>CAPÍTULO 6: DETERMINAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS GASOSOS DISSOLVIDOS NO ÓLEO MINERAL ISOLANTE.....</u></b>	<b><u>119</u></b>
<b>6.1 Prefácio.....</b>	<b>120</b>
<b>6.2 Parte Experimental .....</b>	<b>122</b>
6.2.1 Avaliação da resposta da espectroscopia NIR.....	124
6.2.2 Absorção do gás metano pelo óleo mineral isolante .....	125
6.2.3. Avaliação da extração (dessorção) do gás metano.....	126
6.2.4 Determinação dos gases chaves empregando calibração multivariada .....	126
<b>6.3 Resultados e Discussões .....</b>	<b>128</b>
6.3.1 Avaliação da resposta da espectroscopia NIR.....	129
6.3.2 Avaliação da absorção do metano pelo óleo .....	133
6.3.3. Avaliação da extração (dessorção) do gás metano.....	135
6.3.4 Determinação dos hidrocarbonetos gasosos (metano, etano, acetileno e etileno) empregando regressão multivariada.....	136
<b><u>CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....</u></b>	<b><u>143</u></b>
<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u></b>	<b><u>146</u></b>

---

## ***CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO***

---

## 1.1 Relevância do Tema

A demanda crescente por energia e a sobrecarga atual dos sistemas de potência, produzem no setor elétrico uma busca constante por alternativas viáveis que permitam maior controle do estado operativo dos sistemas e equipamentos elétricos. Para tanto, inúmeras pesquisas objetivam o desenvolvimento de ferramentas de monitoramento e diagnósticos que produzam informações em tempo real das características dos equipamentos e de possíveis falhas, de forma a aumentar a confiabilidade, reduzir custos, diminuir as manutenções programadas ou eventuais e otimizar os processos industriais.

A confiabilidade e vida útil dos transformadores reguladores de tensão e outros equipamentos elétricos dependem em grande parte da preservação do sistema de isolamento elétrico. Os isolamentos sofrem redução de sua capacidade ao longo do tempo, mesmo quando submetidos às condições normais previstas em projeto. Quando submetido a condições mais severas, a vida útil estimada é reduzida [1].

Os sistemas de isolamento de alguns equipamentos incorporam um fluido (óleo mineral em transformadores), sendo que, o isolamento sólido (papel e vernizes) está presente em todos eles [2].

Os materiais isolantes têm comportamento muito irregular e de difícil avaliação sob o ponto de vista elétrico. A deterioração das propriedades isolantes destes depende de suas características físico-químicas e do regime a que for submetido. Muitos fatores aceleram esta deterioração do sistema isolante, tais como, a umidade, sujeira, agentes químicos, esforços dielétricos excessivos, danos mecânico e a temperatura.

Os óleos minerais são processados através de uma rigorosa purificação e são usados em equipamentos elétricos empregados na geração, transmissão e distribuição de energia elétrica, como em transformadores, cabos, capacitores e chaves a óleo.

O óleo isolante usado em equipamentos elétricos é em sua maioria constituído por óleo mineral derivado do petróleo. Durante o processo de operação, o óleo sofre envelhecimento e mudanças consideráveis ocorrem em suas propriedades físicas, químicas e elétricas. Os fatores que mais influenciam a sua degradação são: a presença de oxigênio, temperaturas relativamente elevadas e o contato com substâncias quimicamente ativas de vários materiais que compõem o conjunto do isolamento ou equipamento [3,4].

A operação de equipamentos elétricos na presença de falhas pode causar sérios danos aos equipamentos e, portanto, é importante detectar a natureza das falhas e determiná-las a partir da composição dos gases e da rapidez com que estas espécies são formadas. É de grande interesse das concessionárias de energia elétrica, a disponibilidade de equipamentos e sensores alternativos, de baixo custo, que possibilitem avaliar o grau de confiabilidade e estimar a probabilidade de falhas em equipamentos elétricos, principalmente em transformadores e que tragam subsídios para a manutenção e a operação do sistema elétrico [5].

Um importante parâmetro de identificação e de acompanhamento da degradação química e conseqüentemente dielétrica que acomete estes equipamentos está relacionado à presença de hidrocarbonetos gasosos principalmente, metano, etano, etileno e acetileno, além de outros gases como hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, denominados gases chaves, que são formados e que podem se encontrar dissolvidos no óleo ou em fase gasosa, sendo importantes indicativos de falhas nestes equipamentos [3]. Uma detecção precoce destes gases permite ações preditivas que evitam problemas maiores.

O monitoramento *on-line* destes gases dissolvidos no óleo ou acumulados na fase gasosa ou mesmo no relé detector de gases, gerados em equipamentos elétricos imersos em óleo mineral em operação, permitem o acompanhamento da degradação química sofrida pelo sistema isolante e ao mesmo tempo aumentam a confiabilidade dos sistemas elétricos, evitando perdas de equipamentos, desligamentos intempestivos da rede elétrica e espaçamento nos intervalos de tempo das manutenções periódicas.

Vários métodos têm sido desenvolvidos para a análise dos gases dissolvidos, visando obter um diagnóstico confiável das condições de operação dos transformadores de potência. Paralelamente, diversos métodos de diagnóstico de falhas a partir da análise da concentração desses gases são constantemente sugeridos ou aperfeiçoados.

A técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) tem adquirido grande aceitação em diferentes aplicações devido a suas vantagens em relação a outras técnicas analíticas. Entre as grandes vantagens, está a possibilidade de obtenção do espectro sem qualquer pré-tratamento da amostra, além de ser uma técnica não-destrutiva e rápida, fornecendo em um único espectro muitas informações que permitem a determinação simultânea de várias espécies presentes em uma amostra [6]. Espectrofotômetros que operam nesta região apresentam características bastante semelhantes aos empregados em

espectroscopia ultravioleta-visível (UV-VIS) e, portanto, podem fazer uso dos desenvolvimentos tecnológicos obtidos nos últimos anos em instrumentos que operam nesta região. Uma destas características, que confere maior robustez aos instrumentos, é o fato de poderem operar sem partes móveis, empregando os filtros óptico-acústicos sintonizáveis (AOTF), possibilitando seu uso em linha de produção e monitoramentos *on-line*.

Entretanto, é importante observar que devido a não especificidade das ocorrências espectrais na região do infravermelho próximo, esta técnica necessita fazer uso de técnicas multivariadas de regressão que fazem parte da área de estudo denominada Quimiometria [7].

O desenvolvimento tecnológico associado aos métodos instrumentais computadorizados possibilitou a geração de informações, de forma rápida, de qualidade e com grandes dimensões. Para o tratamento destas informações, é necessário, em muitos casos, a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal que, quando aplicados aos dados químicos, recebe o nome de quimiometria [8]. Portanto, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) aliada às ferramentas da quimiometria representa a base deste trabalho.

Vale ressaltar que este trabalho dará um enfoque especial aos transformadores de potência pela expressiva representatividade e importância no setor elétrico e produtivo. A perda total ou parcial de um destes equipamentos representa altos custos à concessionária, tanto pela decorrente interrupção de energia aos consumidores, como pelas multas aplicadas pelo Operador Nacional de Sistemas (ONS) decorrentes da indisponibilidade do serviço. A manutenção de sua integridade operativa garante maiores níveis de confiabilidade e continuidade no fornecimento de energia [3,4].

Os estudos aqui apresentados, também visam adquirir uma base teórica e experimental que propicie o desenvolvimento de futuros analisadores ou sensores voltados para o diagnóstico de gases chave gerados pela decomposição dos sistemas isolantes de equipamentos elétricos.

## **1.2 Objetivo**

O objetivo deste estudo é avaliar o uso da espectroscopia no infravermelho próximo associada a métodos quimiométricos na determinação de gases chave proporcionando subsídios para o desenvolvimento futuro de instrumentação dedicada, baseado nesta



tecnologia, que possibilite a detecção prematura de falhas incipientes em equipamentos elétricos imersos em óleo mineral isolante, através das análises de hidrocarbonetos gasosos (metano, etano, etileno e acetileno).

### **1.3 Estrutura do Trabalho**

Esta tese está dividida em sete capítulos, sendo o primeiro capítulo uma introdução ao tema mostrando a relevância do estudo e o objetivo geral do trabalho.

O Capítulo 2 apresenta os equipamentos elétricos que são isolados por óleo mineral, destacando a importância dos transformadores de potência no contexto da energia elétrica. Este capítulo mostra também as principais características do isolamento elétrico e o sistema de preservação do óleo, evidenciando a importância de manter sua integridade.

O Capítulo 3 versa sobre as falhas que afetam o sistema de isolamento e suas características, bem como a formação dos gases relacionados às falhas e os dispositivos para manter o sistema livre destas. O capítulo aborda também os métodos de análise já existentes para detectar e diagnosticar falhas a partir das análises de gases dissolvidos no óleo. O capítulo enfatiza ainda o estado da arte, onde são apresentados os principais trabalhos publicados sobre os métodos analíticos desenvolvidos ou em desenvolvimento, para aplicar no diagnóstico de falhas em transformadores, suas diversas metodologias e equipamentos.

O Capítulo 4 apresenta o escopo do trabalho, discutindo os principais conceitos teóricos da espectroscopia no infravermelho próximo, NIR, sua instrumentação e aplicação. Também é discutida a importância do emprego de ferramentas estatísticas de regressão multivariada, ou seja, ferramentas quimiométricas para o tratamento de dados. Finalmente, são descritos os diferentes instrumentos e células de medidas que foram desenvolvidos como ferramentas necessárias e essenciais para a obtenção dos dados em laboratório visando avaliar a real possibilidade de aplicar a técnica NIR na determinação on-line dos gases chaves.

No capítulo 5 é discutida a forma de obtenção dos dados experimentais empregando dois espectrofotômetros construídos no próprio laboratório e posteriormente empregados para a determinação de metano, etano, etileno e acetileno, em condições semelhantes às aquelas encontradas no colchão de gás acumulado acima do óleo em transformadores selados ou em relés detectores de gases, tipo relé Buchholz.

O Capítulo 6 apresenta estudos sobre a viabilidade da aplicação da técnica NIR na determinação de hidrocarbonetos gasosos dissolvidos no óleo mineral. Neste caso, um instrumento foi especialmente desenvolvido em laboratório de tal forma a permitir a determinação em fase gasosa, da concentração dos hidrocarbonetos após sua extração a partir do óleo mineral isolante. O conceito utilizado no desenvolvimento deste instrumento é inédito e deve servir como base para a construção do protótipo que possuirá características necessárias ao monitoramento *on-line* dos gases produzidos devido à degradação do óleo mineral isolante em transformadores de potência.

O capítulo 7 apresenta as conclusões do trabalho realizado enfatizando os principais aspectos da possibilidade da aplicação da espectroscopia NIR e quimiometria para o diagnóstico de gases livres ou dissolvidos em óleo mineral isolante visando à indicação de falhas em transformadores elétricos de potência. São apresentadas também algumas sugestões de trabalhos futuros buscando indicar as possibilidades de aplicação dos resultados encontrados neste estudo.

---

***CAPÍTULO 2: O USO DO ÓLEO MINERAL COMO  
ISOLANTE DE EQUIPAMENTOS ELÉTRICOS***

---

## 2.1 Sistema de isolamento em equipamentos elétricos

Nos equipamentos elétricos imersos em líquido isolante, o sistema de isolamento é composto basicamente por um líquido isolante e a isolação sólida. Existem muitos materiais que podem ser empregados como isolantes em equipamentos elétricos, tais como hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), ar, nitrogênio, os óleos minerais e vegetais, além de materiais sólidos como papel, resinas e plásticos naturais ou sintéticos, dentre outros [9,10].

Um dos principais parâmetros que envolvem a normalidade de operação dos equipamentos elétricos é o estado de isolação interna formada pelo óleo mineral e a isolação sólida (papel) que cobre as bobinas, conforme pode ser observado na Figura 1. Danos nessa isolação resultam na degradação destes dielétricos e, por consequência reduzem a vida útil destes [9]. O papel isolante imerso em óleo e aquecido por tempo prolongado fica com sua resistência mecânica comprometida, podendo com isto diminuir a sua resistência de isolamento e não resistir à esforços de curtos-circuitos e surtos de tensão, afetando todo o sistema isolante [3].

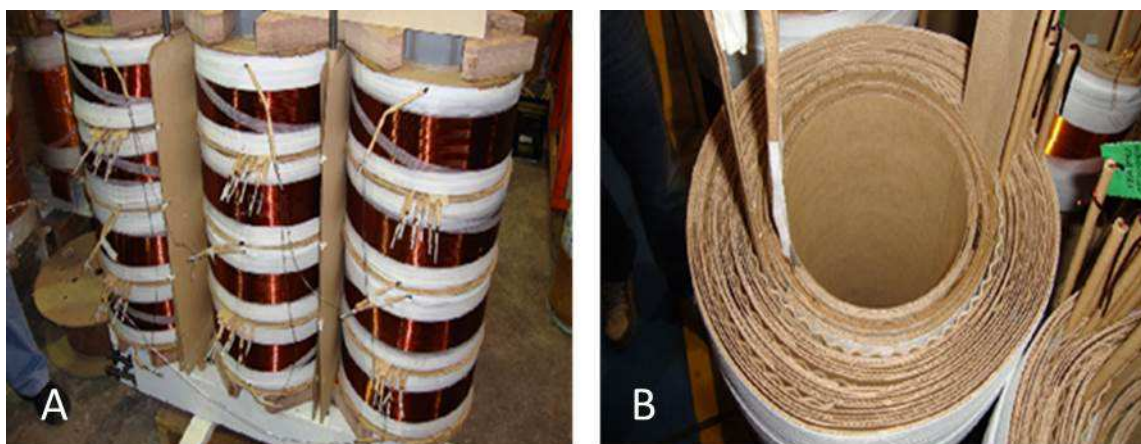


Figura 1: (A) Sistema de isolamento de um transformador mostrando os enrolamentos e (B) a isolação sólida (papel) vista de cima. Fotos obtidas na visita técnica à Itaipu Transformadores em junho de 2011.

Os óleos minerais, originalmente fornecidos de acordo com as especificações vigentes da Agência Nacional do Petróleo (ANP), são aplicáveis em certos tipos de transformadores, reatores, disjuntores, comutadores, capacitores de alta tensão, chaves e outros equipamentos elétricos [5]. Estes equipamentos são empregados na geração, transmissão e distribuição da energia elétrica e o monitoramento da qualidade do óleo é fundamental para garantir uma operação confiável.

Como fluidos isolantes, os óleos minerais devem ser altamente estáveis e suas principais funções são [2, 3, 4, 10, 11,12]:

- Garantir o isolamento elétrico;
- Evitar descargas elétricas parciais e arcos elétricos entre as espiras nas bobinas;
- Promover a troca térmica para refrigeração do equipamento.

A isolação elétrica em equipamentos de alta tensão tem como função principal minimizar o fluxo de corrente entre os condutores submetidos à diferenciais de potencial elétrico, suportando o campo elétrico resultante [9]. Deve também apresentar propriedades mecânicas, térmicas e químicas condizentes com sua função dielétrica.

A confiabilidade e a vida útil dos transformadores, reguladores de tensão e outros equipamentos elétricos dependem em grande parte da conservação do óleo isolante utilizados nestes equipamentos. As alterações nas características físico-químicas impactam diretamente no desempenho destes [13].

Além das funções e características já citadas, para atender satisfatoriamente o seu papel múltiplo de dielétrico, o óleo deve possuir e conservar certas propriedades básicas como a seguir [5]:

- Rigidez dielétrica suficiente para suportar as tensões elétricas impostas pelo serviço;
- Viscosidade adequada para que sua capacidade de circular e transferir calor não sejam prejudicados. A viscosidade recomendada em cada aplicação consta de normas técnicas, e está relacionada à temperatura, sobretudo à temperatura máxima admissível;
- Propriedades adequadas às condições climáticas esperadas no local de instalação dos equipamentos;
- Resistência à oxidação adequada para assegurar uma vida útil satisfatória.

A tensão de ruptura ou da rigidez dielétrica são parâmetros que necessitam ser avaliados rotineiramente uma vez que indicam o grau de envelhecimento do óleo. Quando o óleo perde suas propriedades isolantes (2 a 3 anos), é necessário aplicar processos de regeneração ou filtragem ou, em caso extremo, fazer a substituição do óleo [10]. O processo de regeneração resgata as propriedades elétricas do óleo, mas este processo não garante suas propriedades originais contra a oxidação favorecendo o envelhecimento mais rápido.

Os principais fatores primários externos que levam à degradação do papel e do óleo são o aquecimento, umidade e o oxigênio. Alguns dos produtos da degradação, assim como a umidade e o aquecimento podem ter seus efeitos ampliados pela aplicação de um campo elétrico [9]

Como os transformadores são equipamentos empregados em todas as fases do processo de produção e no uso de energia elétrica, praticamente toda a energia gerada, passa por um ou mais transformadores. Tal aplicabilidade faz destes, os equipamentos mais importantes do sistema elétrico de potência [13,14]. A Figura 2 apresenta um desenho esquemático de um transformador de potência.

Os transformadores de potência podem ser caracterizados como máquinas elétricas de elevada complexidade funcional, em que várias características podem diferenciar de um equipamento para outro e dependem da interação de diversos componentes para um funcionamento adequado [15,16].

Os componentes dos transformadores são apresentados resumidamente a seguir [1, 15, 16, 17, 18,19]:

- Parte Ativa: compreendem as bobinas (enrolamentos do primário e do secundário), o núcleo, conexões e o sistema de isolamento. O núcleo é geralmente constituído por material ferromagnético. Já os enrolamentos são constituídos de fios de cobre, através de bobinas cilíndricas podendo ser isolados com papel ou envernizados;
- Tanque principal: tanque de aço preenchido com material isolante, em geral óleo mineral isolante, onde a parte ativa é imersa;
- Tanque de expansão do óleo ou conservador: pertence ao sistema de preservação do transformador e permite a expansão do volume de óleo do transformador devido às variações de temperatura do sistema. Suas características podem variar de acordo com as especificações dos transformadores;
- Buchas: pertencem ao sistema de conexão e são dispositivos de porcelana empregados com a finalidade de isolar os terminais das bobinas do tanque do transformador;

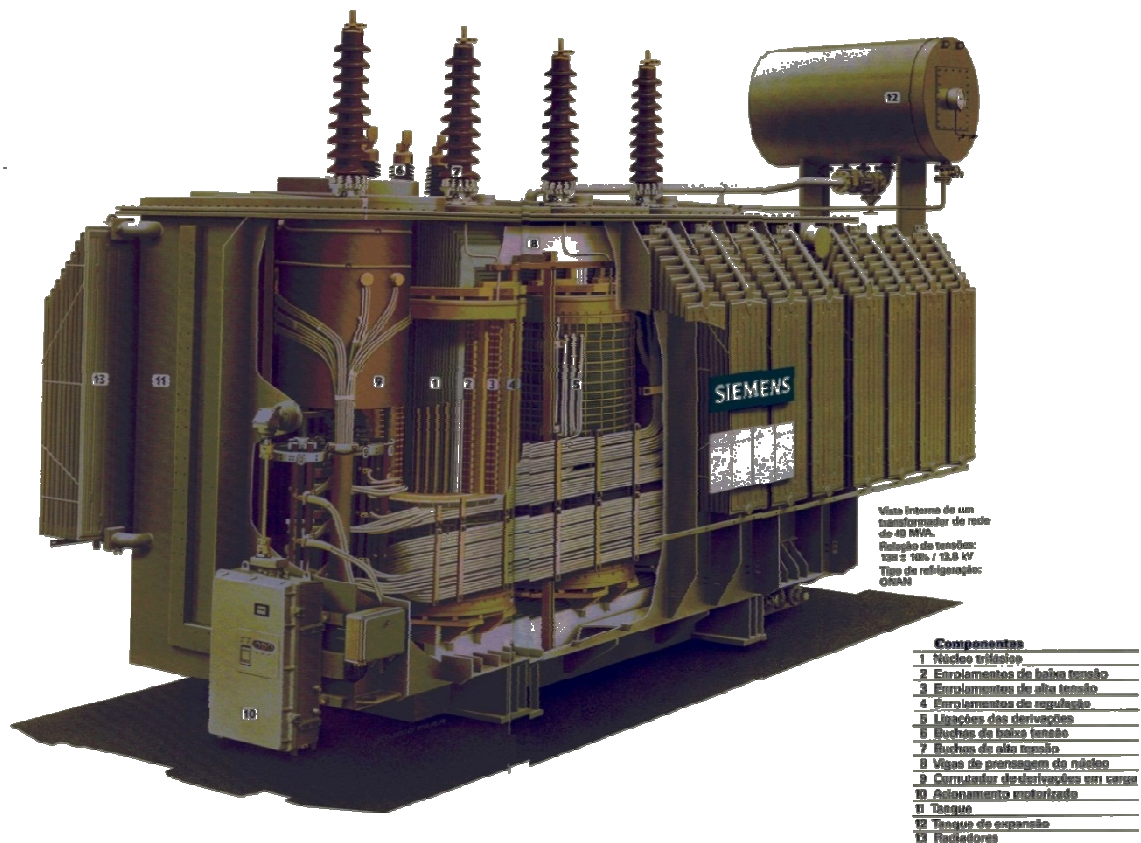


Figura 2: Desenho esquemático de um transformador e seus principais componentes [16].

- Comutador sob carga: dispositivo eletromecânico que proporciona a variação dos níveis de tensão pelas mudanças dos terminais dos enrolamentos de regulação, sem que o transformador seja desligado;
- Radiadores/Trocadores de calor: são instalados na parte externa do tanque e responsáveis pela circulação do óleo isolante através de aletas que, em contato com o ar ambiente diminuem a temperatura do óleo.

Na operação dos transformadores, as perdas no núcleo e enrolamentos geram um significativo calor interno que, se não for removido, pode aumentar significativamente a taxa de envelhecimento dos componentes metálicos e reduzir a vida dos sistemas de isolamento. Um dos objetivos básicos dos projetos construtivos destes equipamentos é limitar as temperaturas internas, de forma a equilibrar o calor gerado pelo carregamento elétrico nos enrolamentos e no núcleo do transformador com a capacidade de transferência de calor do sistema de circulação do óleo [2,19].

Transformadores de potência são equipamentos muito confiáveis e projetados para durar em torno de 40 anos. Porém, sua vida útil é muito dependente da deterioração do sistema isolante e conseqüentemente da temperatura de operação. Somado a esses fatores, o sistema elétrico brasileiro tem operado acima da capacidade nominal de seus equipamentos, favorecendo sua degradação e reduzindo sua vida útil econômica para cerca de 30 anos, o que eleva a possibilidade de falhas [20, 21].

Além disso, a maioria dos transformadores em operação atualmente, está em serviço por muitos anos e sob diferentes condições ambientais, elétricas e mecânicas. Os custos envolvidos com a reparação destes equipamentos, bem como a perda econômica por interrupção da produção industrial, pode representar um prejuízo de milhões de dólares.

Desta forma existe a necessidade premente de aprimoramentos contínuos nos processos de manutenção e de acompanhamento do estado de deterioração dos transformadores. Através de investimento em melhorias desses processos é possível elevar a vida útil dos transformadores para até 50 ou 60 anos [21].

A manutenção exerce importante fator na redução dos problemas em equipamentos elétricos como todo. A manutenção preditiva tem sido reconhecida como técnica eficaz de gerenciamento, pois sua proposta é fazer um monitoramento regular de todas as condições dos equipamentos e, ainda monitorar o rendimento operacional e as instalações. Ela representa uma boa técnica de prevenção pois, além de eliminar as manutenções corretivas, pode prevenir falhas e como resultado maximizar intervalos de reparos por danos (manutenção corretiva) e reparos programados (manutenção preventiva), maximizando o rendimento no processo produtivo, uma vez que os equipamentos ficarão por mais tempo em operação [4,21].

## **2.2 Óleo Mineral Isolante**

A quantidade do óleo nos transformadores varia de acordo com sua capacidade de carga e tamanho físico. Uma unidade típica de um sistema de distribuição de 25 kVA, contém cerca de 76 litros de óleo e, por outro lado, um transformador de 400 MVA pode conter até 37800 litros [23]. Os óleos de transformadores elétricos, com relação à quantidade utilizada em equipamentos elétricos, representam a maior parte dos óleos isolantes usados mundialmente,



de forma que as trocas de óleo por transformador representam desde alguns litros de óleo a mais de 40 m<sup>3</sup> [13].

A Companhia General Electric usou pela primeira vez o óleo mineral em um transformador, em 1892, quando a atenção da indústria estava voltada para pesquisas sobre as propriedades do óleo como aplicação dielétrica e o desenvolvimento de processos de produção de um fluido de melhor qualidade

Em 1899, após identificação das propriedades características do óleo mineral, uma refinaria passou a produzir óleos minerais específicos para transformadores. Testes com óleos vegetais datam da mesma época, mas estes apresentavam valores inferiores de viscosidade, ponto de fulgor e permissividade.

No começo de 1934, nos Estados Unidos da América, centenas de transformadores isolados com ascarel (mistura de bifenil policlorinatos – PCB e clorobenzenos) foram fabricados. Contudo, a produção do ascarel foi proibida em meados dos anos 70, e os transformadores com ascarel foram retirados de operação na maioria dos países, pois foi comprovada sua toxicidade para as pessoas, animais e meio ambiente [13].

Os óleos isolantes oxidam-se em serviço sofrendo alterações de suas propriedades físicas e químicas. A cor torna-se escura e surge odor em consequência da formação de compostos ácidos leves, que são seguidos de depósitos geralmente acompanhados pelo aumento da viscosidade [24].

Além do óleo mineral obtido a partir da destilação de petróleo, outros produtos tem sido objeto de pesquisas para a melhoria dos fluidos isolantes que mantenham as mesmas propriedades, mas com ênfase na baixa inflamabilidade. Atualmente são listados os silicões, os hidrocarbonetos de baixo peso molecular, os poliésteres e polialfaolefinas e os ésteres naturais (óleos vegetais). Apesar das vantagens ambientais, as alternativas de aplicação destes materiais ainda carecem de pesquisas específicas que determinem as propriedades dielétricas exigidas e que possuam custos e disponibilidade que permitam o uso contínuo em transformadores [11].

Óleos minerais novos, sem contato anterior com o equipamento, são recursos limitados e devem ser manuseados com conhecimento de suas características. Já, os óleos minerais usados são, pela maioria das legislações, considerados rejeitos controlados. Se ocorrerem derramamentos, isso pode ter impacto negativo sobre o ambiente, especialmente se o óleo

estiver contaminado por poluentes orgânicos persistentes, como as bifenilas policloradas (PCBs) [5].

Apesar das restrições ambientais relacionadas ao uso do óleo mineral e de toda tecnologia envolvida no desenvolvimento de novos materiais isolantes, estes somente serão considerados aplicáveis em função do custo e de sua disponibilidade. Sendo assim, o óleo derivado do petróleo poderá continuar a ser o mais utilizado, uma vez que ainda é o de menor custo, de acesso imediato para grandes volumes e o de maior aplicabilidade [15].

Devido à complexa composição dos óleos minerais isolantes, suas características somente podem ser conhecidas com base em suas propriedades físicas, químicas e elétricas [3]. A combinação destes parâmetros pode fornecer informações quanto à composição e o comportamento do óleo, podendo ser empregados como critério de qualidade para os óleos novos e usados, permitindo uma avaliação mais sistemática de seu desempenho quando em operação.

### **2.2.1 Composição do óleo mineral**

As características do óleo mineral isolante são dependentes de sua natureza química e do processo de preparação e obtenção utilizadas. O petróleo e, por conseguinte, o óleo pode ser classificado em parafínico, naftênico, aromático e de grupos intermediários de moléculas, sendo os dois primeiros os mais utilizados. As estruturas básicas das moléculas contidas no óleo são compostas por hidrogênio e carbono, formando os hidrocarbonetos como mostrado na Figura 3. Além dos hidrocarbonetos, há uma pequena proporção de outros compostos, também chamados de heterocompostos, além de impurezas como compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio. Estima-se que o número de compostos existentes no óleo mineral isolante seja em torno de 2900 [3].

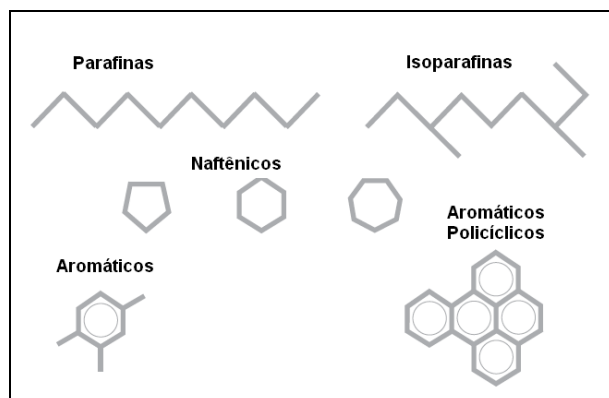


Figura 3: Estruturas básicas dos hidrocarbonetos constituintes do óleo mineral [25].

Tendo em vista a presença de um elevado número de componentes em diferentes quantidades no óleo, a sua utilização como isolante, não depende somente de sua composição, mas também, de uma série de parâmetros físico-químicos. Assim, o estabelecimento de limites para estes parâmetros tem como objetivo alcançar uma uniformidade de comportamento do óleo como isolante e obter referências de qualidade para sua utilização [25].

Os óleos minerais mais usados são os de base naftênica, devido às suas características como baixo ponto de fluidez, baixa viscosidade e melhor poder solvente que os parafínicos.

### 2.2.2 Características Físico-Químicas e Dielétricas

Através de propriedades físico-químicas como índice de neutralização ou de acidez, teor de água, ponto de fulgor, estabilidade à oxidação e a tendência à absorção de gases, pode-se avaliar a estabilidade química dos líquidos isolantes e o grau de envelhecimento do óleo mineral. As propriedades citadas estão resumidas na Tabela 1.

Algumas destas características servem não somente como parâmetros de projeto de isolamento, mas também na avaliação e acompanhamento do óleo em serviço, indicando uma possível contaminação, estimativa de sua deterioração ou determinação de suas condições funcionais [3].

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do óleo isolante [3].

<b>Ensaio/Método</b>	<b>Descrição</b>
Cor/ MB 351	Indica a formação de borra, sinal de envelhecimento do sistema de isolamento. Indica também o estado de oxidação do óleo.
Densidade/ NBR 7148	Permite a classificação do óleo como naftênico ou parafínico.
Tensão Interfacial/ NBR 6234	Está associada à degradação do óleo.
Teor de água/ NBR 10710	Permite determinar a concentração de água dissolvida, indicando a perda nas propriedades elétricas.
Índice de neutralização ou acidez/ NBR 14248	Permite a quantificação da presença de contaminantes polares ácidos que são os principais produtos de oxidação.
Estabilidade à oxidação	Usada para determinar a resistência à degradação do óleo na presença de oxigênio.
Ponto de Fulgor	É a menor temperatura na qual formam vapores inflamáveis na superfície do óleo.

Com relação às propriedades dielétricas, a rigidez dielétrica é o parâmetro mais importante no estudo do desempenho do óleo isolante. Ela representa a capacidade do isolante suportar a aplicação de campos elétricos sem a perda de sua característica de dielétrico. Esta característica pode ser obtida e avaliada através da aplicação de uma tensão entre dois eletrodos separados por uma distância fixa. A tensão aplicada é elevada até o valor de ruptura do dielétrico. O valor da tensão em que ocorre a ruptura é definido como tensão de ruptura e a rigidez é medida em kV/cm e leva em conta a distância de separação dos eletrodos. O valor da rigidez dielétrica para óleos novos e secos (sem umidade) é de aproximadamente 200 kV/cm [2].

Alguns fatores influenciam os valores obtidos para a rigidez dielétrica do óleo isolante, dentre eles a temperatura, a estrutura dos eletrodos e as impurezas existentes. A tensão de ruptura ou a rigidez dielétrica varia também com a classe de tensão em que o óleo é usado, bem como do equipamento em que é empregado.

O óleo de um transformador, em operação, torna-se altamente contaminado com o passar dos anos. Os agentes contaminantes resultam da deterioração térmica, oxidativa e elétrica do óleo ou da isolação sólida. A tensão de ruptura do óleo pode diminuir em virtude de seu envelhecimento. Para o acompanhamento de óleos em uso, normalmente são realizados os ensaios de rigidez dielétrica, teor de água, tensão interfacial e fator de potência. Estes ensaios permitem diagnosticar o estado em que se encontra o óleo.

## 2.3 Sistemas de preservação do óleo mineral isolante

Variações da temperatura ambiente ou do próprio carregamento ou regulador de tensão provocam a expansão ou contração do volume de óleo, fazendo com que estes equipamentos absorvam o ar atmosférico para seus interiores, deixando o óleo isolante em contato com a umidade e o oxigênio. Tanto o oxigênio quanto a água aceleram o processo de oxidação do óleo, produzindo ácidos e compostos polares, provocando o envelhecimento também do papel e do sistema isolante como um todo [4].

Para minimizar estes efeitos, foram desenvolvidos dispositivos de preservação do óleo isolante, que são fundamentais para a prevenção da deterioração do óleo, evitando a contaminação por umidade, impurezas e oxigênio do ar, além de reduzir os riscos envolvidos com as falhas, diminuindo assim as intervenções de manutenção, tratamento e regeneração do óleo.

Os sistemas de preservação podem ser divididos em dois grupos: sistemas abertos e sistemas fechados ou selados. No Brasil até a década de 60 utilizavam-se os sistemas abertos de preservação, sendo que a partir desta data, os sistemas fechados começaram a ser mais adotado, com uso de bolsas ou membranas de borracha, similares aos usados na Europa. Existem ainda os sistemas fechados com gás inerte que são originários dos EUA [4].

As características dos sistemas de preservação são [3, 4, 9, 18]:

a) Sistemas abertos: ocorre o contato entre o óleo isolante do transformador e o ar atmosférico que pode ser de forma direta ou através de um dispositivo secador de ar. Existem cinco tipos principais de sistemas abertos, tais como:

- *Respiro direto sem conservador*: raramente encontrados, pois provocam aceleração do processo de oxidação;
- *Respiro direto com conservador (tanque de expansão aberto)*: utilizam o conservador para manter o mínimo contato do óleo com o ar atmosférico, propiciando a variação de volume x temperatura;
- Respiro através de sílica gel sem conservador e com conservador;
- *Sistema desidratador por congelamento (Drycol)*. A Figura 4 mostra dois destes sistemas abertos de preservação.

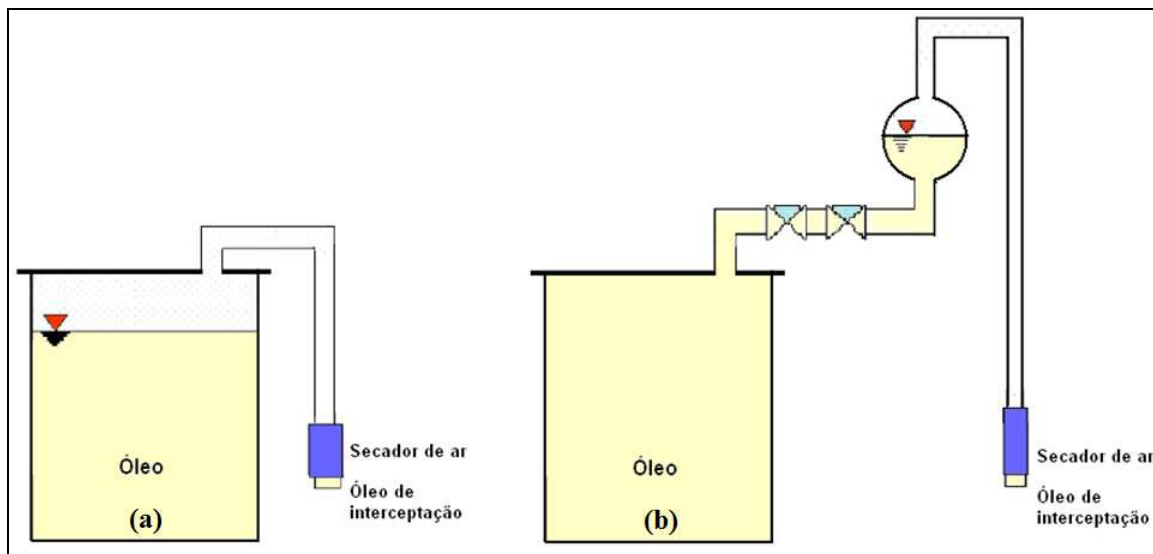


Figura 4: Sistemas abertos de preservação (a) com respiro através de sílica gel sem conservador e (b) com respiro através de sílica gel com conservador [4].

b) Sistemas fechados de preservação ou selados: não ocorre o contato do ar atmosférico. É o sistema mais usado atualmente. Os tipos mais frequentes são:

- *Tanque totalmente cheio de óleo*: usado em pequenos transformadores, ficando totalmente selado e cheio de óleo, isolando a atmosfera;
- *Sistema de tanque de ar selado, sem conservador*: usado em pequenos e médios transformadores, ficando completamente selado, porém deixando um espaço sobre o nível do óleo para absorver a variação de volume do óleo em função da temperatura;
- *Sistema de tanque de ar selado com gás inerte - sem conservador*: isola o óleo do ar, selando o transformador completamente, preenchendo o espaço vazio acima do óleo com nitrogênio, possuindo, na sua maioria, um regulador de pressão;
- *Sistema de tanque de ar selado com gás inerte e conservador*: o nitrogênio é colocado em um reservatório sanfonado externo ao transformador, absorvendo as variações de volume do óleo em função da temperatura;
- *Sistema de diafragma de ar selado a pressão constante com membrana ou bolsa/bexiga*: utiliza membrana de borracha ou bolsa de composição adequada para suportar o óleo de um lado e ar de outro, instalada no conservador, visando isolar o óleo da atmosfera, expandindo ou contraindo, à medida que o volume do óleo varia com a temperatura de operação;

- Sistema de tanque de ar selado com bolsa no conservador conforme Figura 5;
- Sistema de tanque de ar selado com colchão de gás inerte no tanque principal.

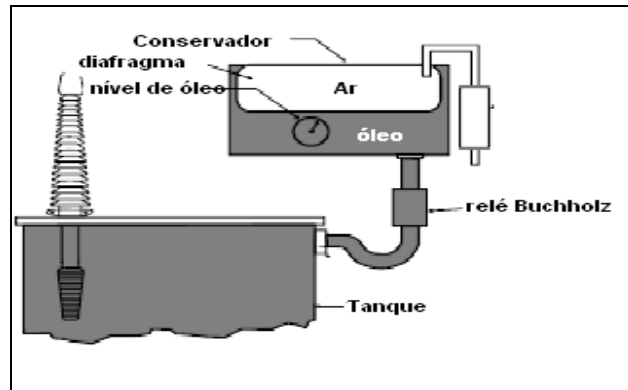


Figura 5: Sistema fechado de preservação em transformador com tanque de expansão (conservador) e diafragma [22].

## 2.4 Dispositivos de proteção de transformadores

Os dispositivos de proteção dos transformadores são aplicados com duas finalidades principais:

- Isolar o transformador do sistema de ocorrência de um defeito ou falha;
- Proteger o transformador contra sobrecarga ou curtos-circuitos nas linhas ou outros equipamentos por ele alimentados [27].

Os defeitos internos de transformadores ao se manifestarem envolvem na maioria dos casos correntes de baixa intensidade e, se o transformador não for retirado de operação, as correntes aumentarão e poderão provocar danos irreversíveis. Por esta razão, dispositivos de proteção são muito importantes como ferramentas de prevenção de riscos e torna-se imprescindível que sejam instrumentos eficientes e de alta sensibilidade e de resposta rápida de atuação [28].

Os defeitos dos transformadores podem ser divididos em dois tipos [27]:

- Defeitos no interior do tanque que são provocados por falhas do isolamento dos enrolamentos, podendo ser devido a curto-circuitos entre espiras, curtos entre fases, defeitos nos comutadores de tensão sob carga ou a vazio, defeitos por falhas de isolamento

entre chapas do núcleo ou falta de aterramento deste, ou mau contato em algum terminal pelo baixo nível do óleo isolante.

- Defeitos externos ao tanque que podem ser provenientes de perfurações ou contornos de buchas; curtos-circuitos nas barras ou cabos de ligação entre o transformador e os seus disjuntores.

Os dispositivos de proteção a serem usados em um transformador, para a detecção de falhas que ocorrem no interior dos sistemas de isolamento, podem efetivamente garantir que o tempo de desconexão de uma falha interna seja o menor possível. Existem vários tipos de relés e não há normas ou padrões rígidos que determinem quais os dispositivos que devem ser aplicados. A aplicação destes dispositivos depende em geral das necessidades e dos critérios de segurança e operação dos equipamentos.

Os relés detectores de gases podem ser usados em transformadores que possuam conservadores, podendo ser convencionais ou selados. O relé irá detectar a evolução de gases gerados antes dos danos serem maiores. Este relé é normalmente montado sobre a tampa do transformador com uma ligação de tubo a partir do ponto mais elevado da tampa do flutuador.

Dentre os vários tipos de relés utilizados para a proteção de transformadores, e principalmente para a detecção de falhas no interior do tanque do mesmo, pode ser destacado o relé detector de gás tipo relé Buchholz, que está diretamente relacionado aos gases formados.

#### **2.4.1 Relés detectores de gás ou relé Tipo Buchholz**

Os relés Buchholz [27, 29,30], são dispositivos de proteção de transformadores de potência imersos em óleo isolante e só podem ser usados em transformadores com conservador convencional ou selado, devendo ser instalado entre o conservador e o tanque principal. O relé é colocado no tubo entre o tanque principal e o conservador conforme Figura 6B e é concebido para interceptar qualquer gás que for produzido no óleo. Ele irá operar tanto pelas pequenas falhas que fazem com que o gás se acumule como para as grandes falhas que forçam o óleo através do relé a uma velocidade elevada.



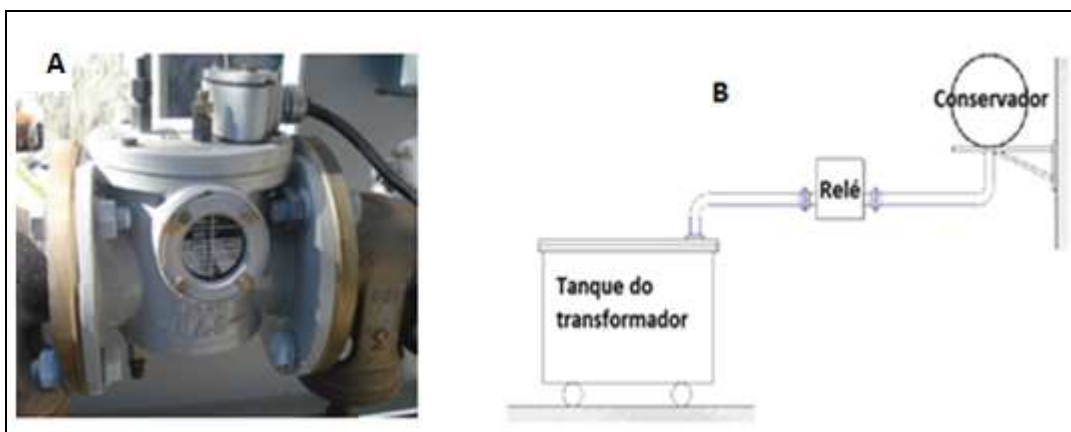


Figura 6: (A) Foto de um relé tipo Buchholz [29] e (B) desenho esquemático mostrando o local de instalação do relé no transformador.

Através de uma câmara coletora de gases que pode acumular a evolução de gases livres produzidos por pequenos arcos elétricos internos, e acionar o alarme antes que danos de maiores proporções possam ocorrer na parte ativa dos transformadores.

Na parede lateral do relé tipo Buchholz (Figura 6A) há uma janela com visor de vidro, com escala graduada em centímetros cúbicos ( $\text{cm}^3$ ), que serve para avaliar o volume de gás acumulado em sua parte superior. Uma válvula posicionada no topo da câmara coletora permite a coleta de amostra de gás e pode ser utilizada para a adaptação de um analisador para monitoramento em tempo real dos gases produzidos e acumulados devido à decomposição do óleo isolante.

---

***CAPÍTULO 3: FALHAS QUE AFETAM O ISOLAMENTO  
DOS TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA***

---

### **3.1 Degradação do Óleo Mineral Isolante**

Durante o processo de operação, o sistema isolante composto pelo óleo e papel normalmente apresenta uma diminuição de sua vida útil e mudanças consideráveis acontecem em suas propriedades físicas, químicas e elétricas. Como consequência, ocorre principalmente:

- Deterioração das propriedades isolantes do óleo;
- Aceleração do processo de degradação da celulose;
- Formação de borra (material que se deposita na parte ativa dos transformadores, dificultando a transferência de calor).

#### **3.1.1 Processo Oxidativo do Óleo**

A reação de oxidação no óleo tem início quando o oxigênio entra em contato com hidrocarbonetos instáveis. O oxigênio pode estar livre no ar, dissolvido no óleo ou ser um produto da degradação da celulose.

A reação de oxidação é a forma mais comum de degradação do óleo mineral isolante e é catalisada pelo cobre proveniente das bobinas, pelo ferro do núcleo e principalmente pela água, que é um subproduto da oxidação da celulose e do óleo. O processo é ainda acelerado por fatores como: elevação da tensão, vibrações, choques mecânicos e aquecimento.

A reação acontece numa etapa inicial com formação de radicais livres, e formação do radical peróxido [3]. Na etapa de propagação, a quantidade suficiente de radicais livres pode reagir com hidrocarbonetos ou com o hidrogênio para formar hidroperóxidos e peróxidos. O hidroperóxido por ser instável, se dissocia em dois radicais muito reativos que reagem com hidrocarbonetos gerando uma grande variedade de compostos de oxidação e outros radicais livres que, por sua vez, reagem com novas moléculas de hidrocarbonetos, liberando novos radicais, em uma reação em cadeia. Esta etapa é denominada etapa de ramificação, sendo característica da oxidação em altas temperaturas (acima de 100°C). O mecanismo básico das principais reações de oxidação está apresentado na Tabela 2.

Alguns hidroperóxidos se decompõem resultando produtos como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres e água. Estes produtos levam a um aumento da viscosidade, a

formação de sedimentos, borras e compostos insolúveis e provocam um escurecimento do óleo e levando a uma perda da rigidez dielétrica do sistema. Ácidos, sedimentos, borras e produtos intermediários também causam problemas de degradação do papel [31].

Tabela 2: Mecanismo de oxidação do óleo isolante

Descrição da reação	Reação oxidativa
Formação de radical livre	$\mathbf{R-H} \rightarrow \mathbf{R\cdot}$ (catalisada por $\mathbf{O_2}$ )
Formação de radical peróxido	$\mathbf{R\cdot} + \mathbf{O_2} \rightarrow \mathbf{R-O-O\cdot}$
Formação de hidroperóxido	$\mathbf{R-O-O\cdot} + \mathbf{R'-H} \rightarrow \mathbf{ROOH} + \mathbf{R'\cdot}$
Formação do hidroperóxido em radical peróxido	$\mathbf{ROOH} + \frac{1}{2} \mathbf{O_2} \rightarrow \mathbf{ROO\cdot} + \mathbf{\cdot OH}$

Na etapa final, ocorrem reações de polimerização, ou seja, várias moléculas reagem formando um composto de alta massa molar (mais pesado que o óleo) que se deposita sob a forma de borra. A borra se deposita sobre a parte ativa do transformador impedindo a transmissão do calor [3]. Atualmente, inibidores de oxidação como o di-terciário-butilparacresol (DBPC), são adicionados aos óleos minerais isolantes.

### 3.1.2 Degradação Térmica dos Óleos Minerais

Os hidrocarbonetos sob a ação do calor se degradam em outros hidrocarbonetos com massas molares menores, gerando fragmentos de vários tamanhos, incluindo àqueles de massa molar relativamente baixa, sendo, portanto gasosos. Essas reações obedecem as leis da termodinâmica e assim, os produtos são gerados por pirólise, em função da temperatura.

Os gases formados pela decomposição dos materiais isolantes do transformador são dissolvidos total ou parcialmente no óleo, sendo diluídos e transportados por todo seu volume. Tal decomposição é mais intensa quando existem falhas no funcionamento do transformador. A presença dos gases possibilita a obtenção por meio da análise de uma amostra, de informações a respeito do estado de deterioração dos diversos pontos que estejam em contato com o óleo mineral isolante [4,33].

Um aumento de pressão ou temperatura aumenta a quantidade de gás que o óleo pode conter. Se a temperatura do óleo se eleva devido ao aumento da temperatura ambiente ou da

carga conectada no transformador, o óleo se expande e a pressão aumenta. Quando a pressão cai, o óleo apresenta um conteúdo de gás maior do que ele pode suportar. O excesso de gases, eventualmente, difunde-se para fora do óleo depois de algum tempo (alguns dias ou semanas), dependendo da proporção da superfície de óleo exposta ao gás e do volume total de óleo. Se a pressão cai repentinamente, as bolhas de gás podem se formar no óleo, reduzindo a rigidez dielétrica [4].

Os principais gases gerados durante a operação de um transformador de potência são:

- Hidrocarbonetos gasosos e hidrogênio: metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ );
- Óxidos de carbono: monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ );
- Gases não provenientes de falhas: nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ).

Ao longo dos anos, pesquisadores correlacionam as falhas elétricas e térmicas com os gases dissolvidos no óleo ou os gases livres formados. Se uma falha incipiente estiver presente, a concentração dos gases acima citados pode aumentar significativamente. Sendo assim, a detecção destes gases pode ser o diagnóstico de possíveis falhas ocorrendo no interior do transformador, possibilitando uma intervenção preventiva e evitando as paradas bruscas [32].

### **3.2 Características das falhas no sistema de isolamento**

Atualmente, a busca pela operação cada vez mais segura e sem interrupções no fornecimento da energia elétrica evidencia a necessidade de estudos e análises de problemas envolvendo as falhas em transformadores. O desenvolvimento de metodologias e ferramentas computacionais tem avançado para uma melhor avaliação do risco de falhas e para a aplicação de novos métodos de diagnóstico e ensaios que permitam a identificação e a minimização do grau de risco destas [32].

As falhas podem ser definidas como qualquer interrupção forçada do equipamento elétrico ou quando surgem problemas que requerem a sua remoção para reparos ou troca [4]. Elas podem ter origem elétrica, mecânica ou térmica.

A operação do equipamento elétrico na presença de falhas pode causar sérios danos aos mesmos e, portanto, é de grande interesse detectar a falha incipiente, ou seja, em seu estágio inicial.

### 3.2.1 Mecanismo de formação do gás

O mecanismo de formação do gás está associado à decomposição do óleo e do papel no sistema de isolamento, além de outros fatores que serão mencionados.

Para que seja possível detectar e diagnosticar uma falha na isolamento interna de um transformador e tomar medidas preventivas, é fundamental identificar a presença de determinados gases, estejam eles dissolvidos no óleo, nas partes superiores dos transformadores ou no relé de gás [4,33,34].

Dependendo do nível de energia das falhas, várias ligações químicas dos hidrocarbonetos são quebradas produzindo diferentes tipos de moléculas. Principalmente, gases combustíveis e não combustíveis são gerados no processo de recombinação de moléculas e encontram-se dissolvidos no óleo totalmente ou parcialmente, podendo também ser encontrados livres no espaço gasoso acima do óleo ou nos dispositivos de proteção, como os relés [34,36,37].

Como já foi mencionado, o óleo mineral isolante é formado por uma mistura de hidrocarbonetos contendo cadeias carbônicas ligadas por carbono e hidrogênio. Quando falhas térmicas ou elétricas ocorrem no sistema óleo-papel, as ligações entre as moléculas existentes podem ser rompidas e as quebras dessas ligações geram fragmentos instáveis na forma iônica ou de radicais livres, tais como:  $H^{\bullet}$ ,  $CH_3^{\bullet}$ ,  $CH_2^{\bullet}$ ,  $CH^{\bullet}$ ,  $C^{\bullet}$ , além de outras formas mais complexas. Estes fragmentos formados se recombinam rapidamente, através de reações complexas formando novas moléculas como hidrogênio ( $H_2$ ), metano ( $CH_3-H$ ), etano ( $CH_3-CH_3$ ), eteno ou etileno ( $CH_2 = CH_2$ ) e etino ou acetileno ( $CH \equiv CH$ ), compostos derivados de propanos e butanos (C3 e C4), além de partículas sólidas de carbono e polímeros [34,36,37].

As principais falhas responsáveis pelo surgimento de gases no óleo mineral isolante podem ser classificadas em três categorias: descargas parciais, aquecimento e arcos elétricos.

As descargas elétricas parciais, também chamadas de descargas de corona, são provocadas pela ionização de um fluido nas proximidades de um condutor, a qual ocorre devido ao campo elétrico muito intenso nessa região [38].

Cada tipo de falha afeta o óleo ou o papel isolante de uma forma diferente, dependendo da energia envolvida, da sua localização e da sua ocorrência contínua ou intermitente, gerando quantidades de gases dissolvidos característicos. É usualmente aceito que as descargas parciais, atuando sobre o óleo mineral e sobre o papel isolante, produzem hidrogênio e metano e baixas concentrações de etano e etileno [38].

O processo de formação dos gases da Tabela 3 pode ser analisado conforme a energia envolvida nas falhas, como a seguir:

- Falhas de baixa energia, tais como descargas parciais do tipo corona, favorecem quebras de ligações fracas, do tipo C-H (338 kJ/mol) e a formação predominante de hidrogênio ( $H_2$ ) e também de metano ( $CH_4$ ) em menor proporção;
- Maiores energias ou maiores temperaturas são necessárias para quebrar ligações C-C e suas recombinações em gases com ligações simples C-C (607 kJ/mol), ligações duplas C=C (720 kJ/mol) ou ligações triplas C $\equiv$ C (960 kJ/mol) seguindo processos de alguma similaridade aos observados nos processos de craqueamento de óleo industrial no petróleo. São favorecidas maiores concentrações de etileno ( $C_2H_4$ ), mas ainda metano ( $CH_4$ ) e etano ( $C_2H_6$ ) em menores proporções;
- Já o acetileno ( $C_2H_2$ ) é formado em maiores quantidades principalmente em condições de arco elétrico, onde o canal de condução ionizada está em altíssima temperatura pontual (acima de 1000°C). Este gás pode também ser formado à temperaturas menores (<800°C), mas em concentrações menores;
- A decomposição da celulose forma predominantemente  $CO_2$  (dióxido de carbono) e CO (monóxido de carbono).

A formação dos gases no óleo está diretamente relacionada à elevação da temperatura. A partir de um aumento de temperatura pontual, na faixa entre 260°C e 360°C, são gerados metano e etano, além de hidrogênio cuja concentração apresenta um crescimento quase linear em relação à temperatura. Acima de 360°C, além dos gases já mencionados, a degradação do

óleo produz etileno. Acima de 500°C e com maior intensidade acima de 700°C surge acetileno dissolvido no óleo. Tal temperatura é atingida durante a ocorrência de arcs elétricos [3,22,34,36,37].

Tabela 3: Processo de formação dos gases com falhas e os percentuais de produção destes. [38]

Corona no Óleo		Pirólise no Óleo	
H <sub>2</sub>	88%	H <sub>2</sub>	16%
CO <sub>2</sub>	1	CO <sub>2</sub>	traço
CO	1	CO	traço
CH <sub>4</sub>	6	CH <sub>4</sub>	16
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	41
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	traço
Arco no Óleo		Pirólise da Celulose	
H <sub>2</sub>	39%	H <sub>2</sub>	9%
CO <sub>2</sub>	2	CO <sub>2</sub>	25
CO	4	CO	50
CH <sub>4</sub>	10	CH <sub>4</sub>	8
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	35	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,3

O arco elétrico é resultado de uma ruptura dielétrica de um fluido entre dois eletrodos, a qual produz uma descarga elétrica devido a um fluxo de corrente em meio normalmente isolante, como o óleo mineral dos transformadores. Tal fenômeno provoca temperaturas elevadas, superiores a 700°C. Acima dessa temperatura são produzidas quantidades significativas de acetileno e hidrogênio que se encontram dissolvidos no óleo, além de metano e etileno em menores quantidades [3,34,36,37]. Os gases gerados durante as falhas e que são geralmente encontrados em transformadores são mostrados na Figura 7. Sua ocorrência



encontra-se relacionada à temperatura na qual são produzidos e à proporção relativa da sua formação.

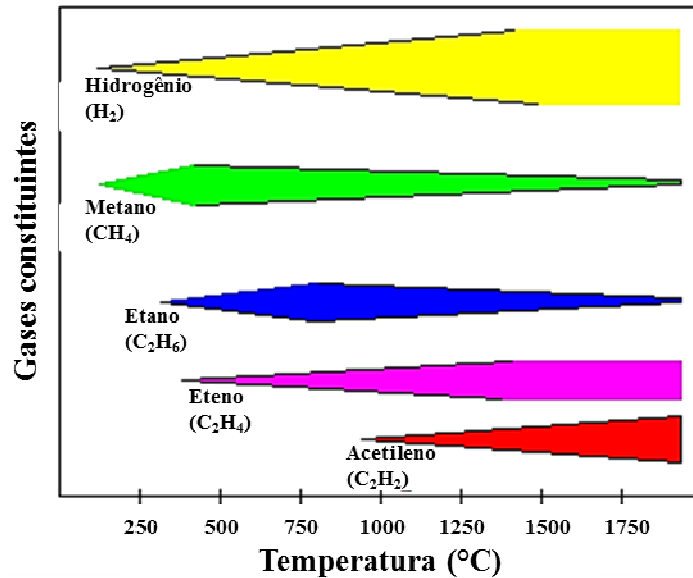


Figura 7: Gases gerados durante as falhas [38].

No caso da falha envolver a celulose também haverá aumento da concentração de dióxido de carbono e monóxido de carbono, dissolvidos no óleo.

### 3.2.2 Tipos de falhas e os gases característicos

Algumas ocorrências que podem evoluir para falhas catastróficas em transformadores e que podem ser detectadas pelo monitoramento dos gases gerados são [38]:

- Arco elétrico: frequentemente causado devido à perda ou mau contato de conexões dentro dos transformadores causados por vibrações;
- Corona: descargas elétricas no enrolamento;
- Sobreaquecimento do óleo: aquecimento exagerado do óleo isolante e de outras partes do equipamento, ou quando o óleo está em más condições necessitando de reciclagem ou regeneração, resultando em transferência de calor ineficiente;
- Degradação da celulose: o papel de material isolante enrolado em torno das bobinas torna-se frágil e começa a se deteriorar.

A Figura 8 apresenta as proporções típicas de gases combustíveis dissolvidos no óleo mineral isolante de transformadores de potência na presença de descargas parciais, aquecimento e arco elétrico. Tais proporções podem variar consideravelmente dependendo da temperatura na qual o óleo estiver submetido. O tipo e a quantidade de um gás característico, denominado gás chave, é utilizado para determinar se existem falhas ocorrendo no interior dos equipamentos, bem como o tipo de falha, o grau ou a gravidade do problema.

A técnica de análise de gases dissolvidos no óleo é usada como ferramenta de diagnóstico para monitoramento de transformadores isolados a óleo mineral. Este método é aceito universalmente para localizar e identificar falhas incipientes térmicas e elétricas. Esta análise não é uma ciência exata, mas sim uma aproximação baseada no histórico operacional do transformador e na experiência de campo.

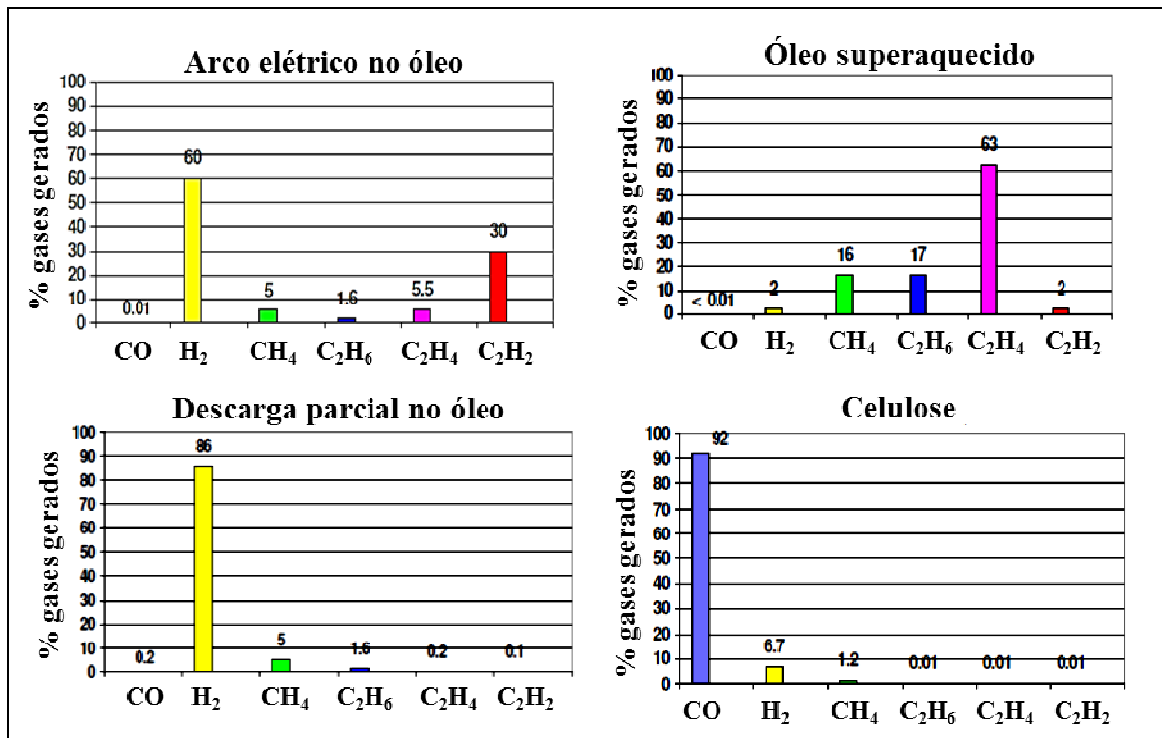


Figura 8: Percentual de gases gerados e as falhas respectivas [38].

Testes e ensaios periódicos podem detectar falhas incipientes, avaliar as condições de deterioração e orientar as medidas para evitar o envelhecimento prematuro e a progressão das falhas, evitando assim um enorme prejuízo à concessionária de energia proprietária do equipamento.

Durante a vida útil do transformador, amostras de óleo são colhidas com o equipamento em operação e enviadas a um laboratório que irá testar as condições deste óleo cujo resultado facilitará a tomada de decisão quanto ao que fazer com o óleo e/ou com o equipamento. A análise de gases deve ser feita periodicamente, por métodos manuais e/ou automáticos e os resultados são computados e juntamente com um histórico do óleo e do transformador em questão, possibilitando um diagnóstico do grau de envelhecimento e desgaste dos transformadores e determina a sua vida útil [33,41].

Métodos padrão ASTM se baseiam na extração e determinação dos gases dissolvidos no óleo isolante elétrico usando cromatografia gasosa. Métodos padrões, como ASTM D3612-01 [41] e a norma brasileira ABNT-NBR 7070 [33], especificam que a análise quantitativa de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, etileno, acetileno, propano e propileno, que são gases característicos da decomposição do óleo isolante mineral, devem ser realizados por Cromatografia Gasosa, método denominado de DGA (*Dissolved gas analysis*). Mas, estudos realizados demonstraram que a determinação de C3 e C4 não altera o diagnóstico de falhas [3], e até o momento não foram feitas pesquisas neste sentido.

Tabela 4: Classificação do óleo em serviço [38]

Falhas ou Defeitos	Tipo de material envolvido	Gases mais encontrados
Corona	Óleo	H <sub>2</sub>
	Celulose	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
Pirólise	Óleo – baixas temperaturas	CH <sub>4</sub>
	Óleo – altas temperaturas	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , (CH <sub>4</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )
	Celulose – baixas temperaturas	CO <sub>2</sub> (CO)
	Celulose altas temperaturas	CO (CO <sub>2</sub> )
Arco Elétrico	Óleo e papel	H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , (CH <sub>4</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )

Em vista da necessidade de se obter um diagnóstico confiável das condições de operação dos transformadores de potência, começaram a surgir na literatura diversos estudos a respeito da formação de gases no isolamento desses equipamentos [37]. Paralelamente, diversos métodos de diagnóstico de falhas a partir da análise da concentração desses gases foram sugeridos ou aperfeiçoados. Algumas dessas publicações, que tiveram maior impacto em meados dos anos 60, ainda são utilizadas na forma de normas e recomendações.

### 3.3 Métodos de análise para diagnóstico das falhas

Os métodos de diagnósticos que possibilitam verificar o estado do equipamento e o grau de envelhecimento dos transformadores podem ser: químicos, elétricos, térmicos e mecânicos. Atualmente, métodos que possibilitem o monitoramento *on-line* (em tempo real) encontram-se em pleno desenvolvimento, com adoção de diversas técnicas analíticas e sensores de fibras ópticas, além do avanço pela aplicação das técnicas de Inteligência Artificial.

Desta forma, é importante ressaltar os avanços tecnológicos aplicados aos métodos químicos de análise já existentes, e mostrar as novas técnicas analíticas para melhor adquirir e identificar as informações sobre as condições operacionais e o sistema de isolamento.

#### 3.3.1 Análise de gases dissolvidos (DGA) no óleo isolante

Diagnósticos eficazes são aqueles que podem ser realizados sem interrupção da operação do equipamento elétrico e sem afetar suas condições. A essência do diagnóstico físico-químico é determinar a formação de produtos devido a decomposição do óleo isolante, através das análises de gases dissolvidos extraídos, e a análise dos parâmetros físicos e químicos que indicam a contaminação do óleo [39].

Dentre os objetivos do diagnóstico físico-químico estão:

- permitir correção do problema quando os limites toleráveis forem ultrapassados;
- monitoramento contínuo para identificar o equipamento potencialmente não confiável.

O método de análise de gases dissolvidos no óleo isolante, DGA (em inglês, *dissolved gas analysis*) é aplicado a transformadores desde a década de 60 e tem evoluído com o tempo, principalmente através da normalização de procedimentos para a análise cromatográfica e de diversos critérios associados ao diagnóstico para identificação dos mecanismos das falhas presentes nos transformadores em operação [40].

A década de 80 foi marcada pela evolução dos métodos de monitoramento *on-line*, com desenvolvimento de vários dispositivos que permitiram um diagnóstico mais preciso, minimizando as incertezas, uma vez que determinações em tempo real permitem o acompanhamento das taxas de evolução dos gases, um fator preponderante na tomada de decisões associadas à manutenção [40].

Do ponto de vista operacional, os procedimentos de detecção e análise dos gases combustíveis devem obedecer as seguintes prioridades (IEEE C 57.104, 2008) [34]:

a) Detecção: acusar a geração de algum gás que se encontra acima da quantidade considerada “normal” e utilizar critérios apropriados que possam identificar as possíveis anormalidades que por ventura estejam ocorrendo;

b) Avaliação: avaliar o impacto desta anormalidade na operacionalização do transformador, usando um conjunto de critérios ou recomendações;

c) Ação: recomendar uma ação, que vai desde a confirmação da existência da falha com análise suplementar, redução da carga, ou até mesmo a retirada de serviço da unidade.

O método DGA no óleo mineral isolante é universalmente aplicado e reconhecido como sendo simples e eficaz, visando prever a vida útil de um equipamento elétrico. A qualidade e a precisão da avaliação diagnóstica dependem diretamente do seu desempenho [39]. Constam deste, a identificação e a determinação dos gases dissolvidos no óleo e a interpretação destes dados para a detecção de possíveis falhas incipientes.

A análise dos gases dissolvidos é bem fundamentada pelos métodos e padrões [33,41] e pelos Guias de Interpretação IEC 60599 [37], IEEE C 57104 [34], cujas atualizações estão sendo sempre refeitas. Novas técnicas de extração de gases também para melhorias nas análises e divergências de resultados estão sendo avaliadas nos grupos de discussão do CIGRE [42,43] e introduzidas na norma IEC 60567 [36] e artigos técnicos.

Existem algumas limitações no diagnóstico obtido a partir da análise de gases por DGA, como:

- A interpretação dos dados não constitui uma ciência exata, necessitando de um conjunto de outras informações sobre o transformador (histórico de operação e falhas, design, carga de operação, temperatura a que está submetido dentre outros) [3,34].
- A análise de gases isoladamente não permite o diagnóstico, sendo necessário um histórico de análises e indicações de eventuais sobrecargas e falhas anteriores do transformador que está sendo analisado [16].
- A dificuldade no estabelecimento dos valores limites para cada gás, para a tomada de decisão, pois a taxa de formação e de produção de gás depende do design do

transformador, dos materiais usados e das condições de operação e das condições estressantes [44];

São várias as referências encontradas na literatura que estabelecem os valores normais ou típicos e os denominados valores limites (valores que ultrapassam os limites aceitáveis), proporcionando diferentes interpretações para o estabelecimento do diagnóstico de falhas [3, 40,45].

A Tabela 5 mostra os valores típicos visando determinar as condições de operação dos transformadores, apresentado pelo Guia de Interpretação de gases dissolvidos, IEEE C 57.104, de 2008 [34] e da Norma Brasileira, ABNT- NBR 7374 [46].

Tabela 5: Concentrações limites para gás dissolvido no óleo (ppm v/v)

Condições <sup>(a)</sup>	Hidrogênio H <sub>2</sub>	Metano CH <sub>4</sub>	Acetileno C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Etileno C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etano C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Monóxido de carbono CO	TDCG <sup>(b)</sup>
1	100	120	1	50	65	350	720
2	101-700	121-400	2-9	51-100	66-100	251-570	721-1920
3	701-1800	401-1000	10-35	101-200	101-150	571-1400	1921-4630
4	>1800	>1000	>35	>200	>150	>1400	>4630

(a) Condições de operação: condição, (b) TCDG – Total de gases combustíveis dissolvidos. 1: satisfatória, 2: limite maior que normal (deve ser investigado), 3: indica alto nível de decomposição e 4: excesso de decomposição- condição de falha.

### 3.3.1.1 Análise Cromatográfica

A metodologia DGA é a mais aceita para identificação de falhas incipientes e tem sido constantemente aperfeiçoada. Embora a técnica seja relativamente simples, precisa e amplamente conhecida, o diagnóstico baseado nos seus resultados mostra-se complexo. Há muitas variáveis associadas à técnica, desde a coleta da amostra, o processo de extração dos gases e exatidão das análises, até as interações entre materiais e interferências de fatores externos, o que pode conduzir a resultados diferentes entre laboratórios.

A cromatografia realizada em laboratório é o método analítico padrão de identificação e quantificação de gases dissolvidos em óleo de transformadores. A amostragem é feita no transformador em operação e muitos laboratórios usam seringas apropriadas tipo *gastight* para a amostragem do óleo e posterior determinação. No entanto, deve-se considerar algumas desvantagens [18,21, 47]:

- Procedimentos atuais de DGA envolvem amostragem de óleo em períodos de 6 a 12 meses para transformadores que não apresentam defeitos. Mas algumas falhas incipientes podem ocorrer ao longo destes períodos, impedindo a sua identificação e detecção a tempo;
- O tempo entre a coleta da amostra e a sua chegada ao laboratório é também importante, uma vez que longos períodos de tempo podem alterar o teor de gás em amostras de óleo mal armazenadas. O óleo extraído do transformador pode ser contaminado pelo ar, além do problema de que o gás hidrogênio ( $H_2$ ) é facilmente perdido através da seringa de amostragem;
- A necessidade de determinar CO e  $CO_2$  exige o uso de um detector de condutividade térmica com conversor catalítico devido sua baixa sensibilidade para CO. Essa abordagem é complexa e cara, pois necessita de grande quantidade de gases caros como argônio, hidrogênio e oxigênio, além de aumentar a possibilidade de erros analíticos;
- O sistema de extração dos gases [33,41,47], utiliza a extração à vácuo e emprega o mercúrio (tóxico), além de ser um método com apenas 70% de rendimento, indicando que o resultado apresentado quanto a concentração de gases pode ter erros.

Devido ao aumento da demanda de energia é necessário um elevado número de amostras de óleo coletadas e analisadas por DGA nos laboratórios. A estimativa é em torno de 1(um) milhão de amostras/ano em todo o mundo . A instalação de monitores *on-line* para gases dissolvidos está também crescendo e chega perto de 18.000 instalados atualmente. Vários desenvolvimentos associados ao aperfeiçoamento destes monitores estão em curso [44].

As Normas e Guias de Interpretação IEC 60.599 [37] e IEEE C 57.104 [34] mostram que existe um alto grau de imprecisão dos resultados de teores de gases dissolvidos, obtidos no laboratório, quando suas concentrações são baixas. Esta imprecisão pode afetar os cálculos, ocasionando incertezas nos diagnósticos de falhas. A repetibilidade, reprodutibilidade e exatidão são parâmetros de qualidade exigidos nas medidas de DGA. Resultados imprecisos de DGA podem gerar resultados ruins para o diagnóstico precoce de falhas (falsos positivos ou falsos negativos) e levar a um diagnóstico falso.

A má qualidade dos dados analíticos aumenta os custos de manutenção e reparação por causa dos testes desnecessários realizados em resposta aos falsos positivos e um aumento no risco de falhas súbitas por dificuldade de reconhecer falhas incipientes. Laboratórios que

fornece resultados fidedignos são os que operam com pessoal muito bem qualificado e seguindo procedimentos de calibração e, assim, aumentando os custos das análises [47].

Estudos que buscam melhorar as análises de DGA estão sendo realizados, para avançar no tocante à extração do gás a partir do óleo dissolvido, uma das fontes de erros analíticos. Novas técnicas de extração como: *headspace* à temperatura ambiente, *headspace* a 70°C, *Shaketest*<sup>TM</sup>, *Toepler* livre de mercúrio e degaseificação parcial livre de mercúrio, têm sido propostas como alternativas para melhoria do método de extração de gases a serem usadas em laboratórios de rotina, com precisão e confiabilidade comparáveis às técnicas de referência descritas nas normas ASTM e NBR utilizadas [44].

Estes novos procedimentos podem agilizar as determinações, permitindo análises de um número maior de amostras de óleo por ano a um custo menor, evitando o uso do mercúrio, de forma a atender às normas ambientais e regulatórias, aumentando o percentual de extração de gás e, ao mesmo tempo, melhorando a reprodutibilidade, repetibilidade e exatidão, uma vez que os resultados de ensaios de proficiência realizados, mostraram resultados discrepantes intra e interlaboratoriais.

### ***3.3.1.2 Interpretação de Resultados – Métodos de detecção de falhas***

A interpretação dos resultados de análise cromatográfica dos gases dissolvidos no óleo pode ser realizada através de diversos métodos, podendo ser uma ferramenta muito útil para avaliar o envelhecimento natural ou precoce da isolação, a detecção e a caracterização das falhas incipientes ou em evolução [3].

É importante uma análise do óleo novo, antes de entrar em operação, e imediatamente após, para ser estabelecido um parâmetro de referência que permita realizar o acompanhamento da evolução da taxa de formação ao longo do processo produtivo.

A análise dos gases pode ser feita, basicamente de duas formas: a primeira levando em conta as relações de gases, onde são estabelecidas faixas de valores prováveis para a ocorrência de determinados tipos de falhas e a outra, levando em conta a formação do gás mais significativo para aquele tipo de falha, também chamado gás chave.

Atualmente, estão em intenso desenvolvimento métodos desenvolvidos a partir de técnicas de inteligência artificial, que levam em conta os critérios historicamente definidos, ou ainda, dados históricos de diagnósticos obtidos para determinados equipamentos [49].



Os métodos de diagnóstico visam detectar e diagnosticar a ocorrência de falhas nos transformadores de potência. A metodologia empregada para interpretação dos resultados a partir da análise de gases dissolvidos no óleo mineral tem fundamento no tipo e na quantidade relativa de cada gás [38]. Como métodos convencionais de diagnóstico de falhas incipientes no óleo isolante de transformadores podem ser citados os mais usados:

- Método do gás-chave;
- Método Clássico de Rogers;
- Método sugerido pela NBR 7274 – IEC 599;
- Método de Dörnenburg;
- Triângulo de Duval;
- Método da soma de gases dissolvidos.

Resumidamente, os métodos são apresentados a seguir:

a) Método do Gás-chave

Método recomendado pela IEEE C 57.104 [34] e que se baseia na observação dos gases mais significativos e suas proporções visando o diagnóstico de falhas em transformadores de potência. O gás mais significativo relativo a cada falha é chamado de gás-chave. Os gases-chave referentes às principais falhas são:

- Etileno (eteno): aquecimento agindo sobre o óleo;
- Monóxido de carbono: aquecimento agindo sobre o papel isolante;
- Hidrogênio: descargas parciais;
- Acetileno: arcos elétricos.

b) Método Clássico de Rogers

O método clássico de Rogers é baseado em quatro relações entre concentrações de cinco gases e limites de variação para estas relações. As relações utilizadas são:  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$ . Rogers propôs o emprego de duas tabelas, uma com códigos em função das faixas de valores obtidos para as relações gasosas e outra para estabelecer o diagnóstico final do estado do transformador por meio da combinação desses códigos [9,38].

c) Método sugerido pela NBR 7274 – IEC 599 [50]

A norma NBR 7274 [46] sugere a utilização de um critério semelhante ao método de Rogers, com algumas variações nos limites das relações de concentração de gases e alterações na interpretação dos valores obtidos para o diagnóstico. Além disso, foi suprimida a razão  $C_2H_6/CH_4$ , por considerar que a mesma é indicada apenas para uma faixa limitada de temperatura de decomposição. A Tabela 6 apresenta os possíveis diagnósticos do estado do transformador de potência segundo o método proposto pela NBR 7274 [46].

Tabela 6: Diagnósticos prováveis [46]

Caso	Falha característica	$C_2H_2/ C_2H_4$	$CH_4/ H_2$	$C_2H_4/ C_2H_6$
DP	Descargas parciais	NS	< 0,1	< 0,2
C1	Centelhamento	0-0,6	0,1-1	< 1
D1	Descargas de baixa energia	>1	0,1-0,5	> 1
D2	Descargas de alta energia	0,6-2,5	0,1-1	> 2
T1	Sobreaquecimento $t < 300^\circ C$	< 0,01	>1	< 1
T2	Sobreaquecimento $300^\circ C < t < 700^\circ C$	< 0,1	>1	1-4
T3	Sobreaquecimento $t > 700^\circ C$	< 0,2*	> 1	> 4

Observação: NS= o valor esperado de acetileno deve ser abaixo do limite de detecção do método utilizado. \* Um incremento do valor da quantidade de acetileno pode indicar que a temperatura do ponto quente é maior que  $1000^\circ C$ .

A observação mais importante referente à Norma [46] é que: “além da caracterização da falha considera-se a concentração total dos gases combustíveis, bem como as taxas de evolução de cada gás”.

De acordo ainda com esta norma, os valores e critérios destas concentrações recomendados para a melhor avaliação da situação dos equipamentos são as seguintes:

- 0 – 400 ppm: concentração de gases combustíveis baixo.
- 400 – 900 ppm: concentração de gases combustíveis médio.
- 900 – 1500 ppm: concentração de gases combustíveis significativo.
- 1500 – 2500 ppm: concentração de gases combustíveis alto.
- Acima de 2500 ppm: concentração de gases combustíveis muito alto.

d) Método de Dörnenburg

O método de Dörnenburg [37] baseia-se nas relações  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ . Por este método três tipos de diagnósticos são possíveis: decomposição térmica, descargas de baixa intensidade (efeito Corona) e descargas de alta intensidade (arcos elétricos). O critério original estabelecido por Dörnenburg não contemplava o diagnóstico positivo, ou seja, de condições normais do isolamento.

e) Método da soma de gases dissolvidos

Neste método, determina-se o volume de gás que pode ser gerado durante um longo período por uma falha relativamente insignificante ou em um espaço de tempo curto, por uma falha mais severa. Assim, mais importante do que a concentração de gases dissolvidos no óleo é a taxa com que essa concentração aumenta [34].

f) Triângulo de Duval

Duval propôs um método [36] para identificação de falhas em transformadores de potência baseado na concentração percentual relativa de acetileno ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) e metano ( $\text{CH}_4$ ) dissolvidos no óleo mineral isolante. O método ficou conhecido como triângulo de Duval pelo fato de o diagnóstico da falha ser realizado pela localização de um ponto em um triângulo, representado na Figura 9.

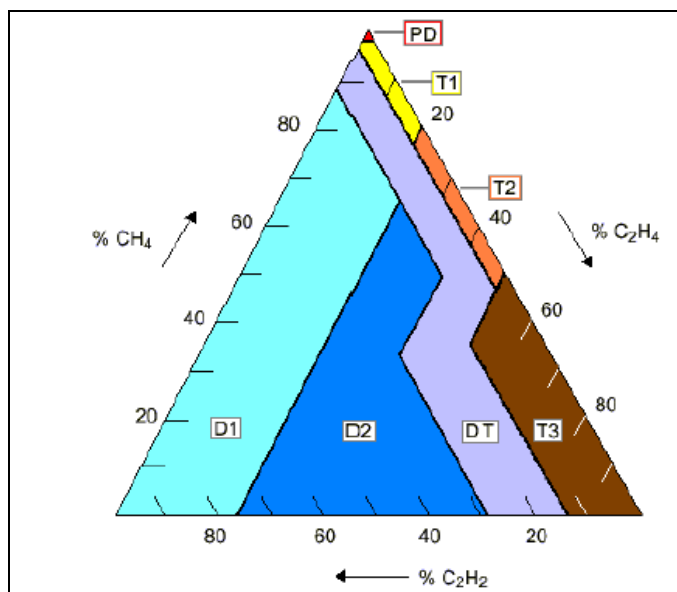


Figura 9: Triângulo de Duval onde: PD: Descargas Parciais (corona), T1: Faltas Térmicas abaixo de 300 °C (pontos quentes); T2: Faltas Térmicas entre 300 ° e 700 °C (pontos quentes); T3 Faltas Térmicas Maiores que 700 °C (pontos quentes); D1: Descargas de Baixa Energia (Centelhamento); D2: Descargas de Alta Energia e DT: Ocorrência Simultânea de Falta Térmica e arco limite e Limites de taxas de geração de gases por mês [38].

Através de estudos realizados pelas aplicações dos diversos métodos de interpretação de resultados, foram encontradas algumas limitações, que serão apresentadas a seguir [45,49,50]:

- Os métodos da IEC, Dornenburg e Rogers identificam as falhas por meio de três proporções de gases ( $C_2H_2/C_2H_4$ ,  $CH_4/H_2$  e  $C_2H_4/C_2H_6$ ). Estas proporções podem conduzir a um número significativo de casos sem diagnóstico por apresentar valores de razão fora das zonas de falhas.
- O método do gás chave pode conduzir a um grande número de diagnóstico errados e o método do triângulo de Duval é uma abordagem gráfica sem essas limitações e que apresenta pontos normalizados de  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  e  $C_2H_2$  em um sistema de coordenadas triangular. Comparações de resultados mostram que o triângulo apresentou um número menor de erros de diagnóstico quando comparado com os outros.
- A precisão das razões de DGA para os gases e a confiabilidade dos diagnósticos é afetada pela precisão dos resultados de medição. Embora estes cálculos possam ser feitos manualmente, o número e a complexidade das análises é um problema. Muitos modelos matemáticos e computacionais, baseados em inteligência artificial, têm sido desenvolvidos para aperfeiçoar estes métodos de diagnósticos.

Os valores absolutos de concentração de cada tipo de gás podem ser empregados para indicar a ocorrência de problemas internos nos transformadores. Por outro lado, a taxa na qual os gases de falha de um transformador são gerados constitui, uma informação muito mais valiosa do que os valores absolutos das concentrações dos gases dissolvidos no óleo isolante [51].

### **3.3.2 Análise de gases livres presentes em fases gasosas**

A composição de gases livres em si não é suficiente para determinar o caráter de um defeito ou falha. No entanto, a proporção da concentração de componentes separados ajuda a diferenciar entre os tipos de falhas térmicas ou elétricas, além do que a taxa de geração destes gases pode determinar a rapidez do processo de degradação e decomposição do isolamento [39].

Através da análise de gases livres no relé Buchholz, obtém-se a quantidade de gases produzidos desde o último escape do óleo, mas não é indicativo da história do gás emergente. A análise dos gases recolhidos no relé Buchholz, empregado como informação adicional à análise dos gases dissolvidos no óleo, permite a elaboração de um diagnóstico de falhas mais precisas [4, 46].

As bolhas de gases formadas se dissolvem totalmente no óleo enquanto este não estiver saturado e desde que seu contato com o mesmo seja por um período de tempo longo. Se o contato for por curto período de tempo, as bolhas não se dissolvem totalmente e o excesso se acumulará na parte superior do transformador, no relé Buchholz. Portanto análises de gases recolhidos no relé Buchholz comprovam que, quando o óleo está saturado de gases, pode haver uma troca entre os gases dissolvidos e os da bolha até ser atingido um equilíbrio [3].

A Tabela 7, apresenta a solubilidade, volume a volume dos gases no óleo isolante de transformadores a 101 kPa e 25°C [3].

Tabela 7: Solubilidade dos gases no óleo [3].

<b>Gases</b>	<b>Solubilidade % v/v</b>
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	7,0
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	8,6
Monóxido de carbono (CO)	9,0
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	16,0
Metano (CH <sub>4</sub> )	30,0
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	120,0
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	280,0
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	280,0
Acetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	400,0

Nas condições de equilíbrio, a fração molar dos gases dissolvidos no óleo é igual à pressão parcial dos mesmos gases da fase gasosa, com a qual está em contato. A composição em porcentagem de volume da fase gasosa de um transformador selado com colchão de gás ou da mistura acumulada no relé Buchholz, obtida teoricamente, pode também oferecer informações para o diagnóstico de falhas incipientes [3], uma vez que os gases formados além do limite de saturação do óleo podem escapar e serem colhidos no relé Buchholz. Quando isso ocorrer, o poder de isolamento do óleo deve estar comprometido.

Se os gases recolhidos pelo relé Buchholz forem imediatamente analisados, logo após a ocorrência da atuação do relé auxiliar de bloqueio do transformador (após o alarme), o gás acetileno deverá ser identificado na composição destes gases, indicando a ocorrência de arco

elétrico de grande intensidade. Através da adaptação de um sensor específico no próprio relé Buchholz pode-se obter informações on-line sobre a presença ou não dos gases combustíveis, evitando desta forma que o transformador seja reenergizado [4].

A velocidade de produção dos gases é diretamente proporcional à taxa de liberação de energia, desta forma, defeitos de baixa taxa (descargas parciais, pontos quentes de temperatura relativamente baixa), produzem gases lentamente e esses provavelmente se dissolverão no óleo. As taxas mais altas (altas temperaturas no núcleo, por exemplo) produzirão gases mais rapidamente e grande parte deles provavelmente estará concentrada no relé de gás, com composição aproximada de equilíbrio com gases dissolvidos [4,37].

Quando o gás se acumular lentamente, a análise de gases dissolvidos no óleo fornecerá mais informações do que a análise de gases livres. Esta análise é indispensável para determinar a velocidade de produção de gases e, através disso, controlar a evolução da taxa de gás formada de uma falha que existe ou que existirá [3,4].

Quando a análise de gases livres for realizada, deverá ser necessário converter as concentrações de seus constituintes em concentrações equivalentes às dos gases dissolvidos. Essa comparação entre as concentrações equivalentes pode fornecer informações valiosas sobre a velocidade de deslocamento das bolhas de gás no óleo e sobre a velocidade de produção do gás. O cálculo das concentrações dos gases equivalentes às concentrações de gases livres pode ser feito usando o coeficiente de solubilidade de *Ostwald* para cada gás separadamente [3, 4, 34].

Para um gás determinado, o coeficiente de *Ostwald* ( $K$ ) é definido pela Equação 1, onde os coeficientes de *Ostwald* para os vários gases em óleos isolantes minerais a 25°C são apresentados na tabela 8.

$$K = \frac{\text{gás na fase líquida}}{\text{gás na fase gasosa}} \quad (1)$$

Os valores da Tabela 8 são válidos para óleos minerais isolantes com massa específica igual a 0,855 g/cm<sup>3</sup> a 15,5°C. Para óleos com diferentes massas específicas, pode-se corrigir o valor através da Equação 2:

$$K_{\text{corr}} = K \frac{0,98 - \mu}{0,13} \quad (2)$$

Onde:  $\mu$  = massa específica do óleo de interesse em g/cm<sup>3</sup> a 15,5°C [3, 33]

Tabela 8: Coeficiente de solubilidade de *Ostwald* [3].

Gás	Coeficiente (K) a 25°C
H <sub>2</sub>	0,0558
O <sub>2</sub>	0,179
N <sub>2</sub>	0,0968
CO	0,133
CO <sub>2</sub>	1,17
CH <sub>4</sub>	0,438
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,59
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,76
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,22

Os resultados da análise de gases livres recolhidos no relé podem ser interpretados da mesma forma que os resultados da análise de gases dissolvidos no óleo, em princípio, mas quando o relé tiver atuado e o gás acumulado em grande concentração, raramente haverá dúvida de que haja falha grave, mas mesmo assim, deverá ser feita a análise para comprovar e identificar a falha [4].

### 3.3.3 Estado da Arte para diagnóstico de degradação do óleo isolante

Pesquisas recentes têm apresentado avanços em várias técnicas de detecção de gás baseados em cromatografia gasosa, espectrometria de massas, espectroscopia de absorção no infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Entretanto, um grande problema ainda a ser estudado e resolvido, na utilização destas técnicas, se refere à necessidade de detecção com alta sensibilidade para vários gases simultaneamente. A maioria dos sistemas pode analisar apenas alguns destes gases e o limite de detecção muitas vezes não é o desejado. Este é o grande desafio do setor que tem provocado cada vez mais estudos e, conseqüentemente, mais avanços tecnológicos são esperados.

O uso da espectroscopia na região do ultravioleta tem sido uma ferramenta útil na avaliação do processo de oxidação do óleo isolante na identificação do grau de envelhecimento dos transformadores e, ao mesmo tempo, para verificar a qualidade do óleo isolante em uso.

Shoureshi & Permana [52], em seu estudo, apresentou uma nova abordagem baseada em um monitor usando absorvância de radiação na região do ultravioleta para classificar o

óleo mineral isolante e determinar o grau de conformidade de amostras de óleo. Os testes foram realizados com amostras que sofreram desgastes térmicos, elétricos e químicos mostrando uma correlação entre absorvância e o estado de degradação do óleo. Experimentos mostraram a aceitabilidade de amostras, dependendo do valor de absorvância no comprimento de onda de 390 nm. Foram testadas também as amostras para verificar se havia correlação entre absorvância e tipo de falha, verificando que no comprimento de onda de 390 nm, pode ser detectada no caso de um transformador que sofreu falhas, uma diferença na banda espectral.

Já o trabalho apresentado por Saha *et al.* [53], através da alteração de cor do óleo isolante, determina-se o seu grau de oxidação e conseqüentemente, seu processo de envelhecimento. Para monitorar as alterações da cor e associar com a absorvância do óleo, foram feitas determinações em um espectrofotômetro ultravioleta-visível para amostras decorrentes do processo de envelhecimento a 145°C. O espectro de absorção é caracterizado por um pico forte de absorção na região abaixo de 400 nm, com cauda de absorção estendida para o visível, região que detecta a cor castanha (alto grau de oxidação).

Alguns trabalhos foram desenvolvidos aplicando a espectroscopia no infravermelho, também com o objetivo de determinar a qualidade do óleo isolante, bem como avaliar o grau de oxidação do óleo, através da detecção de alguns grupos oxidantes como as carbonilas presentes nos ácidos orgânicos gerados pela oxidação do óleo. No estudo apresentado por Zakharich *et al.* [54] foi possível determinar a deterioração dos óleos isolantes a partir das análises dos espectros na região de 1710  $\text{cm}^{-1}$  usando filtros de analisadores infravermelhos. Pelo espectro na região do infravermelho médio, na faixa de número de onda compreendida entre 1730 a 1710  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado à vibração de grupos  $\text{C}=\text{O}$  (carbonilas), permite determinar o nível total de conteúdo de decomposição do óleo, decorrente de reações de decomposição por oxidação.

Para determinar grupos oxidados presentes nos óleos de transformadores, que provocam muitos danos no equipamento elétrico, Georgiev *et al.* [55] promoveram um estudo da oxidação dos óleos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O método foi desenvolvido para todos os produtos oxidados qualitativa e quantitativamente na região de 1800 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ . A espectroscopia FTIR é também um método poderoso para detectar os grupos carbonilas presentes nos ácidos orgânicos gerados como produto da oxidação do óleo.



Outra técnica analítica que vem sendo muito pesquisada para aplicações em determinação da qualidade do óleo isolante é a espectroscopia Raman. O espectro gerado pela espectroscopia Raman é devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática que incide numa molécula. Os espectros Raman são adquiridos irradiando-se a amostra com uma fonte de laser de radiação monocromática visível ou infravermelho próximo [56].

A instrumentação básica, utilizada na espectroscopia Raman, consiste em uma fonte laser direcionado à célula de amostra, onde o espalhamento é medido em ângulos retos para evitar a observação da radiação da fonte, um seletor de comprimento de onda, um transdutor de radiação para converter o sinal Raman em elétrico e um sistema de dados computacional. São vários os tipos de laser que podem ser adotados, de acordo com o comprimento de onda.

No trabalho proposto por Li *et al.* [54] um sistema de detecção Raman foi desenvolvido para o diagnóstico de múltiplos gases dissolvidos no óleo. O sistema proposto pelos autores, apresenta um dispositivo de carga acoplada (CCD) como detector multicanal de alta sensibilidade ligado a um espectrômetro Raman e um filtro para minimizar a incidência da radiação espúria. O sistema de configuração Raman desenvolvido permitiu a detecção de todos os gases típicos de falhas, com limites de detecção satisfazendo os requisitos da análise de gases em sistemas elétricos de potência.

### **3.3.4 Importância do monitoramento *on-line* e tecnologias associadas**

O monitoramento *on-line* vem se apresentando como uma tendência de aplicação de manutenção preditiva, pois permite a coleta de dados em tempo real, além de ser uma ferramenta de melhor avaliação das condições e desempenho dos equipamentos.

Podem ser citados como benefícios do monitoramento *on-line* em equipamentos elétricos, os seguintes aspectos: [58, 59]

- Redução de riscos de falhas inesperadas e interrupções forçadas;
- Otimização dos métodos;
- Aumento da vida útil dos equipamentos;
- Adequação da eficiência das atividades de manutenção, assim como redução do tempo de manutenção em equipamentos através do melhor conhecimento destes.

- Redução no trabalho de manutenção não planejada;
- Redução de inspeções em campo;
- Fornecimento de dados em tempo real que auxiliam a tomada de decisão sobre a operação dos transformadores.

Trabalhos recentes mostram que os avanços em metodologias associadas ao monitoramento *on-line* estão associados ao desenvolvimento de sistemas de diagnósticos inteligentes usando lógica Fuzzy, sistemas inteligentes e sistemas neurais, com o objetivo de melhorar os diagnósticos e identificar as falhas com mais precisão, através de processos matemáticos [60].

#### ***3.3.4.1 Instrumentos de monitoramento on-line empregados atualmente***

Existem no mercado diversos sistemas capazes de realizar a análise da concentração de gases dissolvidos em óleo de transformadores em campo, ou seja, na própria subestação. Esses sistemas ficam acoplados aos transformadores, servindo como mecanismos de monitoramento contínuo e dedicado. Mas, estes ainda são considerados de alto custo, não sendo justificável sua utilização em transformadores de pequeno e médio porte [21,52].

Vários são os monitores instalados *on-line* para detecção de gases provenientes de falhas. A maioria destes é desenvolvida para monitorar H<sub>2</sub>, sendo que alguns também monitoram o CO. Porém, os sistemas capazes de determinar todos os gases de interesse e associados às falhas, simultaneamente (hidrocarbonetos, além de H<sub>2</sub> e CO), são poucos e ainda em desenvolvimento, devido à complexidade das análises. Diferenças significativas, entre os resultados obtidos pelos dispositivos de campo e os resultados obtidos em laboratórios, mostram que os sistemas precisam ainda de modificações. Um dos problemas destes sistemas relaciona-se com a falta de manutenção destes instrumentos depois de instalados, o que causa a geração de resultados [44].

Dentre os grandes objetivos almejados pelos instrumentos usados *on-line* está o de reduzir o intervalo de tempo entre a amostragem do óleo e a sua análise, bem como a necessidade de uma interpretação rápida e correta dos resultados de DGA. Uma determinação de gases realizada em campo por meio de um analisador portátil, equipado com sensores

eletroquímicos pode complementar o método que emprega a cromatografia clássica contribuindo para uma interpretação rápida e correta da falha [58].

### 3.3.4.2 *Novas tecnologias de monitoramento on-line*

#### a) Sensores eletroquímicos

Os sensores eletroquímicos têm tomado parte em diversos estudos de desenvolvimentos de métodos *on-line*, pois, estes operam reagindo com o gás a ser detectado, produzindo um sinal elétrico proporcional à concentração do gás. Um sensor deste tipo consiste em um eletrodo de detecção e um eletrodo reagente, separados por uma fina camada de eletrólito. O gás que entra no sensor reage com a superfície do eletrodo reagente envolvendo um mecanismo de oxidação ou redução, onde a corrente proporcional à concentração do gás passa entre o anodo e o catodo e essa corrente medida, determina a concentração do gás [61].

Estes sensores têm excelentes características para uso em campo, uma vez que são pequenos e leves, além de possuírem estabilidade, mas são muito sensíveis a variações de temperatura, o que requer constante manutenção para manter a instrumentação em uma pressão e temperatura estáveis, além de exigir calibração periódica. Outra observação relevante está no fato de que, apesar de serem muito seletivos, não são totalmente blindados aos gases interferentes [62].

Embora existam diferentes tipos de sensores eletroquímicos, eles consistem basicamente dos seguintes componentes [62]:

- Barreira permeável ao gás (membrana hidrofóbica) usada para cobrir o eletrodo de detecção do sensor e, em alguns casos controla a quantidade de moléculas de gás que alcançam a superfície do eletrodo. O material mais utilizado é o PTFE (polifluoretileno);
- Eletrodo: metais nobres como platina ou ouro;
- Eletrólito: deve ser capaz de facilitar a reação e transportar íons;
- Filtro: deve ser instalado na frente do sensor e filtra os gases externos indesejados;
- Terminal de aquisição e gerenciamento de dados.

Estudos têm sido desenvolvidos usando sensores eletroquímicos para detecção dos gases H<sub>2</sub> e CO para os quais as membranas mais usadas são as de polímeros semipermeáveis

de PTFE ou copolímeros desenvolvidos através da membrana de poliperfluoretileno-polipropileno, com alto coeficiente de permeabilidade e menor tempo de equilíbrio. Apesar de ser um método de aplicação simples, viável e de baixo custo, apresentam erro analítico maior para hidrogênio que sofre com interferências do gás CO e vice-versa [58,59,61].

Um trabalho desenvolvido por Zylka [63] propôs um protótipo que realiza automação das medições, procedimentos, interpretação e identificação da falha, permitindo a tomada correta de decisão. O principal objetivo da pesquisa foi avaliar a aplicação de sensores de gás eletroquímicos para monitoramento dos gases de falhas gerados no óleo dos transformadores elétricos. É composto por dois dispositivos comerciais instalados no analisador. Os sensores são seletivos para H<sub>2</sub> e CO. No processo de extração do gás foi usado uma corrente de ar em fluxo contínuo. Foi montado um simulador das condições do transformador, gerando as falhas em laboratório para verificar as respostas dos sensores.

Outro dispositivo desenvolvido por Yanming *et al.* [64] para monitoramento *on line* de gás dissolvido em óleo foi denominado de Hydran 201Ti, que consiste de dois sensores (201 Ti), controladores (201 Ci-C) e um computador. O sensor que coleta os dados tem uma membrana polimérica interna que seleciona o gás a partir do óleo. Estes gases são mandados para o detector eletroquímico que reage com o oxigênio para produzir um sinal que é proporcional à taxa de reação. Depois o sinal é armazenado pela CPU, para em seguida ser transmitido. O controlador é responsável para computar os dados dos sensores e passar para o computador. O tratamento dos dados e a conversão para concentração é feita por um software Hydran-Host.

O trabalho apresentado por Qiping & Wude [51] compreende um monitor inteligente *on-line*, composto de uma seção de extração dos gases e outra de medição destes, a partir do óleo do isolamento de transformador. A seção de extração de gases compreende a passagem do óleo através de uma membrana permeável que se encontra na câmara de gás. Os gases extraídos são medidos com um grupo de sensores do tipo eletroquímico, com célula de combustível, para analisar H<sub>2</sub> e CO.

#### b) Sensores de Infravermelho e medidas espectrofotométricas

Avanços tecnológicos recentes têm permitido uma maior aplicabilidade de sensores de infravermelho para análise de gases *on-line*. Uma das vantagens apresentadas pela técnica é que, o sensor não entra em contato com a amostra (gás) a ser detectada, seus componentes

ficam protegidos e somente um feixe luminoso interage com as moléculas. São instrumentos seletivos e oferecem ampla faixa de sensibilidade [61].

A técnica emprega somente uma pequena faixa do amplo espectro eletromagnético. A complexidade das moléculas gasosas determina a absorção da radiação numa faixa espectral. A região de absorção, a fração de radiação absorvida e as características do espectro de absorção são particulares a um determinado gás e permitem sua identificação e quantificação.

Quando a radiação interage com a molécula de gás, parte da energia é absorvida enquanto parte é transmitida. Como as moléculas de gás absorvem esta radiação, elas ganham mais energia e vibram e giram com maior amplitude e velocidade. Esta energia vibracional é perdida na forma de calor, elevando a temperatura das moléculas do gás e, esta, mantendo uma proporção com a concentração do gás permite a detecção pelo sensor [62].

Novos métodos para determinar as condições de transformadores estão despontando e têm aumentado de importância nesta área. Em particular, o uso da espectroscopia para análise de óleo usando FTIR, que tem mostrado ser uma promessa para medidas não destrutivas de isolamento [53, 54, 64].

#### c) Sensores semicondutores ou do estado sólido

Os sensores do estado sólido absorvem o gás na superfície do sensor mudando a resistência elétrica do material. Quando o gás é retirado da superfície, o sensor volta a sua condição original, uma vez que o material do sensor não é consumido no processo, promovendo, portanto, vida útil longa ao dispositivo.

O sensor consiste em um ou mais óxidos de metal de transição (óxidos de estanho, alumínio, e outros) e é elevado a altas temperaturas. Na presença de gás, o óxido metálico causa a sua dissociação em íons carregados os quais promovem a transferência de elétrons. A fonte de aquecimento interno, que aquece o sensor a uma temperatura necessária para a detecção do gás, é regulada e controlada por um circuito específico. Um par de eletrodos é introduzido no óxido para medir a sua mudança de condutividade. Esta mudança é resultado da interação do óxido metálico com as moléculas de gás. Variando o material do semicondutor, variam também as características de resposta, a temperatura operacional do sensor e as técnicas de processamento [62].

Estes instrumentos apresentam como vantagens a versatilidade de poder detectar uma variedade de gases, a habilidade de detectar uma ampla gama de concentração (de valores

baixos e altos ao mesmo tempo) e durabilidade. São instrumentos simples, robustos e apresentam alta sensibilidade [62].

O trabalho desenvolvido por Zylka *et al.*[65] mostra o desenvolvimento de um sistema usando sensores semicondutores. Para o trabalho em questão, foram escolhidos quatro sensores comercialmente disponíveis e baratos, da série AF (AF 10,20, 50 e 56) para H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, respectivamente. Para extração do gás foi escolhido o método (*degassing*) ultrassônico e o térmico. Os testes foram feitos em transformadores que passaram por testes com cromatografia gasosa inicialmente. As tentativas de quantificar o conteúdo dos gases apresentaram resultados satisfatórios para alguns gases. O método de extração ultrassônico de gás apresenta vantagens se comparado ao térmico, pois tem maior eficiência, menor tempo de resposta, menor consumo de energia, não produz decomposição do óleo e parece mais adequado à DGA. Algumas desvantagens devem ser citadas como: a susceptibilidade a gases de interferência que, em aplicações onde muitos gases estão presentes, podem produzir falsos alarmes, além de serem afetados por variações de temperatura e umidade. Finalmente os sensores semicondutores necessitam de manutenção constante

No estudo apresentado por Chatterjee *et al.* [66] foi desenvolvido um analisador *on-line*, portátil, projetado para coletar dados de temperatura e quantificar a concentração de alguns gases dissolvidos no óleo com a ajuda de um sensor não invasivo. O objetivo do analisador é prover um diagnóstico *on-line*, com medidas periódicas de três gases dissolvidos no óleo, ou seja, de CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, com uso de nano-partículas como material do sensor. Segundo os autores, o sensor apresenta como vantagens o custo baixo de manutenção, o tempo reduzido de determinação, além de ser um equipamento leve e de fácil instalação.

Outro estudo recente para análise de gases *on-line* é encontrado no trabalho de Sun *et al.* [67]. Neste, é descrito um sistema de medição de gás hidrogênio dissolvido no óleo, usando sensor de gás semicondutor e membrana polimérica e aplicando um software baseado em Rede neural artificial para reconhecer as causas das falhas, detectá-las e propiciar uma tomada de decisão. A permeabilidade da membrana polimérica que faz a extração do gás dissolvido no óleo é influenciada pela espessura. A membrana usada precisa ser fina o bastante para obter alta permeabilidade. O efeito da temperatura foi minimizado através da calibração do sensor.

Outro trabalho de Wang [68] descreve o desenvolvimento de um sistema *on-line* que usa uma membrana polimérica para extrair os gases dissolvidos, um sensor semicondutor para

detectar H<sub>2</sub> e CO e uma fibra óptica para transmitir a informação para um sistema de controle. O estudo mostrou uma avaliação da permeabilidade de diversas membranas para extração de gases dissolvidos no óleo. Foram avaliadas as membranas de poliamida, polietileno e polipropileno e a de PTFE. A membrana de PTFE foi avaliada pelo estudo como a de melhor permeação do gás, mas com tempo de equilíbrio de 96 horas. A faixa de medição adotada foi de 0 a 2000 ppm e o limite de detecção de 3ppm para hidrogênio e 1 ppm para CO, e a precisão relativa de 15% e 20% respectivamente.

---

***CAPÍTULO 4: PROPOSTA DE MÉTODOS PARA A  
IDENTIFICAÇÃO DE HIDROCARBONETOS GASOSOS  
USANDO ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO  
PRÓXIMO (NIR)***

---



## 4.1 Escopo do trabalho

A detecção de certos gases (hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, acetileno e etileno) formados nos equipamentos elétricos imersos em óleo representa a primeira indicação de problema no seu funcionamento que pode futuramente progredir para uma falha se não houver intervenção em tempo hábil. A formação destes gases, pela degradação do óleo isolante, pode ocorrer devido ao processo de envelhecimento natural ou forçado que ocorrem durante a vida de um transformador. Estes gases podem estar dissolvidos no óleo isolante, na bolsa de gás acima do óleo em colchão de gás ou nos equipamentos coletores de gás.

O monitoramento em tempo real da formação de gases é uma tendência atual e que permite avaliar, diagnosticar e acompanhar a vida útil dos equipamentos elétricos e em especial de transformadores de potência em operação. Na maioria dos casos é importante que o monitoramento seja realizado em campo. Entretanto para que isso seja viável é necessário buscar dispositivos que possam ser empregados durante o funcionamento do transformador permitindo a redução no intervalo de tempo entre as análises, possibilitando agilizar as ações preventivas. Por outro lado, o monitoramento em campo reduz a geração de resíduos e o impacto ambiental.

É importante desenvolver sensores para gases que permitam um monitoramento contínuo, de maneira quantitativa e seletiva.

Há no mercado, alguns sensores capazes de detectar gases inflamáveis, porém muitos não apresentam a seletividade desejada, impedindo realizar um correto diagnóstico da falha ocorrida em equipamentos elétricos com óleo isolante o qual é baseado nas razões de concentrações dos gases chaves. Outros instrumentos que são empregados para esta finalidade requerem operadores qualificados, apresentam custos elevados, possuem em geral grandes dimensões e tempo de resposta lento. Além disso, modificações e adaptações são necessárias para possibilitar as medições diretamente nos equipamentos elétricos e muitas delas devem ocorrer durante o processo construtivo destes equipamentos [12, 13].

Apesar das várias vantagens associadas à cromatografia, considerada como técnica padrão, existem problemas associados ao longo tempo de análise e da necessidade de preparo da amostra de gases. Além disso, estudos demonstram que apesar de possível, há

dificuldades de aplicar a técnica cromatográfica diretamente no monitoramento *on-line*, devido às suas características técnicas e por demandar manutenção com certa frequência.

Desta forma, torna-se necessário realizar estudos que permitam avaliar a aplicação de novas técnicas analíticas visando determinar parâmetros que possam prevenir falhas em equipamentos elétricos contendo óleo mineral isolante.

A espectroscopia NIR é atualmente considerada a técnica mais utilizada em processos industriais. Ela vem se destacando no cenário mundial como uma técnica analítica com características bastante apropriadas para o monitoramento *on-line*. Apesar disso, pesquisas envolvendo o emprego desta técnica no monitoramento de hidrocarbonetos gasosos, proveniente da degradação de óleos minerais utilizados em equipamentos elétricos, são ainda bastante tímidas.

A proposta deste trabalho é avaliar o emprego da espectroscopia NIR na determinação dos chamados gases chaves, provenientes da degradação do óleo isolante, proporcionando subsídios para o desenvolvimento de sensores que possam ser empregados futuramente no monitoramento em tempo real de transformadores de potência e outros equipamentos elétricos imersos em óleo mineral isolante.

## **4.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo**

### **4.2.1 Fundamentos**

A espectroscopia compreende o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Seus princípios são estabelecidos pela Mecânica Quântica, que rege o comportamento de átomos e moléculas e as energias envolvidas nas diversas formas de movimento existentes nas suas ligações químicas.

A radiação eletromagnética pode ser representada por uma onda constituída por dois campos, o elétrico e o magnético, oscilando de forma senoidal e perpendicular entre si. As ondas eletromagnéticas são caracterizadas por três grandezas:

- Velocidade de Propagação ( $c$  ou  $v$ );
- Frequência ( $\nu$ ) ou número de oscilações por segundo;

- Comprimento de onda ( $\lambda$ ) que representa a distância linear entre dois pontos equivalentes em uma onda.

O comprimento de onda  $\lambda$  está relacionado à velocidade da luz  $c$  no meio e à frequência  $\nu$ , da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (3)$$

A frequência de um feixe de radiação é o número de ondas que passa por um determinado ponto por segundo. Ela é determinada pela fonte, permanecendo constante. A unidade de frequência é  $s^{-1}$  ou Hertz (Hz). Outra maneira de expressar a frequência  $\nu$  é o número de ondas ( $\bar{\nu}$ ) por unidade de comprimento e a unidade é  $m^{-1}$  ou  $cm^{-1}$  e definido como  $1/\lambda$  [73].

Como toda onda, o produto da frequência e o comprimento de onda é dado pela velocidade. Entretanto, no vácuo, a velocidade da luz é uma constante, onde  $c = 2,998 \times 10^8$  m/s (no vácuo).

O comprimento de onda ( $\lambda$ ) é a distância entre duas cristas de onda, medida em direção à progressão de onda. A unidade física usada é o nanômetro (nm) ou micrômetros ( $\mu m$ ).

#### 4.2.2 Aspectos quantitativos das medidas

Os métodos quantitativos baseados em absorção da radiação necessitam duas medidas de potência: uma antes de o feixe passar pelo meio que contém a amostra ( $P_0$ ) e outra depois ( $P$ ). Dois termos que são amplamente empregados na espectroscopia de absorção e relacionados à razão  $P_0$  e  $P$  são a transmitância e a absorbância.

Se um feixe de luz com potência ( $P_0$ ) incide sobre a região que contém os átomos capazes de absorver, após passar pela região, ele terá uma nova potência ( $P$ ), menor do que ( $P_0$ ), pois uma parte da luz foi absorvida. A nova potência radiante é então detectada. Como ( $P$ ) depende de ( $P_0$ ), há que se garantir que ( $P_0$ ) é sempre igual nas diferentes medidas. A razão existente entre a potência transmitida ( $P$ ) e a potência incidente ( $P_0$ ) chama-se transmitância ( $T$ ). A Equação 4 define o valor de transmitância, que pode variar entre 0,0% a 100% de transmitância.

$$T\% = \frac{P}{P_0} \cdot 100 \quad (4)$$

A absorvância  $A$  de um meio é definida pela equação 5, onde a relação é:

$$A = \log_{10} \frac{P_0}{P} = -\log_{10} T \quad (5)$$

Onde:  $A$  = absorvância.

Em contraste com a transmitância, a absorvância de um meio aumenta à medida que a atenuação do feixe torna-se maior.

- Lei de Lambert-Beer

Para uma radiação monocromática, a absorvância é diretamente proporcional ao caminho  $b$  percorrido pela radiação através do meio, e à concentração  $c$  da espécie absorvente. Então essas relações são dadas por:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (6)$$

Onde:  $a$  representa a constante de proporcionalidade chamada absorvidade. A magnitude de  $a$  depende das unidades empregadas para  $b$  e  $c$ . Quando  $b$  for dado em centímetros e  $c$  em grama por litro (g/L), a absorvidade terá a unidade de  $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$

Quando a concentração  $c$  for expressa em mol/L e o comprimento do caminho óptico  $b$ , em centímetros, a expressão acima se torna:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot b \quad (7)$$

Onde:  $\epsilon$  é conhecido como absorvidade molar e tem a unidade  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

As equações 6 e 7 são expressões da lei de Beer que servem de base para as análises quantitativas de medidas de absorção. A absorvidade de uma substância química é uma medida da intensidade de absorção de luz em um determinado comprimento de onda. Observa-se que a absorvância de uma amostra é proporcional à concentração e à distância percorrida pelo feixe luminoso que atravessa a amostra.

### 4.2.3 Absorção molecular

Quando a radiação eletromagnética incide sobre a matéria (ou uma molécula química qualquer), pode então ocorrer uma transição entre seus estados energéticos que são definidos de acordo com sua estrutura e seu ambiente. As transições entre os estados ocorre de acordo com a energia eletromagnética, possibilitando dividi-las em vários tipos, dos quais os principais são as transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais.

Nas transições eletrônicas ocorre a promoção de elétrons de um estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia (estado excitado), através da absorção da radiação [56].

Nas transições vibracionais, os núcleos dos átomos mudam de posição constantemente devido a mudanças das distâncias de ligação ou nos ângulos de ligação. Nas rotacionais, há mudanças na posição dos átomos da molécula devido a rotações sobre eixos definidos. Nas translacionais, há um movimento de translação da molécula como um todo. Baseado no modelo quântico para átomos e moléculas, somente certos níveis energéticos são permitidos, isto é, a energia de uma molécula é quantizada. Pode-se expressar a energia total ( $E_m$ ) de uma molécula, com boa aproximação, como a soma das energias parciais dos níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais mencionadas acima:

$$E_m = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (8)$$

Onde: os subscritos *el*, *vib* e *rot* significam eletrônica, vibracional e rotacional.

Para cada estado energético eletrônico da molécula, há diversos estados vibracionais. Além disso, existem vários níveis de energia rotacional para cada nível vibracional, uma das características observadas pelo espectro de um gás na região do infravermelho [56].

As posições relativas dos átomos em uma molécula não são fixas, mas oscilam continuamente como consequência de vibrações e rotações de diferentes tipos que ocorrem nas ligações dos átomos nas moléculas. A radiação infravermelha não é suficientemente energética para produzir os tipos de transições eletrônicas que são apresentadas na radiação UV-Visível. A absorção da radiação infravermelha é limitada principalmente a espécies moleculares que possuem pequenas diferenças de energia entre diversos estados vibracionais e rotacionais [56, 75].

#### 4.2.4 Espectroscopia Vibracional

O espectro de infravermelho próximo se origina da transferência da energia de radiação para as moléculas, na forma de energia mecânica associada à movimentação dos átomos nas ligações químicas. À temperatura ambiente, as moléculas estão, na sua maioria, em seus níveis fundamentais, onde vibram numa frequência definida pela força de ligação e pela massa de cada átomo individualmente ou de seus grupos [6].

A amplitude destas vibrações é de poucos nanômetros e pode aumentar se alguma energia for transferida para a molécula. A energia transferida a partir de um fóton de um dado comprimento de onda ( $\lambda$ ) pode ser determinada pela Equação 9 [56]:

$$E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (9)$$

Onde:  $h$  é a constante de Planck e  $c$  a velocidade da luz no vácuo.

Para absorver a radiação infravermelha, uma molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante o seu movimento rotacional ou vibracional. Apenas nestas condições o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos [56]. Vale ressaltar que, não é necessário que a molécula possua um momento dipolo permanente, mas que apresente variação no momento de dipolo durante o modo de vibração ou rotação [73].

A rotação de moléculas assimétricas em torno de seus centros de massa resulta em oscilações periódicas do momento de dipolo, possibilitando interação com o campo da radiação. Moléculas homo-nucleares como  $O_2$ ,  $N_2$  ou  $Cl_2$  não sofrem variações efetivas no momento de dipolo durante a vibração ou rotação, conseqüentemente essas substâncias não absorvem na região do NIR (infravermelho próximo) [56, 73].

##### 4.2.4.1 Modelo do oscilador harmônico e anarmônico

Para facilitar o entendimento, o modelo mais simples, esquematizado na Figura 10(a), representa uma partícula ligada por uma mola a uma parede de massa muito maior.

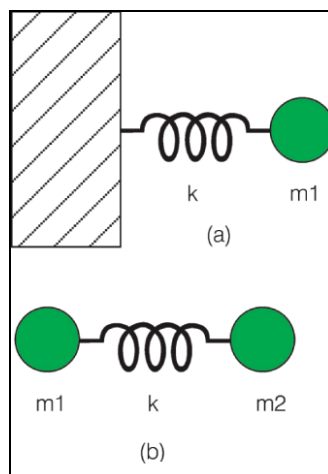


Figura 10: Modelo do oscilador harmônico (a) partícula ligada a uma parede de massa muito maior, e (b) duas partículas de massa  $m_1$  e  $m_2$  ligadas [75].

O modelo de oscilador harmônico (Figura 10a), composto por esta partícula de massa  $m_1$  e uma parede de massa infinita, ligadas por uma mola comum, representa a variação da energia potencial do sistema durante o seu movimento vibracional. A vibração consiste no movimento periódico da partícula sobre o eixo que contém a mola, aumentando e diminuindo distância da partícula à parede. Uma vez iniciado o movimento da partícula, isto é, quando a partícula se distancia da parede, a mola se distende, e então passa a aplicar uma força, em sentido contrário, ao movimento inicial da partícula. Quando essa força sobrepuja a força inicial, a partícula tenderá a se movimentar em direção à parede, encurtando a distância. Esse movimento do oscilador harmônico continua indefinidamente, a menos que forças externas atuem [6, 56].

São duas as leis da física que explicam esses movimentos: as leis de Newton (a segunda lei, onde a força é igual ao produto da massa pela aceleração) e a de Hooke (força de restauração, igual ao produto do deslocamento sofrido pela partícula vezes constante, chamada de constante de força intrínseca da mola) [75]. Dessa forma, juntando as duas equações, pode-se escrever a equação de movimento da mola:

$$F = -kD_x = m \cdot a \quad (10)$$

Onde: o sinal negativo da equação indica que a força restauradora da mola é oposta ao deslocamento sofrido pela partícula.

Uma vez que esse movimento é periódico, pode-se associar  $Dx$  a uma função periódica, do tipo seno ou cosseno, que são funções que se repetem no tempo, dando uma equação típica (Equação 11) para a equação original do movimento da mola como a seguir [56, 75]:

$$D_x = x_0 \cos(2\pi vt + f) \quad (11)$$

Onde:  $x_0$  = posição inicial da partícula

Função cosseno indica a periodicidade de movimento representada por  $2\pi$ ;

$v$  = frequência do movimento;

$t$  = dependência temporal do movimento e

$f$  = constante.

Substituindo a Equação 11 na expressão da Equação 10 e, sabendo que a aceleração é a segunda derivada de  $D_x$  em relação ao tempo, tem-se a seguinte expressão:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (12)$$

Esta equação fornece a frequência de oscilação  $v$  da partícula de massa  $m$ , ligada a uma parede de massa infinita por uma mola com constante  $k$ . A frequência natural de oscilação depende da constante da força da mola e da massa do corpo e é independente da energia fornecida ao sistema. No caso de um sistema mais complicado, composto por duas partículas de massas  $m_1$  e  $m_2$ , ligadas por uma mola constante ( $k$ ), conforme a Figura 10(b), e onde a mola representa a ligação química entre dois átomos de massa  $m_1$  e  $m_2$ , a Equação 13 permite calcular a frequência da vibração natural molecular para este sistema.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}} \quad (13)$$

A Equação 13 apresenta uma frequência ( $v$ ) de vibração natural, dada pela Lei de Hook. Portanto a vibração molecular pode ser descrita por um modelo simplificado, supondo um oscilador harmônico para o qual a energia potencial, representada por ( $\vartheta$ ) da vibração, em função do deslocamento dos átomos ( $x$ ) é dada pela Equação 14 [6, 72, 73]:

$$\vartheta = \frac{1}{2} kx^2 \quad (14)$$

A equação apresenta-se útil no entendimento do conceito de energia potencial como função do deslocamento do átomo da posição do equilíbrio, mas não é aplicada com sucesso na previsão da energia potencial de vibração de átomos em ligações químicas, uma vez que,



segundo ela, a amplitude da vibração molecular poderia assumir valores contínuos de energia, dependentes apenas da distância entre os átomos, conforme observado na Figura 10a.

Os sistemas moleculares não podem assumir os perfis de energia contínuos previstos pelo modelo clássico massa-mola. Na verdade, a energia potencial envolvendo a ligação entre átomos numa molécula, pela mecânica quântica, é quantizada em níveis de energia discretos ( $E_{\nu}$ ), dados pela Equação 15: [6, 73]

$$E_{\nu} = h\nu \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (15)$$

Onde:  $\nu$  é um número inteiro chamado número quântico vibracional;  $E_{\nu}$  é a energia associada com o  $\nu$ -ésimo nível quântico;  $\nu$  é a frequência vibracional fundamental.

O comportamento da energia potencial vibracional para um oscilador harmônico ideal levando em conta a existência de níveis quânticos de energia é mostrado na Figura 11(a), onde observa-se que a energia potencial varia sistematicamente com a distância interatômica. Em acordo com a quantização de energia, o modelo permite apenas transições vibracionais com  $\Delta\nu = \pm 1$  e tratar diferentes modos de vibrações dentro de uma molécula de forma independente, além de prever sempre a mesma diferença de energia entre quaisquer dois níveis vibracionais adjacentes [6].

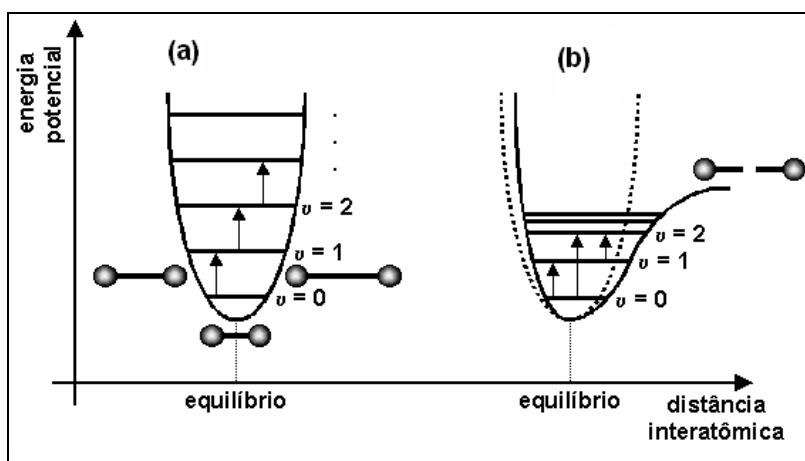


Figura 11: Comportamento da energia potencial em relação à vibração molecular para uma molécula diatômica segundo os modelos de (a) oscilador harmônico e (b) anarmônico [76].

- Modelo anarmônico

O gráfico da Figura 11(b) é resultado de um modelo mecânico mais realista para uma molécula diatômica, onde a molécula é representada por duas esferas conectadas por uma mola. Observa-se um comportamento não sistemático das transições entre os níveis energéticos vibracionais adjacentes a partir de um estado excitado ( $v=1$  para  $v=2$ ,  $v=2$  para  $v=3$ ) com variação de energia, se comparadas com as vibrações fundamentais ( $v=0$  para  $v=2, 3, 4...$ ), evidenciando que as vibrações moleculares não se comportam como osciladores harmônicos. Esses desvios são explicados pela anarmonicidade mecânica e elétrica.

A anarmonicidade mecânica considera alguns comportamentos do oscilador que levam em conta a repulsão existente entre nuvens eletrônicas quando os núcleos atômicos se aproximam (mostrando como a energia potencial aumenta mais rápido que no modelo harmônico) e o comportamento variável da força de ligação, quando os átomos se afastam um do outro (estiramento). Isto leva ao aparecimento de termos de ordem mais elevada na equação que descreve a energia potencial vibracional, conforme a equação 16: [6, 76]:

$$V = k_1 x^2 + k_2 x^3 + k_3 x^4 + \dots \quad (16)$$

A aplicação da mecânica quântica ao modelo anarmônico resulta na descrição dos níveis de energia vibracional através da equação a seguir:

$$E = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_m h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (17)$$

Onde  $x_m$  é a constante de anarmonicidade da vibração, podendo assumir valores entre 0,005 e 0,05.

Para o caso de moléculas com mais de dois átomos, o modelo prevê a possibilidade de combinação entre diferentes modos de vibração. Com isso, a equação da energia vibracional de um determinado modo de vibração passa a conter termos cruzados, representando a interação com outros modos de vibração:

$$E = \sum h\nu_r \left( v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum \sum h x_{r,s} \left( v_r + \frac{1}{2} \right) \left( v_s + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (r \leq s) \quad (18)$$

Onde  $\nu_r$  e  $\nu_r$  representam a frequência fundamental e o número quântico vibracional do modo de vibração  $r$ , respectivamente;  $\nu_s$  é o número quântico vibracional do modo de vibração  $s$ ;  $x_{rs}$  é a constante de anarmonicidade para a interação entre os modos de vibração  $r$  e  $s$ .

Já a anarmonicidade elétrica está relacionada com o fato de que um fóton só é absorvido por uma vibração molecular caso haja variação do momento de dipolo ao longo do estiramento e compressão da ligação química, de forma a apresentar uma interação com a variação do campo elétrico da radiação eletromagnética [76].

A anarmonicidade elétrica resulta numa variação não linear do momento de dipolo com a variação da distância interatômica, permitindo a ocorrência de sobretons de transições vibracionais mesmo que não haja anarmonicidade mecânica. Esse tipo de anarmonicidade ocorre em maior intensidade em ligações químicas envolvendo um átomo de hidrogênio e algum outro elemento mais pesado como carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre. Dessa forma, o modelo anarmônico prevê a ocorrência de sobretons de transições energéticas vibracionais (transições com  $\Delta v \geq 1$ ) e de combinações entre diferentes modos de vibração, fenômenos que estão presentes na maioria das bandas observadas em espectros obtidos na região do Infravermelho Próximo (NIR) [6, 76].

- Modos de vibrações moleculares

A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar as transições eletrônicas. Contudo, para absorver esta radiação, a molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional e rotacional. Somente assim, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos [56].

Para moléculas diatômicas e triatômicas simples é possível definir o número e os tipos de modos vibrações e relacioná-los às energias de absorção. Mas moléculas complexas, com vários tipos de átomos e ligações, podem gerar muitos modos vibracionais, difíceis de prever e analisar em espectros.

Em uma molécula contendo  $N$  átomos há  $3N$  graus de liberdade (3 de translação e 3 de rotação) e  $3N-6$  graus de liberdade vibracionais. O número de graus de liberdade vibracionais corresponde ao número de vibrações fundamentais da molécula ou o número de diferentes

modos normais de vibração. Um modo normal de vibração corresponde ao movimento em que todos os átomos das moléculas estão vibrando em fase com a mesma frequência mas com amplitudes diferentes [77]. As moléculas lineares não tem rotação definida sobre seu eixo internuclear e por isso tem apenas 2 graus de liberdade rotacional, portanto elas têm  $3N-5$  graus de liberdade vibracional.

Há dois tipos fundamentais de vibração das moléculas: estiramento e deformação. No estiramento, observa-se que a distância entre dois átomos aumenta ou diminui, mas os átomos ficam no mesmo eixo de ligação. No modo de deformação, a posição do átomo muda em relação ao eixo original da ligação, ou seja, há uma variação no ângulo entre as ligações. As vibrações de estiramento e deformação de uma ligação ocorrem em frequências quantizadas. As vibrações de estiramento ou axiais podem ser assimétricas ou simétricas. Já as vibrações de deformação angular podem ser também simétricas ou assimétricas e, no plano ou fora do plano [56].

Na prática, portanto, nem sempre o número de modos normais de vibração corresponde ao número de bandas observadas no espectro. Isso ocorre devido à existência de vibrações de mesma energia, apresentando a mesma frequência de absorção e, conseqüentemente, a mesma posição no espectro. Além das frequências associadas às vibrações normais, frequências adicionais podem aparecer no espectro, resultantes dos seguintes fatores:

- Sobretons – bandas que ocorrem a 2 ou 3 vezes a frequência da vibração fundamental. Por exemplo, seja  $v$  o valor da frequência de um dado modo normal de vibração, os sobretons vão aparecer com valores aproximados de  $2v$ ,  $3v$ , etc.
- Bandas de combinação – são encontradas quando um fóton excita simultaneamente dois modos vibracionais. A frequência é aproximadamente a soma ou a diferença das frequências fundamentais. Por exemplo, sejam  $v_a$  e  $v_b$  valores de frequência de modos normais de vibração, podem ocorrer bandas de combinação  $(v_a + v_b)$ ,  $(v_a - v_b)$ ,  $(v_a + 2v_b)$ ,... [56].

A energia de uma vibração, e portanto, o comprimento de onda do máximo de absorção correspondente, pode ser influenciada também por acoplamento entre as vibrações. Este é um fenômeno comum e que muitas vezes impede que a posição de uma banda de absorção correspondente a um grupo funcional seja especificada. Mas, embora estes efeitos de interação possam causar problemas de identificação de grupos funcionais, muitas vezes são

estes efeitos que fornecem as características únicas de um espectro de absorção no Infravermelho de uma molécula.

#### 4.2.5 A espectroscopia no infravermelho próximo

O espectro eletromagnético representado na Figura 12 mostra as principais regiões espectrais, incluindo aquelas de comprimentos de onda mais curtos, como raios cósmicos, até os comprimentos de onda maiores, como microondas e ondas de rádio.

No espectro eletromagnético, são mostradas as regiões de comprimento de onda, ressaltando-se a região do Infravermelho, que abrange uma faixa extensa e que pode ser melhor definida conforme a Tabela 9.

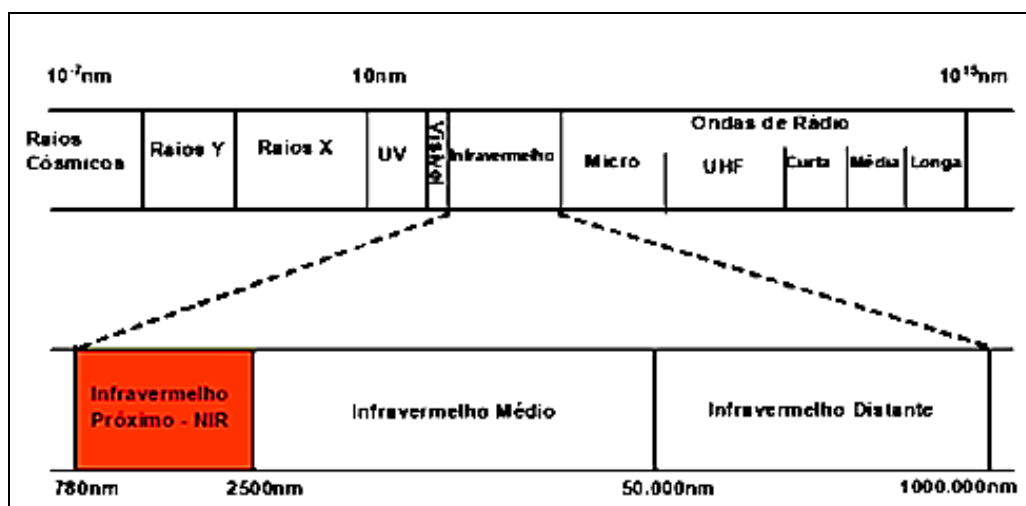


Figura 12: Espectro eletromagnético [78].

A região do espectro eletromagnético cujo segmento mais frequentemente utilizado pelos químicos está situado entre 2,5 e 25  $\mu\text{m}$  ( $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ), é conhecido como região fundamental ou infravermelho médio. A região de mais baixa frequência ( $600$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ) é conhecida como infravermelho distante ou longínquo e a região de mais alta frequência ( $4000\text{ cm}^{-1}$  até a região do visível) como infravermelho próximo ou região de sobretons e bandas de combinações.

O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais característica e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos químicos.

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) é um tipo de espectroscopia vibracional que aplica energia do fóton ( $h\nu$ ) numa faixa de energia de  $2,65 \times 10^{-19}$  a  $7,96 \times 10^{-20}$  J, que corresponde a uma faixa de comprimento de onda de 750 a 2500 nm ou 13.300 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . Portanto, a faixa de comprimento de radiação no infravermelho próximo (NIR) é proveniente principalmente de sobretons e combinações de transições fundamentais associadas a níveis energéticos vibracionais fundamentais de grupos de átomos ou moléculas [6].

Tabela 9: Regiões do Infravermelho (IV)

Região	Transição Característica	Comprimento de onda ( $\lambda$ ) $\mu\text{m}$	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
IV próximo	Sobretons e combinações	0,7 a 2,5	14290 a 4000
IV médio	Vibrações fundamentais	2,5 a 15,0	4000 e 666
IV distante	Rotações	14,3 a 50	700 a 200

#### 4.2.5.1 Histórico

Embora a radiação NIR tenha sido descoberta antes da região do infravermelho médio, somente mais tarde, esta região foi aceita para as determinações quantitativas e qualitativas, por apresentar bandas de sobreton e combinação com baixas intensidades relativas e uma grande sobreposição entre elas.

Enquanto a região do infravermelho médio passava a ter um progresso teórico e instrumental, a região do infravermelho próximo foi negligenciada pelos espectroscopistas por muito tempo, pois estes não encontravam atrativos e informações químicas em uma região onde as ocorrências espectrais eram altamente sobrepostas e de baixa intensidade de absorção [81].

O pesquisador que surge como o mais importante na história do NIR é Karl Norris pelas pesquisas desenvolvidas, na década de 60, pelos avanços científicos que propôs para a espectroscopia na região NIR, descrevendo a adoção de um modelo que correlacionava os dados espectrais com a concentração analítica, o uso da refletância difusa como uma medida

não destrutiva, possibilitando trabalhar a amostra diretamente, sem pré-tratamento e assim, consolidando as diversas aplicações da técnica [6]

Além da utilização da refletância difusa, o trabalho de Karl Norris foi pioneiro na determinação quantitativa utilizando medidas em mais de um comprimento de onda, introduzindo a análise multivariada, contrapondo à abordagem clássica que emprega apenas um comprimento de onda e utiliza a Lei de Beer [6, 76].

Mesmo após os trabalhos de Karl Norris, somente a partir do final da década de 80 e a década de 90, o desenvolvimento da técnica de espectroscopia NIR começou a se consolidar, principalmente por causa dos avanços na área da instrumentação, da inserção dos microcomputadores no laboratório e do nascimento da quimiometria, com a sua estatística multivariada aplicada à química [6, 76, 78].

No Brasil, a primeira contribuição aconteceu em 1991, com um trabalho que mostrava a determinação de um açúcar natural em folhas de plantas nativas da América do Sul, trabalho este desenvolvido em um Instituto de Pesquisa Brasileiro. Consta dessa mesma década o aparecimento de espectrofotômetros com transformada de Fourier, motivando ainda mais o avanço da técnica como potente método quantitativo de análise química de substâncias [6].

Atualmente a espectroscopia NIR está presente em praticamente todas as áreas de atividades socioeconômicas, movida principalmente pelos avanços tecnológicos incorporados à técnica. A combinação destas características com o controle instrumental e os tratamentos de dados tem tornado possível usar o termo Tecnologia de infravermelho próximo para designar o arranjo de forma de medida, instrumentos e programas com algoritmos de tratamentos de dados que a área incorpora [6].

Vale ressaltar que, devido a falta de especificidade espectral do NIR, é praticamente impossível fazer uso das análises quantitativas ou qualitativas da técnica, sem se valer do espectro total ou pelo menos das medidas tomadas em diversos comprimentos de onda distintos. Neste caso, é necessária a construção de regressões lineares multivariadas implementadas por meio de ferramentas quimiométricas, envolvendo o uso da Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Análise de Componentes Principais (PCA) [78, 79, 80, 81].

A espectroscopia NIR apresenta-se como uma técnica muito usada em determinações quantitativas de rotina de espécies como água, gás carbônico, enxofre, hidrocarbonetos de baixa massa molecular (gases) e outros de grande interesse na agricultura e indústria [56].

Como qualquer outra técnica analítica, a espectroscopia NIR apresenta vantagens e desvantagens que devem ser relatadas. As principais vantagens como ferramenta de análise qualitativa e quantitativa, podem ser citadas a seguir [68, 76, 79, 83]:

- Ser uma técnica não destrutiva e não invasiva;
- A manipulação da amostra é mínima; em geral não requer preparação de amostras;
- O custo de análise é baixo, pois não necessita de reagentes ou outro tipo de materiais no preparo de amostras;
- A técnica permite a determinação de vários analitos da amostra sem a necessidade de procedimento analítico para cada um separadamente;
- É possível determinar parâmetros não químicos de uma amostra, e correlacioná-los;
- A robustez dos materiais utilizados na construção dos instrumentos permite sua adaptação para controle de processos e plantas industriais;
- Em muitos campos de aplicação, a exatidão da técnica nir é comparável à outras técnicas analíticas;
- Por consumirem baixa quantidade de amostras e não empregarem reagentes, não liberam resíduo para o meio ambiente, sendo considerada uma tecnologia verde.

No entanto, algumas características particulares associadas à espectroscopia NIR consideradas, às vezes, como desvantagens, devem ser citadas, como:

- A complexidade do sinal NIR obriga a aplicação de métodos quimiométricos para modelar dados e permitir a quantificação das propriedades de interesse;
- A etapa de calibração necessita de amostras que possam assegurar a variabilidade na complexidade da matriz das amostras. As amostras futuras devem estar contempladas na variabilidade da etapa de calibração;
- Requer uma técnica de referência para validação dos dados;
- A sensibilidade é relativamente baixa, da ordem de 0,1%.



#### 4.2.5.2 Instrumentação NIR

O espectrofotômetro utilizado para a obtenção de espectros no infravermelho próximo é muito parecido àqueles empregados na região do UV-VIS. Estes equipamentos podem incorporar uma variedade de dispositivos e dependendo das características das amostras e das condições analíticas, os instrumentos podem possuir características muito particulares e custos menores quando comparados aos espectrofotômetros de infravermelho médio [6, 56].

A técnica NIR vem sendo muito utilizada e conta com instrumentos cada vez mais sofisticados. Para as medidas de absorção, que necessitam de uma fonte contínua de radiação e de alta potência, emprega-se uma lâmpada comum de filamento de tungstênio. Os detectores mais empregados são os detectores de materiais fotocondutores que podem ser baseados em silício, sulfeto de chumbo ou sulfeto de selênio, fotodiodos de InSb e InAs, sendo que arranjos de detectores de InGaAs também são utilizados. Dependendo da configuração, eles podem conter um único dispositivo sensível à radiação ou vários desses elementos como em arranjos de diodos ou dispositivos de carga acoplada (CCD) [6, 56].

A combinação entre detectores de alta sensibilidade e velocidade de resposta, com uma fonte de radiação de alta potência, pode fornecer uma alta relação sinal/ruído para as medidas NIR, compensando parcialmente as bandas de absorção de menores intensidades desta região espectral [6, 56].

Os instrumentos utilizados podem apresentar diferentes dispositivos para a seleção do comprimento de onda tais como: rede de difração, similares aos utilizados em ultravioleta-visível, filtros para selecionar comprimentos de onda discretos, filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF – *acousto-optic tunable filter*), e interferômetros. As vantagens dos instrumentos interferométricos na região NIR são a reprodutibilidade no comprimento de onda, o ganho da razão sinal-ruído e a evolução [6, 76]. Possuem ainda sistemas de amostragens versáteis que vão desde as simples cubetas de vidro para trabalhos com amostras líquidas, até sofisticados sistemas para obtenção de dados de amostras sólidas com ou sem fibras ópticas.

Por meio da utilização das técnicas estatísticas avançadas, como a quimiometria, a análise quantitativa por infravermelho próximo (NIR) tornou-se bastante difundida em diferentes áreas do conhecimento. Os avanços da área para análises quantitativas devem-se

também a combinação da interferometria com a transformada de Fourier e das novas geometrias dos espectrofotômetros [6].

Um aspecto importante na construção de um espectrofotômetro para aplicação industrial está no prévio conhecimento das características físicas das amostras, da complexidade da matriz e das regiões espectrais de absorção onde estão as informações espectrais relacionadas ao parâmetro de interesse. Quando se trata de equipamentos dedicados, é necessário conhecer as regiões espectrais mais importantes reduzindo o número de dados espectrais. Sendo também fundamental uma avaliação prévia da capacidade de previsão e robustez dos modelos de regressão com base nas variáveis selecionadas e nas características da matriz da amostra para então definir as especificações técnicas que serão empregadas no instrumento dedicado [6,82].

Um dos grandes avanços na instrumentação da espectroscopia NIR está relacionada ao uso do filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF), que a partir da década de 90 tem possibilitado o desenvolvimento de espectrofotômetros mais modernos, com tecnologia que permite a construção dos instrumentos sem partes móveis e com capacidade de alcançar altas velocidades de varredura em uma larga faixa espectral do NIR [6].

O filtro óptico-acústico é formado por um cristal birrefringente de dióxido de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ) ligado a um transdutor acústico constituído por material piezelétrico ( $\text{LiNbO}_3$ ), que recebe um sinal elétrico de radio frequência (RF) e o converte em uma onda acústica que se propaga no cristal de  $\text{TeO}_2$ , o qual é atravessado por um feixe de luz policromática, como mostrado na Figura 13.

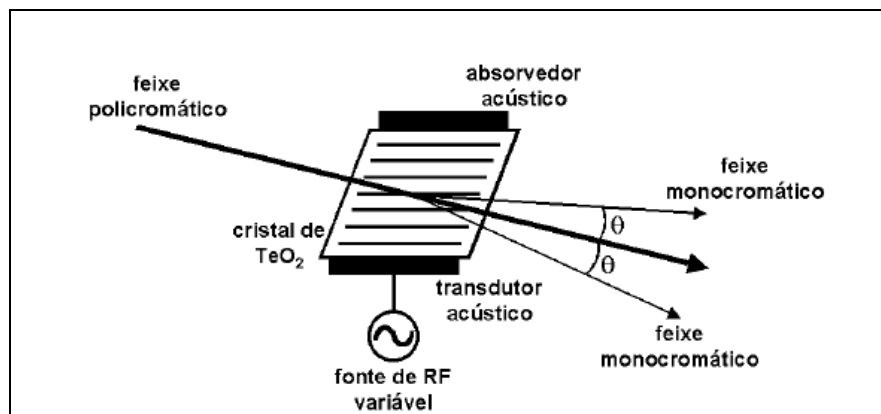


Figura 13: Representação do funcionamento de um AOTF [76].

O efeito óptico-acústico produz dois feixes monocromáticos na saída do AOTF, polarizados ortogonalmente um em relação ao outro, e desviados angularmente, e em sentidos opostos, em relação ao feixe não difratado (feixe de ordem zero). Os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) dos dois feixes difratados são próximos e dependentes da frequência da onda acústica que é igual à frequência do sinal de rádio-frequência (RF) aplicado no AOTF. O comprimento de onda da radiação é selecionado, variando-se a frequência do sinal de RF aplicado no AOTF e assim obtém-se a varredura de um espectro na região NIR através da detecção de um desses feixes [6,76].

O uso do AOTF tem sido destacado para várias aplicações, e entre as suas principais características estão [6,76]:

- Monocromador robusto pois não possui partes móveis;
- Apresenta alta eficiência na transmissão da radiação selecionada;
- Precisão na determinação do comprimento de onda ( $\pm 0,04$  nm);
- Alta velocidade de resposta, possibilitando alta velocidade de varredura espectral ;
- Acesso aleatório aos comprimentos de onda;
- Melhor relação entre resolução e faixa de comprimento de onda;
- Modulação do feixe sem uso de dispositivos mecânicos.

#### ***4.2.5.3 Aplicações da espectroscopia NIR***

Como já foi dito, a utilização da espectrofotometria no infravermelho vem crescendo na indústria e, em muitos casos, assumindo um papel importante em análises quantitativas e qualitativas. Estas análises são possíveis porque esta tecnologia apresenta como resultado, espectros que se relacionam com algumas propriedades das substâncias analisadas, podendo assim responder a uma série de variáveis do produto e do processo [81,82].

Há muitas aplicações sobre o uso da espectroscopia NIR para monitoramento on-line na área de petróleo, o que despertou para a possibilidade de aplicação da técnica para diagnóstico de gases gerados pela decomposição de óleos em transformadores elétricos. Entretanto, a

técnica NIR tem sido mais aplicada para determinação de umidade ou teor de água no óleo e no papel em óleos isolantes de equipamentos elétricos, conforme literatura técnica pesquisada.

A absorção por infravermelho próximo NIR é uma técnica emergente para detecção da presença de umidade em materiais dielétricos. Um método desenvolvido por Neimanis *et al.* [84] e mencionado por Saha [50] foi proposto para investigar o teor de umidade no papel impregnado de óleo, usando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), com modelagem multivariada para os dados quantitativos e apresentando uma boa precisão.

Baird *et al.* [85] desenvolveu um sistema portátil de espectroscopia de infravermelho próximo associado à fibra óptica para medidas não destrutivas de análise do papel isolante, denominado TRANSPEC. Usando uma sonda espectroscópica, as medidas foram feitas com amostras de papel de diferentes transformadores e diferentes idades e fontes, para determinar a capacidade de reter água e a relação entre o grau de polimerização e o papel como indicador de degradação da isolação sólida. O sistema portátil desenvolvido trabalhou na região do visível e do Infravermelho próximo entre 500 a 2100 nm. Foram necessárias calibrações multivariadas para interpretação dos dados espectrais. O estudo foi desenvolvido inicialmente em laboratório, para posteriormente ser aplicado em campo.

Benounis *et al.* [86] desenvolveu um sensor de fibra óptica e NIR baseado no princípio de medida por onda evanescente para acompanhar óleo de transformador em campo com o equipamento em operação, visando prevenir risco de explosão por formação de H<sub>2</sub>. O sensor óptico é baseado na variação do índice de refração do óleo devido à presença de gases como resultado da descarga parcial que pode levar à falhas no isolamento. O uso da espectroscopia NIR permitiu identificar grupos químicos associados à degradação do óleo (CH, C=C, Si-OH, OH) e detectar a formação de metano, etileno, propano e butano.

Os autores Rodríguez-Rodríguez *et al.* [87] apresentaram o desenvolvimento de um método analítico para a medição óptica direta do conteúdo de água no isolamento de papel imerso no óleo através de uma célula de ensaio, usando a espectroscopia NIR com refletância difusa, na faixa espectral de 900 a 1500 nm. O trabalho desenvolveu um sensor de baixo custo para medir o teor de água diretamente no óleo e empregou PLS.

Ali *et al.* [74] destacaram a utilização da espectroscopia NIR com transformada de Fourier para caracterizar o envelhecimento do papel de celulose no sistema de isolamento, com análise em laboratório. Também em laboratório, Zakharich, *et al* [54] investigando as características espectrais de amostras de óleos de transformadores, observaram as diferenças

que provocaram o envelhecimento, conteúdo de aditivos antioxidantes e teor de água, através do uso da espectroscopia no infravermelho médio e próximo. Foram escolhidas amostras com diferentes características de diferentes transformadores para identificar os produtos de oxidação. Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro de infravermelho médio na região de  $1730\text{ cm}^{-1}$  a  $1710\text{ cm}^{-1}$  relacionando absorção de grupos carbonila, presentes em produtos de oxidação. Já no NIR, foram observadas bandas na região de 1,2; 1,4 e 1,72  $\mu\text{m}$  para detectar impurezas, grupos O-H e produtos de oxidação.

A utilização de espectroscopia associada a ferramentas quimiométricas propicia um método mais rápido e preciso para avaliar a condição do papel e do óleo nos transformadores, como apresentado por Shenton *et al.* [88]. Neste trabalho foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS-NIR e também um FT-NIR. Através da determinação dos espectros e das correlações estabelecidas com a quimiometria, foram avaliadas propriedades físicas do óleo e do papel para identificar a condição de isolamento dos materiais do transformador. As propriedades físicas analisadas no óleo foram: densidade, índice de refração, viscosidade e aromaticidade. Quanto ao papel, foram correlacionadas com o espectro o grau de polimerização e o conteúdo de furfural. O trabalho mostrou bandas características de cada grupo funcional C-H, O-H e C=O e destacou que estas propriedades indicam o envelhecimento do papel e a correlação da densidade e do conteúdo aromático com o envelhecimento do óleo.

Os autores Godinho *et al.* [89] destacam a correlação existente entre a determinação da tensão interfacial para identificar o grau de deterioração do óleo, utilizando a técnica NIR e ferramentas quimiométricas. A espectroscopia NIR foi destacada pelos autores como uma técnica simples e rápida, podendo ser realizada como rotina em laboratório. Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro FT-NIR com célula de caminho óptico de um centímetro (cm) e foram analisadas 48 amostras de óleos com características diversas.

Outro trabalho, também analisando a tensão interfacial e correlacionando com a deterioração do óleo, foi apresentado por Pontes *et al.* [90], onde também foi empregada a espectroscopia NIR e a técnica de calibração multivariada aplicando o MLR (*multiple linear regression*) como método de calibração e um algoritmo de seleção de variáveis.

Vale ressaltar que para a determinação de gases dissolvidos em óleo, ou mesmo para a determinação de gases diretamente na fase gasosa em transformadores, não foram encontrados trabalhos na literatura especializada, demonstrando a importância e o ineditismo deste estudo.

### 4.3 Técnicas quimiométricas aplicadas à espectroscopia NIR

O uso das ferramentas estatísticas, matemáticas e gráficas para tratar dados gerados pelos sistemas químicos deu origem a uma área conhecida como quimiometria, que apresenta uma série de ferramentas muito úteis tanto no planejamento e otimização de experimentos quanto na análise de resultados, com o objetivo de fornecer o máximo de informação química a partir dos dados obtidos [88].

Muitas vezes, as análises espectrofotométricas quantitativas de amostras com muitos componentes podem apresentar espectros NIR superpostos. Nestas situações, a resolução simultânea dos dados, através da calibração multivariada passa a ser mais adequada, pois permite um estudo com várias espécies ao mesmo tempo, não importando a existência ou ausência de diferenças espectrais marcantes e nem a existência de alta correlação nos dados [8,81].

A calibração multivariada tem se tornado uma ferramenta poderosa à medida que a instrumentação analítica se torna mais sofisticada, pois é necessário tratar quantidades maiores de dados, não sendo possível a aplicação da calibração univariada. A calibração multivariada quando aplicada à química analítica, relaciona a concentração de um analito ou outro parâmetro, com uma propriedade física ou química de resposta, com um número grande de variáveis. A utilização de diversas variáveis possibilita a análise simultânea de múltiplos componentes, melhora a exatidão de previsão dos parâmetros de interesse e facilita a detecção de amostras anômalas (amostras que não pertencem à população) [8].

Existem várias técnicas disponíveis para os tratamentos dos dados espectrais, sendo impossível definir uma regra universal para qualquer estudo de calibração envolvendo dados de espectrofotometria NIR. Dentre as técnicas mais conhecidas destacam-se MLR (*Multiple Linear Regression*), PCR (*Principal Component Regression*), CLS (*Classic Least Squares*), PCA (*Principal Component Analysis*) e PLS (*Partial Least Squares*) [72,91].

As etapas mais importantes da calibração multivariada estão apresentadas resumidamente a seguir [79,91]:

- Escolha do conjunto de calibração: é o conjunto de amostras que seja representativo tanto nas fontes de variação química, quanto físicas e que a propriedade de interesse seja conhecida. Normalmente envolve um método de referência;
- Registro do sinal analítico: a informação pode ser obtida utilizando várias fontes. No caso da espectroscopia, os espectros contêm as informações químicas e/ou físicas;
- Pré-tratamento dos dados: os sinais necessitam de uma etapa de pré-tratamento como correção da linha base, minimização de ruídos, escalonamento entre outros, visando corrigir possíveis distorções nos dados e que possam afetar os resultados finais. Em geral, os métodos mais utilizados são: correção de linha base, normalização, métodos derivativos, suavização ou alisamento;
- Construção do modelo: a partir dos dados espectrais e após o pré-tratamento, é construído o modelo de regressão empregando técnicas de regressão multivariadas. A função da calibração é encontrar uma função matemática que melhor ajusta os dados analíticos (espectrais) e os valores das propriedades desejadas.
- Validação do modelo: nesta etapa, avalia-se a robustez do modelo construído, determinando o erro de previsão para um conjunto de amostras que não participaram da construção do modelo de calibração;
- Previsão das amostras: utilização do modelo construído para determinar o parâmetro ou concentração desejados em uma amostra.

#### 4.3.1 PCA

Análise de Componentes Principais (PCA, em inglês “*Principal Component Analysis*”) pode ser utilizada em análise exploratória para melhor visualização dos dados se estes estão altamente correlacionados, bem como na detecção de possíveis amostras anômalas (“*outliers*”). Isto assegura que as amostras pertençam a um mesmo conjunto homogêneo e que os dados possuam informação suficiente para garantir a modelagem desejada [90, 91].

A PCA é usada para reduzir a dimensionalidade dos dados, a partir de combinações lineares das variáveis originais de maneira que retenham as informações essenciais e possam ajudar na interpretação e análise dos dados. A PCA ainda permite revelar as variáveis ou

combinações de variáveis que determinam alguma estrutura inerente dos dados para que estes possam ser interpretados em termos químicos ou físico-químicos [6].

Na PCA, a dimensionalidade é reduzida para um novo sistema de coordenadas, denominadas componentes principais (PC) e que permite uma visualização da natureza multivariada destes dados em poucas dimensões. Matematicamente, na PCA, a matriz  $X$  é decomposta em um produto de duas outras matrizes, denominadas escores ( $T$  - *scores*) e pesos ( $P$  - *loadings*), e mais uma matriz de erros ( $E$ ), conforme pode ser observado na Equação 19:

$$X = t_1p_1 + t_2p_2 + t_3p_3 + \dots + t_np_n + E = TP^T + E \quad (19)$$

Onde:  $X$  é a matriz de dados,  $t$  são os escores,  $p$  são os pesos e  $E$  são os resíduos e  $n$  é o número de componentes principais usadas para descrever a matriz  $X$ .

O número máximo de componentes principais (PC) obtidos é igual ao número de vetores usados, sendo que nem todas as PC's possuem as informações relevantes.

A primeira componente principal (PC1) é a combinação linear de máxima variância (máxima informação) e a segunda componente principal (PC2), é a combinação linear, ortogonal à primeira componente (PC1) e também de máxima variância. A terceira componente principal é a de máxima variância e ortogonal às duas primeiras PC's e, assim sucessivamente. Como esses eixos são calculados em ordem crescente de importância, em muitos casos, a informação mais relevante pode ficar concentrada nas primeiras PC's [7].

Os gráficos de escores representam as relações de similaridade entre as amostras e os de pesos (*loadings*), permitem identificar as variáveis mais significativas e que mais contribuem para as informações relevantes. Através de uma análise conjunta destes dois gráficos, é possível identificar quais as variáveis são mais importantes, quais as que correspondem às diferenças observadas nas amostras e quais variáveis são correlacionadas [72].

#### 4.3.2 PLS

A técnica de PLS (do inglês, *Partial Least Squares*, Regressão de Mínimos Quadrados Parciais) foi desenvolvida em 1960 por Herman Wold, e é basicamente um algoritmo de regressão multivariada particular, capaz de manipular entradas correlacionadas a dados limitados. É um método de construção de equações de regressão cujo algoritmo é baseado



numa extensão do algoritmo NIPALS (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) desenvolvido por Wold [92,93].

No PLS, tanto a matriz das variáveis independentes Y como a das variáveis X são representadas pela análise das componentes principais, de forma que cada componente principal do modelo sofre uma pequena modificação para buscar a máxima covariância entre X e Y e passa a receber a denominação de variável latente (VL) [7].

A regressão por PLS estende o conceito do modelo inverso (propriedade como função da medida instrumental), trocando as variáveis originais por um subconjunto das variáveis latentes dos dados originais. Uma relação linear é estabelecida entre os escores de X e os de Y para cada VL. No final do processo, a variância explicada pela primeira VL será maior que a variância explicada pela segunda VL e assim sucessivamente até o número de variáveis latentes definido e o algoritmo, geralmente converge os dados rapidamente. Neste trabalho, os modelos de regressão PLS foram construídos usando o programa *Unscrambler* 9.2 e X10.2 [94, 95].

Como o objetivo da construção de um modelo PLS é fazer previsões com base em novas observações, se muitos fatores são usados, o modelo ajustará muito bem as amostras de treinamento, ajustando também, principalmente, o ruído presente nos dados. Neste modelo de regressão, as informações espectrais (variáveis latentes) e as informações das concentrações são usadas ao mesmo tempo para construir o modelo de calibração.

Desta forma, o método da validação cruzada é usado para evitar um sobreajuste dos dados de treinamento. Uma maneira típica de fazer validação cruzada é deixar uma ou mais amostras fora do conjunto de dados de treinamento e então treinar o modelo com os dados remanescentes. Durante o treinamento, calcula-se o erro quadrático de calibração RMSEC e o coeficiente de correlação (R), ou o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), para cada fator incorporado ao modelo. Após o treinamento, o modelo é testado com amostras excluídas da modelagem, calculando-se o erro quadrático de predição RMSEP. Tal procedimento é repetido até que todas as amostras tenham sido excluídas uma vez. Somando-se todos os erros do teste sobre cada fator, o número ótimo de fatores é escolhido como o mínimo da soma dos erros de cada teste.

O método da validação cruzada é útil na determinação do número ideal de fatores PLS, além de servir para a identificação de amostras espúrias que devem ser eliminadas do conjunto de dados de calibração.

O método PLS consiste num método que avalia espectros totais mas a informação relevante pode estar contida em algumas variáveis latentes que são aperfeiçoadas para produzir a melhor correlação com a informação desejada. Pode-se algumas vezes, fazer uma seleção de variáveis espectrais para melhorar o desempenho dos métodos de calibração. Existem métodos que selecionam regiões específicas do espectro em que a colinearidade não é tão importante, podendo gerar modelos mais estáveis, robustos e mais simples de interpretar. Na prática, é a identificação de um subconjunto de dados que produzirão erros de previsão menores [8, 91].

A eficiência dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliada pelo cálculo dos valores de erro quadrático médio (RMSE – em inglês, *Root Mean Square Error*). Esses valores expressam a exatidão do modelo, ou seja, a proximidade entre o valor calculado pelo modelo ( $y$  de previsão) e o valor real ou obtido pelo método de referência ( $y$  de referência), conforme as Equações 20 e 21.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (yp - yr)^2} \quad (20)$$

$$E = \sqrt{\frac{(yp - yr)^2}{(yr)^2}} 100\% \quad (21)$$

Onde  $N$  é o número de amostras;  $yp$  é o valor calculado pelo modelo (valor de previsão);  $yr$  é o valor real ou de referência.

O RMSEC (erro de calibração) é o erro calculado a partir das amostras de calibração, isto é, uma medida de erro na modelagem, e RMSECV são calculadas a partir das amostras da validação cruzada. Enquanto o RMSEP é o erro obtido das amostras do conjunto de previsão [8, 72, 81, 92].

Valores baixos de RMSECV ou RMSEP podem indicar que o modelo construído é adequado para efetuar a previsão do parâmetro desejado de amostras desconhecidas, enquanto valores altos sugerem que o modelo é de baixa confiabilidade. O número de variáveis latentes empregados nos modelos é estimado a partir da análise dos valores do erro de validação cruzada, RMSECV.

A confiabilidade do resultado de previsão pode ser realizado de duas maneiras:

- Previsão versus referência: através de valores de referência disponíveis são possíveis resultados comparativos e a determinação dos erros relativos;
- Previsão com desvios: quando não estão disponíveis os valores de referência, os valores previstos são mostrados como “*deviation*”. Esses desvios expressam o quanto a amostra é similar ao conjunto de calibração. Quanto mais similar é a amostra, menor será o desvio. Os valores fornecidos de “*deviation*” pode ser interpretado como um limite de confiança a 95% [94,95].

#### **4.4 Metodologia proposta**

Para avaliar a aplicação da espectroscopia NIR na previsão da concentração dos hidrocarbonetos gasosos denominados gases chaves (metano, etano, etileno e acetileno), o trabalho experimental foi dividido em duas partes principais, que serão abordados nos próximos capítulos

- Determinação dos hidrocarbonetos gasosos, formados pela decomposição do óleo e que não estejam dissolvidos neste e possam ser encontrados no relé detector de gases ou no colchão de gás acima do óleo;
- Determinação dos hidrocarbonetos gasosos dissolvidos no óleo isolante.

Optou-se por trabalhar com os gases metano, etano, etileno e acetileno por serem considerados pela literatura específica, gases relacionados às principais falhas do sistema de isolamento de transformadores elétricos e que são empregados nos diferentes métodos de diagnósticos.

Para a primeira etapa do estudo, relacionada à determinação dos gases chaves, na fase gasosa dos equipamentos elétricos, foram avaliados dois espectrofotômetros NIR montados no laboratório, cuja principal diferença está relacionada ao caminho óptico da célula de medida.

Inicialmente, para avaliar a aplicação da técnica NIR na determinação destes gases optou-se por trabalhar com um espectrofotômetro, com célula de medida de caminho óptico fixo, com 540 milímetros (mm), por ser um equipamento mais robusto e cujas dimensões permitiriam uma adaptação mais simples na determinação em campo. Posteriormente foi

empregado um espectrofotômetro com célula de medida de múltiplas reflexões com caminho ótico de 48 m, visando melhorar o limite de detecção para a determinação dos gases chaves. neste caso.

A última etapa do trabalho foi avaliar o emprego da espectroscopia NIR na determinação dos gases provenientes da degradação do isolante e que ficam dissolvidos no óleo. Neste caso, foi montado um espectrofotômetro com célula de medida de 540 mm a qual foi acoplada um reservatório, com um volume de aproximadamente 2500 mL, que contém o óleo isolante. A finalidade na montagem deste sistema foi o de reproduzir uma situação onde o sistema NIR estivesse montado próximo ao tanque de um transformador afim de reproduzir as condições de medidas de gases dissolvidos no óleo

---

***CAPÍTULO 5: DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS  
NA FASE GASOSA PRESENTE NOS TRANSFORMADORES***

---

## **5.1 Prefácio**

A proposta desta etapa experimental é avaliar o emprego da espectroscopia NIR na determinação destas espécies gasosas presentes na fase gasosa associada aos diferentes reservatórios de equipamentos elétricos que utilizam óleo mineral isolante.

A composição em partes por cento (%) do volume da fase gasosa de um transformador selado (com bolsa de gás acima do óleo) ou da mistura gasosa acumulada em relés, pode oferecer importantes informações para a prevenção de falhas de equipamentos elétricos [3].

Para este estudo foram empregados diferentes espectrofotômetros NIR e células de medida comerciais ou desenvolvidos no próprio laboratório.

Misturas gasosas contendo hidrocarbonetos gasosos cuja composição fosse semelhante àquelas encontradas nos diferentes reservatórios de equipamentos elétricos foram preparadas em laboratório. Os espectros destas misturas foram obtidos e os modelos de calibração multivariada foram construídos sendo posteriormente avaliados através de misturas de previsão. As concentrações das espécies presentes nas misturas foram determinadas por cromatografia gasosa com detector ionização em chama (FID), considerada como técnica padrão para a análise deste tipo de amostra.

## **5.2 Parte Experimental**

### **5.2.1 Manipulação de Gases**

Os gases metano, etano, eteno (99,5%, White Martins ou Linde) e acetileno (99,0% White Martins) foram adquiridos em cilindros de 1 m<sup>3</sup>. Cada um dos gases empregados no estudo foram inicialmente acondicionados em bolsas de amostragem (Tedlar®, Cole Palmer) de 5 litros provida de válvula para o seu preenchimento e septo para a retirada de alíquotas de gás.

Antes do preenchimento das bolsas de amostragens com o gás puro, estas foram lavadas com nitrogênio gasoso. A lavagem envolveu o preenchimento da bolsa com nitrogênio gasoso (99,9% White Martins) e posterior retirada deste gás com o auxílio de uma bomba de vácuo (Gast), sendo este procedimento repetido por pelo menos três vezes.

Para a manipulação dos gases puros, alíquotas foram coletadas com o auxílio de seringas graduadas de 10,0, 50,0 e 100,0 mililitros (mL), tipo *gastight* (Hamilton, Cosge). A Figura 14 mostra o procedimento empregado para a coleta de uma alíquota de gás contida em uma bolsa de amostragem.

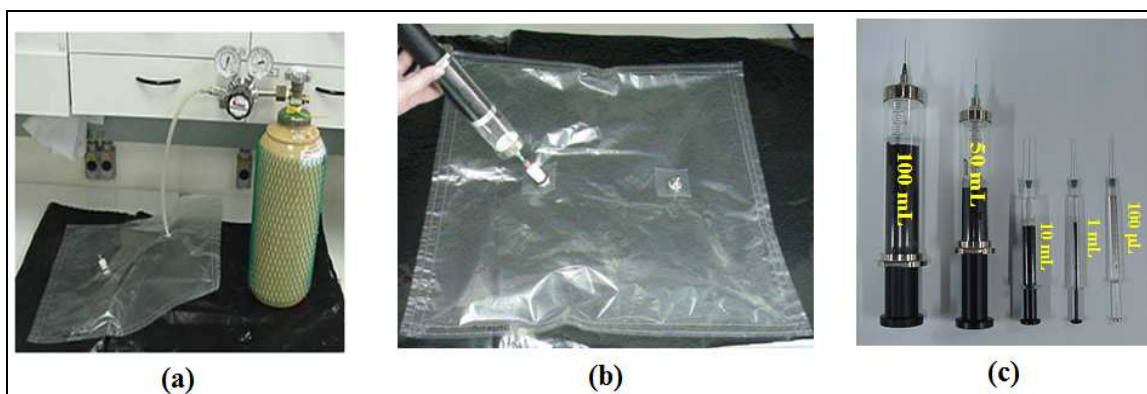


Figura 14: Procedimento empregado para a manipulação dos hidrocarbonetos gasosos (a) preenchimento da bolsa de amostragem (b) coleta de uma alíquota de gás contido em uma bolsa de amostragem empregando uma seringa (c) seringas tipo *gastight*.

### 5.2.2 Cromatografia Gasosa

Foi empregada a técnica de cromatografia gasosa para determinar a concentração dos diferentes hidrocarbonetos (metano, etano, eteno e acetileno) presentes nas misturas gasosas preparadas no laboratório. Duas curvas analíticas foram construídas na faixa de concentração de 0,3 a 4% (v/v) e de 60 a 3000 ppm (v/v). As amostras preparadas foram injetadas em triplicata.

Os dados para a construção das curvas analíticas foram obtidos em um cromatógrafo à gás com detector de ionização de chama (FID) (Schimadzu GC2010). O método cromatográfico desenvolvido emprega uma coluna capilar de sílica fundida (Carboxen) de 30 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) de espessura média, 30 metros de comprimento e com diâmetro interno de 0,32 mm. A injeção foi realizada no modo *Split*, mantendo a razão de  $10 \text{ mLmin}^{-1}$ . A temperatura mantida no interior e no detector FID foi de  $150^\circ\text{C}$ . As determinações foram realizadas em modo isotérmico, cuja temperatura da coluna foi mantida a  $120^\circ\text{C}$  e o tempo de análise de 10 minutos. O gás de arraste utilizado foi o Hélio. Os demais parâmetros estão mostrados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros cromatográficos para coluna Carboxen

<b>Parâmetros</b>	<b>Valor</b>
Pressão (kPa)	72,6
Fluxo Total (mL.min <sup>-1</sup> )	15,0
Fluxo da Coluna (mL.min <sup>-1</sup> )	1,23
Velocidade Linear (cm.s <sup>-1</sup> )	26,7
Fluxo de Purga (mL.min <sup>-1</sup> )	1,0
Fluxo de Make up- He (mL.min <sup>-1</sup> )	30,0
Fluxo de H <sub>2</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )	40,0
Fluxo de ar (mL.min <sup>-1</sup> )	400

### 5.2.2.1 Preparo das misturas gasosas e curvas analíticas

Todas as misturas gasosas para a construção da curva analítica foram preparadas em um erlenmeyer calibrado (Pyrex) contendo um volume total de 1127 mL. Antes de iniciar o preparo das misturas, o erlenmeyer foi lavado com nitrogênio gasoso com vazão superior a 1 Lmin<sup>-1</sup> por pelo menos 3 minutos e, imediatamente fechado com um septo de borracha. Todas as misturas foram preparadas à temperatura e pressão ambiente.

Para determinar o tempo de retenção, inicialmente foram injetadas amostras individuais contendo 1% (v/v) do hidrocarboneto gasoso diluído em nitrogênio. A mistura foi preparada através da injeção de 11 mL do hidrocarboneto gasoso no erlenmeyer preenchido com nitrogênio. Após homogeneização, uma alíquota de 100 µL da mistura gasosa foi injetada no cromatógrafo em triplicata.

As misturas gasosas para a construção das curvas analíticas foram também preparadas em erlenmeyer, entretanto, neste caso, para cada nível de concentração os quatro gases foram injetados simultaneamente no erlenmeyer conforme os volumes indicados nas Tabelas 11 e 12 para as faixas de 0,3 a 4% (v/v) e de 60 a 3000 ppm (v/v), respectivamente. As alíquotas de 100 µL destas misturas foram injetadas no cromatógrafo em triplicata.



Tabela 11: Volumes de cada hidrocarboneto gasoso adicionados simultaneamente no erlenmeyer para o preparo de misturas gasosas utilizadas na construção das curvas analíticas na faixa de concentrações de 0,3 a 4% (v/v).

<b>Concentração de cada gás na mistura (% v/v)</b>	<b>Volume de cada gás (mL)</b>
0,3	3,5
0,6	7,0
1,0	11,0
1,5	17,0
2,0	23,0
4,0	45,0

Tabela 12: Volumes de cada hidrocarboneto gasoso adicionados simultaneamente no erlenmeyer para o preparo das misturas gasosas utilizadas na construção das curvas analíticas para a faixa de concentrações de 60 a 3000 ppm (v/v).

<b>Concentração de cada gás na mistura ppm (v/v)</b>	<b>Volume de cada gás em (mL)</b>
60	0,06
300	0,3
1500	1,8
3000	3,5

### 5.2.3. Espectroscopia NIR

Os espectros das misturas gasosas foram obtidos em diferentes espectrofotômetros desenvolvidos no próprio laboratório. Todos os espectrofotômetros são baseados no mesmo conceito de construção e empregam, como dispositivo de seleção de comprimento de onda, um filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF, Brimrose) constituído por um cristal de óxido de telúrio, operando na faixa de 1500 a 3000 nm. Também fazem parte do instrumento, um gerador de rádio frequência (Brimrose), um detector de arseneto de índio (InAs, EG&G) ou de sulfeto de chumbo (Ealing Electro Optics), uma lâmpada de tungstênio (Osram-50W) e um amplificador *lock-in* (Standford). O controle do sistema e a aquisição de dados é feita através de um programa desenvolvido no próprio laboratório e escrito em Visual Basic 6.0. Todo o sistema foi montado sobre um trilho de alumínio permitindo um ajuste mais eficiente do arranjo óptico. A Figura 15 mostra o esquema básico empregado na construção dos espectrofotômetros utilizados neste estudo.

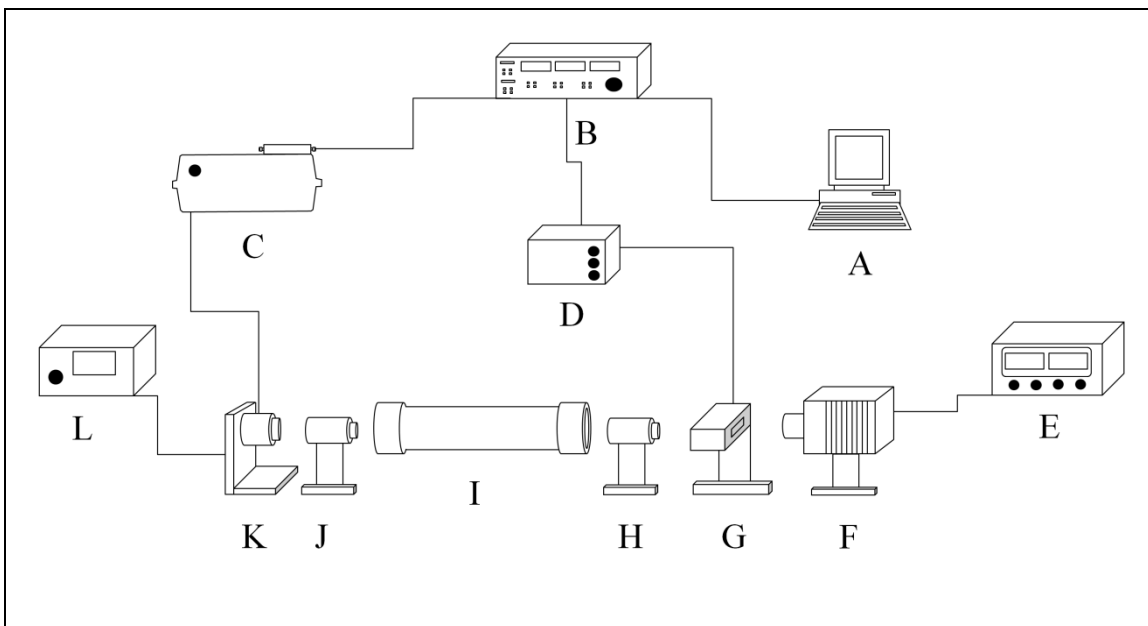


Figura 15: Esquema do espectrofotômetro infravermelho próximo (A) Computador, (B) Amplificador lock-in, (C) Pré-amplificador (EG &G), (D) Gerador de rádio frequência, (E) Fonte de alimentação para a lâmpada (Iso-Tech), (F) Lâmpada de tungstênio, (G): Filtro óptico-acústico sintonizável AOTF, (H) Lentes colimadoras de  $\text{CaF}_2$ , (J) lente focalizadora de  $\text{CaF}_2$ , (I) Célula de medida, (K): Detector de Arseneto de Índio ou de Sulfeto de Chumbo, (L) Controlador de temperatura.

Dois células de medidas foram empregadas neste estudo. A primeira foi construída no próprio laboratório e possui um caminho óptico fixo de 540 mm e volume interno de 490 mL. A segunda célula, conhecida como célula de múltiplas reflexões, apresenta caminho óptico variável de 3,2 a 107 metros, modelo 107-V (Infrared Analysis, INC.) e um volume interno de 16 litros. A Figura 16 mostra imagem dos dois espectrofotômetros e das células de medidas. Ambas as células apresentam um conjunto de válvulas para entrada e saída de gás, septo para injeção de amostras e manômetro.

A célula de caminho óptico fixo consiste de cilindros de alumínio de 50 mm de largura e de 180 mm de comprimento, sendo que o caminho óptico total da célula pode ser definido pela combinação destes cilindros através da união tipo flange.

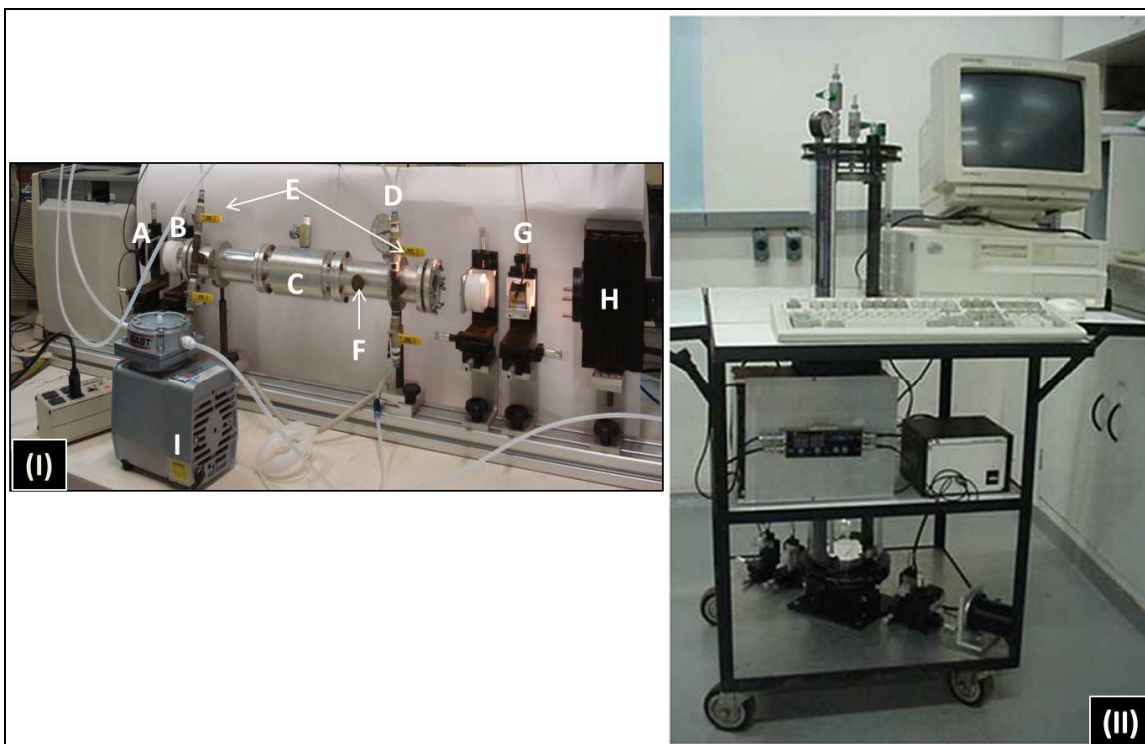


Figura 16: **(I)** Espectrofotômetro com célula de medida de 540 mm de caminho óptico, onde: (A) detector InAs, (B) lentes, (C) célula de medida, (D) manômetro, (E) válvulas (F) septo, (G) filtro óptico acústico sintonizável (AOTF), (H) lâmpada de tungstênio (I) bomba de refluxo. **(II)** Espectrofotômetro com célula de caminho óptico variável de 3,2 a 107 metros.

A célula de multireflexões consiste de um tubo de vidro borossilicato de 90 cm de comprimento e 15 cm de diâmetro onde se encontra internamente um arranjo de três espelhos côncavos. A seleção do caminho óptico é feito através de parafusos micrométricos responsáveis por movimentarem os espelhos internos. O arranjo dos espelhos pode ser ajustado de forma a gerar dois tipos de configurações de reflexão da radiação, denominadas *White* e *Hanst*, conforme mostram as Figuras 17A e 17B. Cada uma das configurações permitem que o usuário escolha diferentes caminhos ópticos.

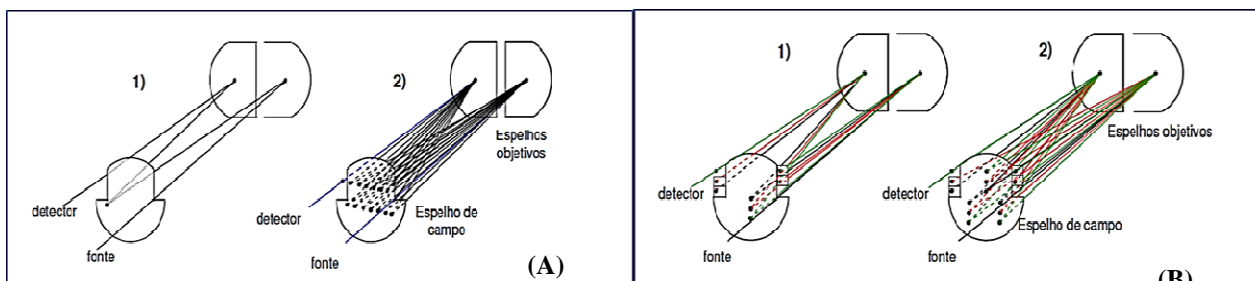


Figura 17: **(A)** Configuração White , exemplo de 4 a 28 reflexões **(B)** Configuração Hanst, exemplo de 12 a 36 reflexões [8].

### 5.2.3.1. Preparo das misturas gasosas

O preparo das misturas gasosas para a espectroscopia NIR seguiram dois procedimentos diferentes. No primeiro caso (Figura 18A), os gases dos diferentes hidrocarbonetos e o nitrogênio provenientes dos seus respectivos cilindros foram direcionados para fluxímetros e, posteriormente, para um misturador alcançando finalmente a célula de medida espectrofotométrica. No segundo caso (Figura 18B), alíquotas apropriadas dos gases puros, medidas com seringas tipo *gastight*, foram injetadas diretamente na célula de medida através do septo da célula.

No primeiro procedimento a célula de medida foi purgada diretamente com a mistura gasosa, enquanto que no segundo caso foi necessário purgar a célula com nitrogênio gasoso (diluyente), injetar as alíquotas dos hidrocarbonetos gasosos e, finalmente, promover a sua homogeneização através de uma bomba em regime de refluxo (Figura 18C).

Foram utilizados fluxímetros (Aalborg) específicos para cada gás (metano, etano, eteno e acetileno e gás carbônico), com vazão máxima de  $300 \text{ mLmin}^{-1}$  e um fluxímetro para nitrogênio com vazão máxima de  $45 \text{ Lmin}^{-1}$ . Todos os fluxímetros foram devidamente calibrados para cada gás através do uso de um bolhometro. A saída de cada fluxímetro foi direcionada para um misturador e posteriormente para a célula de medida (Figura 18A). O teor de cada gás na mistura foi definido pelo controle da vazão dos gases e do diluyente (nitrogênio).

Após o preparo da mistura gasosa por qualquer um dos procedimentos descritos anteriormente, uma alíquota de  $100 \mu\text{L}$  da mistura foi coletada através do septo da célula e injetada no cromatógrafo para determinar as concentrações de cada espécie gasosa.

Para a obtenção dos espectros, as células de medida foram inicialmente purgadas com nitrogênio gasoso, fazendo passar através da célula um volume pelo menos três vezes maior que o volume total da célula. Posteriormente as válvulas da célula foram fechadas e o sinal de referência do branco foi obtido.

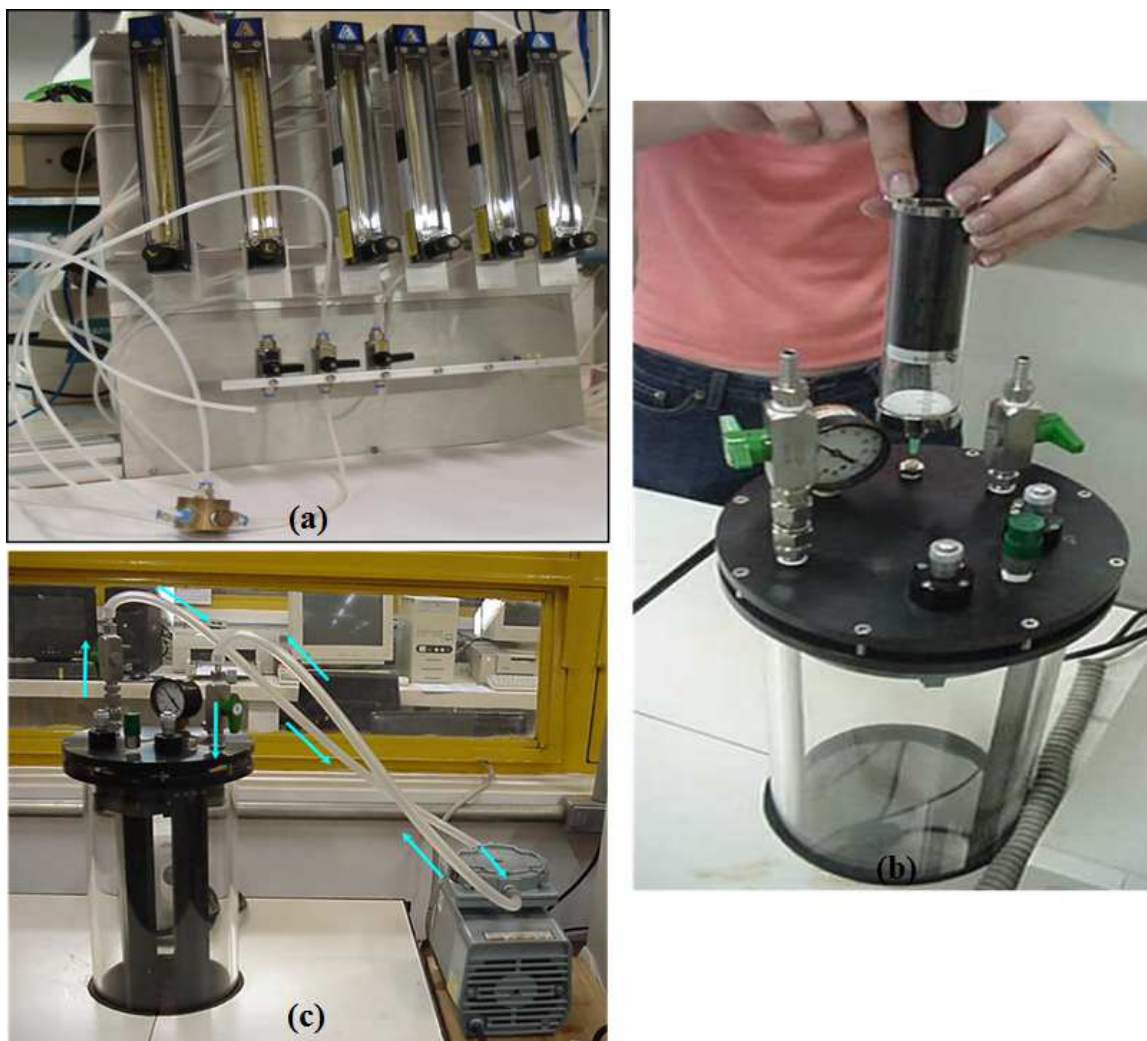


Figura 18: Procedimentos de preparo das misturas gasosas (a) para o sistema do espectrofômetro de caminho óptico fixo, mostrando os fluxímetros, o misturador e saída para a célula de medida (b) injeção do gás diretamente na célula de múltiplas reflexões com seringa e através do septo, (c) procedimento de homogeneização da mistura gasosa presente no interior da célula empregando bombade refluxo.

### 5.2.3.2 Limite de detecção e Quantificação

Foram preparadas curvas analíticas individuais para cada um dos hidrocarbonetos gasosos na faixa de 0,5 a 2,0% (v/v). As misturas foram preparadas na célula de medida pela injeção dos volumes de cada gás, através dos fluxímetros e passando pelo misturador, conforme as concentrações desejadas, pelo menos em duplicata. Após o preparo das misturas retirou-se uma alíquota de 100 $\mu$ L e injetou-se no cromatógrafo gasoso. Os espectros NIR das misturas foram obtidos entre 1500 a 3000 nm, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e média de 5 espectros, empregando nitrogênio como branco.

### ***5.2.3.3. Preparo de misturas gasosas para a construção de modelos de regressão multivariada.***

Foram preparadas diferentes misturas gasosas para a construção dos modelos de regressão multivariada para a célula de caminho óptico fixo e a célula de multireflexão. As concentrações de cada espécie na mistura gasosa, bem como o número de misturas, foram definidas de acordo com um planejamento fatorial obtido pelo programa computacional *Unscrambler 9.2* (CAMO).

O primeiro modelo de regressão foi construído empregando-se a célula de caminho óptico fixo e o sistema de preparo de misturas gasosas utilizou os fluxímetros e o misturador.

A Tabela 13 mostra as vazões empregadas nos fluxímetros para cada um dos hidrocarbonetos gasosos, a vazão de nitrogênio (diluyente) e a soma total das vazões de todos os gases envolvidos no preparo das misturas. No caso do nitrogênio a vazão constante para todas as misturas foi mantida a  $4,6 \text{ L min}^{-1}$ . O teor percentual (% v/v) de cada gás na mistura é encontrado através da razão entre a vazão da espécie gasosa e a soma de todas as vazões dos gases envolvidos no preparo da mistura.

No total foram preparadas 39 misturas, sendo que 29 foram empregadas no conjunto de calibração e 10 amostras constituíram o conjunto de previsão. A faixa de concentração das espécies gasosas ficou compreendida entre 0,5 a 2% (v/v) aproximadamente.

Dois procedimentos diferentes foram adotados para a obtenção dos espectros. No primeiro caso, a célula de medida foi lavada com a própria mistura gasosa por um período de 1 minuto, sendo, posteriormente, fechadas as válvulas da célula e realizada a obtenção do espectro da mistura. No segundo caso, o procedimento de introdução da mistura gasosa descrito anteriormente, é repetido, mas antes da obtenção do espectro, uma bomba é utilizada para realizar a homogeneização da mistura gasosa no interior da célula em regime de refluxo por um período de 30 segundos. A bomba utilizada apresenta uma vazão de  $30 \text{ Lmin}^{-1}$  indicando que o volume total da célula foi recirculado aproximadamente 30 vezes. Os espectros NIR das misturas foram obtidos entre 1500 a 3000 nm, com resolução nominal de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e média de 5 espectros.

Tabela 13: Vazões e concentrações dos hidrocarbonetos gasosos utilizadas no preparo das misturas gasosas do conjunto de calibração e previsão empregando a célula de caminho óptico fixo de 540 mm.

Amostras	Vazão de cada hidrocarboneto gasoso (Lmin <sup>-1</sup> )						Concentração de cada hidrocarboneto gasoso na mistura (% v/v)			
	Metano	Acetileno	Eteno	Etano	N <sub>2</sub>	Vol. total	Metano	Acetileno	Eteno	Etano
<b>Conjunto de calibração</b>										
1	0,02	0,047	0,078	0,027	4,6	4,772	0,42	0,98	1,63	0,57
2	0,02	0,092	0,078	0,055	4,6	4,845	0,41	1,90	1,61	1,14
3	0,02	0,067	0,09	0,055	4,6	4,832	0,41	1,39	1,86	1,14
4	0,02	0,047	0,022	0,068	4,6	4,757	0,42	0,99	0,46	1,43
5	0,02	0,023	0,045	0,068	4,6	4,756	0,42	0,48	0,95	1,43
6	0,02	0,047	0,078	0,093	4,6	4,838	0,41	0,97	1,61	1,92
7	0,041	0,092	0,078	0,027	4,6	4,838	0,85	1,90	1,61	0,56
8	0,041	0,067	0,09	0,027	4,6	4,825	0,85	1,39	1,87	0,56
9	0,041	0,023	0,09	0,055	4,6	4,809	0,85	0,48	1,87	1,14
10	0,041	0,092	0,09	0,068	4,6	4,891	0,84	1,88	1,84	1,39
11	0,041	0,092	0,078	0,093	4,6	4,904	0,84	1,88	1,59	1,90
12	0,041	0,067	0,09	0,093	4,6	4,891	0,84	1,37	1,84	1,90
13	0,074	0,047	0,022	0,027	4,6	4,77	1,55	0,99	0,46	0,57
14	0,074	0,023	0,078	0,027	4,6	4,802	1,54	0,48	1,62	0,56
15	0,074	0,092	0,022	0,055	4,6	4,843	1,53	1,90	0,45	1,14
16	0,074	0,047	0,078	0,055	4,6	4,854	1,52	0,97	1,61	1,13
17	0,074	0,023	0,022	0,068	4,6	4,787	1,55	0,48	0,46	1,42
18	0,074	0,067	0,022	0,093	4,6	4,856	1,52	1,38	0,45	1,92
19	0,074	0,023	0,045	0,093	4,6	4,835	1,53	0,48	0,93	1,92
20	0,101	0,067	0,045	0,027	4,6	4,84	2,09	1,38	0,93	0,56
21	0,101	0,067	0,09	0,055	4,6	4,913	2,06	1,36	1,83	1,12
22	0,101	0,047	0,022	0,068	4,6	4,838	2,09	0,97	0,45	1,41
23	0,101	0,023	0,045	0,068	4,6	4,837	2,09	0,48	0,93	1,41
24	0,101	0,092	0,045	0,068	4,6	4,906	2,06	1,88	0,92	1,39
25	0,101	0,067	0,045	0,093	4,6	4,906	2,06	1,37	0,92	1,90
26	0,02	0,023	0,022	0,027	4,6	4,692	0,43	0,49	0,47	0,58
27	0,054	0,047	0,045	0,055	4,6	4,801	1,12	0,98	0,94	1,15
28	0,074	0,067	0,078	0,068	4,6	4,887	1,51	1,37	1,60	1,39
29	0,101	0,092	0,09	0,093	4,6	4,976	2,03	1,85	1,81	1,87
<b>Conjunto de previsão</b>										
1	0,02	0,092	0,078	0,055	4,60	4,845	0,41	1,90	1,61	1,14
2	0,041	0,067	0,090	0,027	4,60	4,825	0,85	1,39	1,87	0,56
3	0,074	0,047	0,022	0,093	4,60	4,836	1,53	0,97	0,45	1,92
4	0,101	0,023	0,045	0,068	4,60	4,837	2,09	0,48	0,93	1,41
5	0,041	0,092	0,090	0,068	4,60	4,891	0,84	1,88	1,84	1,39
6	0,074	0,023	0,022	0,068	4,60	4,787	1,55	0,48	0,46	1,42
7	0,074	0,047	0,022	0,027	4,60	4,770	1,55	0,99	0,46	0,57
8	0,020	0,023	0,045	0,068	4,60	4,756	0,42	0,48	0,95	1,43
9	0,101	0,047	0,090	0,055	4,60	4,893	2,06	0,96	1,84	1,12
10	0,054	0,047	0,045	0,055	4,60	4,801	1,12	0,98	0,94	1,15

Dois novos modelos de regressão foram construídos a partir da injeção direta de alíquotas dos hidrocarbonetos gasosos, com auxílio de seringas, diretamente na célula de múltiplas reflexões, através do seu septo.

O primeiro modelo empregando a célula de multireflexões apresenta 20 misturas utilizadas para o conjunto de calibração. A Tabela 14 mostra os volumes injetados de cada espécie gasosa na célula e suas respectivas concentrações. A faixa de concentração das espécies gasosas ficou compreendida entre 500 a 2500 ppm. As concentrações foram calculadas com base no volume injetado e o volume total da célula. Estas concentrações foram comparadas com àquelas encontradas por cromatografia gasosa.

Inicialmente, a célula de multireflexões foi lavada com o gás nitrogênio por um período de 3 minutos mantendo a vazão do nitrogênio acima de  $30 \text{ Lmin}^{-1}$  assegurando, desta forma, que o volume do nitrogênio utilizado na lavagem fosse pelo menos 5 vezes maior que o volume total da célula. Com o fluxo de nitrogênio interrompido e as válvulas da célula fechadas, o sinal de referência do branco foi obtido. As alíquotas dos hidrocarbonetos gasosos foram injetadas na célula e, com o auxílio da bomba, foi realizada a homogeneização do gás na célula por um período de 3 minutos. Finalmente foi obtido o espectro da mistura que representa a média de 10 espectros, na faixa espectral de 1500 a 3000 nm e com resolução nominal de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 14: Volumes e concentrações dos hidrocarbonetos gasosos utilizados no preparo das misturas gasosas do conjunto de calibração e previsão, empregando a célula de múltiplas reflexões.

Amostras	Volumes adicionados de cada hidrocarboneto gasoso ( $\text{mL min}^{-1}$ )				Concentração de cada hidrocarboneto gasoso em ppm (v/v)			
1	8,0	8,0	16,0	8,0	500	500	1000	500
2	8,0	24,0	16,0	24,0	500	1500	1000	1500
3	8,0	24,0	24,0	16,0	500	1500	1500	1000
4	8,0	32,0	8,0	8,0	500	2000	500	500
5	8,0	40,0	16,0	8,0	500	2500	1000	500
6	24,0	8,0	16,0	24,0	1500	500	1000	1500
7	24,0	24,0	24,0	8,0	1500	1500	1500	500
8	24,0	32,0	24,0	24,0	1500	2000	1500	1500
9	24,0	40,0	16,0	32,0	1500	2500	1000	2000
10	40,0	8,0	16,0	32,0	2500	500	1000	2000
11	16,0	16,0	40,0	24,0	1000	1000	2500	1500
12	40,0	32,0	8,0	8,0	2500	2000	500	500
13	40,0	16,0	8,0	32,0	2500	1000	500	2000
14	16,0	16,0	8,0	40,0	1000	1000	500	2500
15	40,0	24,0	32,0	16,0	2500	1500	2000	1000
16	40,0	32,0	8,0	8,0	2500	2000	500	500
17	16,0	32,0	8,0	40,0	1000	2000	500	2500
18	16,0	40,0	32,0	16,0	1000	2500	2000	1000
19	32,0	16,0	40,0	8,0	2000	1000	2500	500
20	40,0	32,0	16,0	16,0	2500	2000	1000	1000



O segundo modelo construído empregando a célula de múltiplas reflexões envolveu um número total de 30 amostras, sendo que 21 misturas foram utilizadas para a construção do modelo de calibração e 9 amostras constituíram o conjunto de previsão. O procedimento empregado foi semelhante ao descrito anteriormente. Os dados das alíquotas injetadas e as respectivas concentrações dos hidrocarbonetos gasosos são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Volumes adicionados e concentrações dos hidrocarbonetos gasosos utilizados no preparo das misturas do conjunto de calibração e previsão, empregando a célula de múltiplas reflexões.

Amostras	Volumes adicionados de cada hidrocarboneto gasoso (mL min <sup>-1</sup> )				Concentração de cada hidrocarboneto gasoso em ppm (v/v)			
	Metano	Etano	Eteno	Acetileno	Metano	Etano	Eteno	Acetileno
1	16,0	8,0	8,0	40,0	1000	500	500	2500
2	16,0	8,0	32,0	16,0	1000	500	2000	1000
3	24,0	8,0	24,0	32,0	1500	500	1500	2000
4	32,0	8,0	40,0	24,0	2000	500	2500	1500
5	8,0	16,0	32,0	32,0	500	1000	2000	2000
6	8,0	16,0	40,0	40,0	500	1000	2500	2500
7	32,0	16,0	8,0	32,0	2000	1000	500	2000
8	40,0	16,0	8,0	40,0	2500	1000	5000	2500
9	40,0	16,0	40,0	8,0	2500	1000	2500	500
10	40,0	16,0	32,0	8,0	2500	1000	2000	500
11	40,0	8,0	24,0	16,0	2500	500	1500	1000
12	8,0	24,0	24,0	40,0	500	1500	1500	2500
13	8,0	24,0	16,0	24,0	500	1500	1000	1500
14	16,0	24,0	8,0	40,0	1000	1500	500	2500
15	24,0	24,0	24,0	8,0	1500	1500	1500	500
16	32,0	24,0	16,0	40,0	2000	1500	1000	2500
17	32,0	24,0	40,0	8,0	2000	1500	2500	500
18	8,0	32,0	40,0	8,0	500	2000	2500	500
19	16,0	32,0	8,0	24,0	1000	2000	500	1500
20	24,0	32,0	24,0	16,0	1500	2000	1500	1000
21	24,0	32,0	40,0	24,0	1500	2000	2500	1500
<b>Conjunto de Previsão</b>								
1	32,0	32,0	16,0	8,0	2000	2000	1500	500
2	40,0	32,0	16,0	16,0	2500	2000	1000	1000
3	8,0	40,0	16,0	32,0	500	2500	1000	2000
4	16,0	40,0	32,0	16,0	1000	2500	2000	1000
5	24,0	40,0	24,0	32,0	1500	2500	1500	2000
6	24,0	40,0	16,0	24,0	1500	2500	1000	1500
7	24,0	8,0	32,0	24,0	1500	500	2000	1500
8	32,0	40,0	8,0	32,0	2000	2500	500	2000
9	40,0	40,0	32,0	16,0	2500	2500	2000	1000

## 5.3 Resultados e Discussões

### 5.3.1. Cromatografia gasosa.

A técnica de cromatografia gasosa empregando detector de ionização em chama é considerada como uma técnica padrão para a determinação de hidrocarbonetos gasosos. Por este motivo, as concentrações destas espécies, nas misturas gasosas preparadas para a construção dos modelos de calibração multivariados, foram confirmadas por esta técnica, uma vez que a espectroscopia NIR não é uma técnica primária.

Para determinar as concentrações dos hidrocarbonetos gasosos (metano, etano, eteno, acetileno) presentes nas misturas gasosas empregadas neste trabalho, foi necessário, inicialmente, a construção de curvas analíticas para cada um dos analitos

A Figura 19 apresenta um cromatograma típico referente à mistura gasosa de 1,0% (v/v) de cada espécie gasosa diluída em nitrogênio. Como pode ser observado nesta figura, metano é a espécie com o menor tempo de retenção e, portanto, é a espécie que deixa primeiro a coluna indicando também a menor interação com a coluna cromatográfica. Sucessivamente percebe-se a eluição do acetileno, eteno e etano, sendo este último com o maior tempo de retenção. Os tempos de retenção devem ser necessariamente obtidos a partir da injeção individual de cada gás no cromatógrafo.

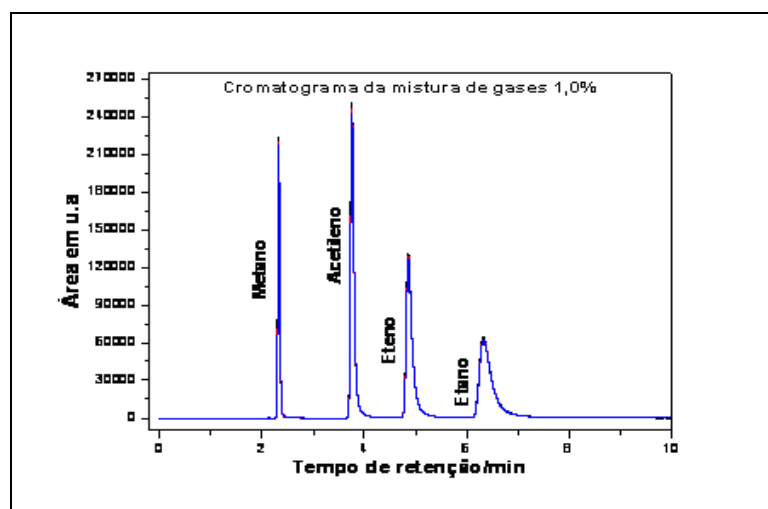


Figura 19: Cromatograma de uma mistura gasosa contendo 1,0% (v/v) de metano, acetileno, eteno e etano em nitrogênio.

A partir do conhecimento dos tempos de retenção e das áreas de cada pico cromatográfico é possível construir curvas analíticas para cada um dos analitos.

As equações para as curvas analíticas, obtidas a partir de regressões lineares, são mostradas na Tabela 16 para cada um dos hidrocarbonetos gasosos na faixa de concentração de 0,3 a 4 % (v/v) e na Tabela 17 para a faixa de concentração entre 60 e 3000 ppm (v/v).

Os gráficos das curvas analíticas contendo os pontos experimentais e as retas de regressão são mostrados nas Figuras 20 e 21, respectivamente, para a faixa de concentração entre 0,5 e 4% (v/v) e 60 a 300 ppm (v/v).

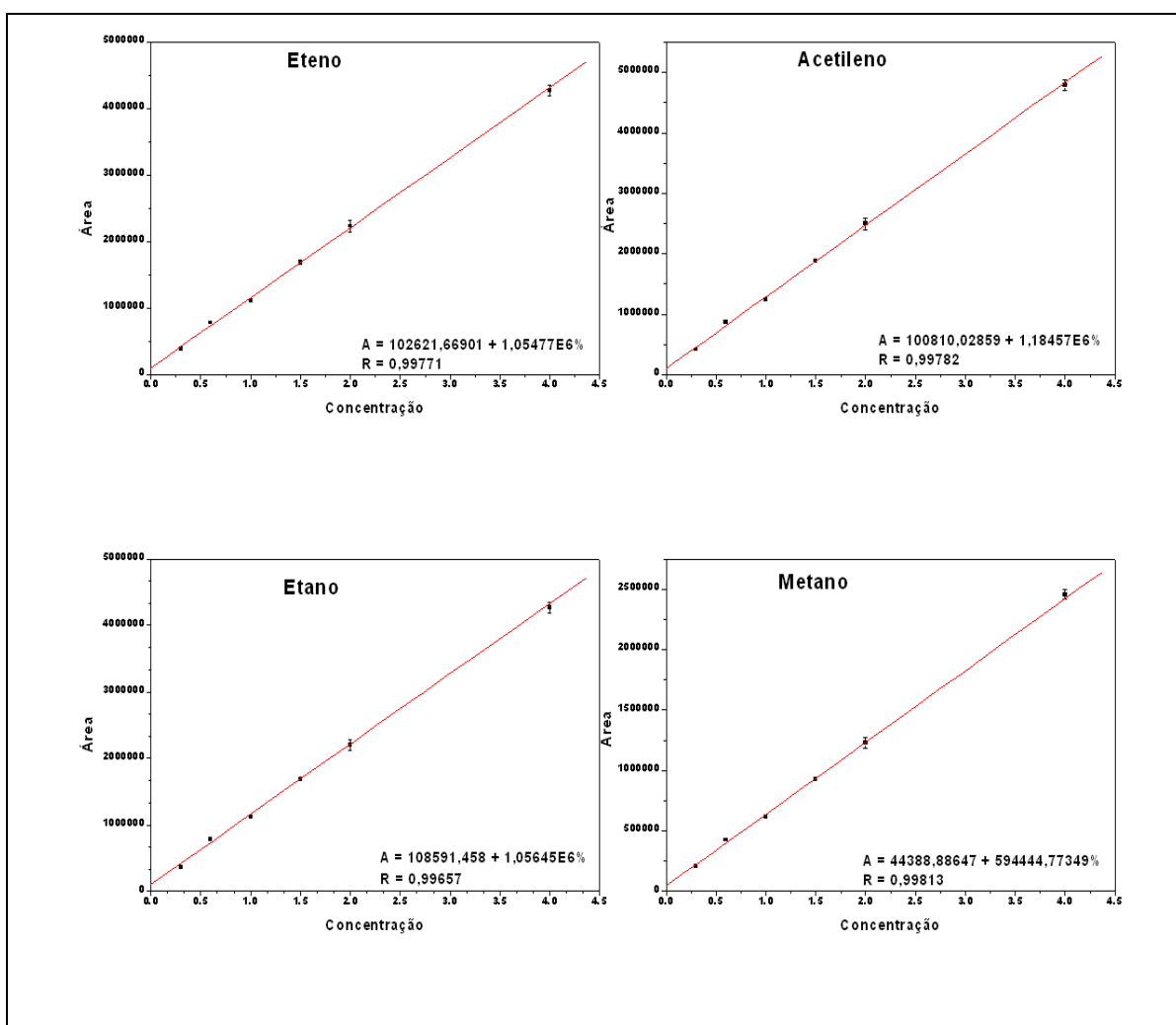


Figura 20: Curvas analíticas obtidas por cromatografia gasosa para os gases metano, etano, eteno e acetileno nas concentrações de 0,3 a 4% (v/v) (n=3).

Tabela 16: Curvas analíticas obtidas por cromatografia gasosa para os gases metano, acetileno, eteno e etano, onde A é a área do pico cromatográfico e C a concentração. Concentrações dos padrões 0,3; 0,6; 1,0; 1,5; 2,0 e 4,0% (v/v) (n=3)

Gases	Equação	Coefficiente de correlação
Metano	$A = 44388,89 + 594444,77 C$ (%(v/v))	0,99813
Acetileno	$A = 1000810,03 + 1184570 C$ (%(v/v))	0,99782
Eteno	$A = 102621,67 + 1054770 C$ (%(v/v))	0,99771
Etano	$A = 108591,46 + 1056450 C$ (%(v/v))	0,99657

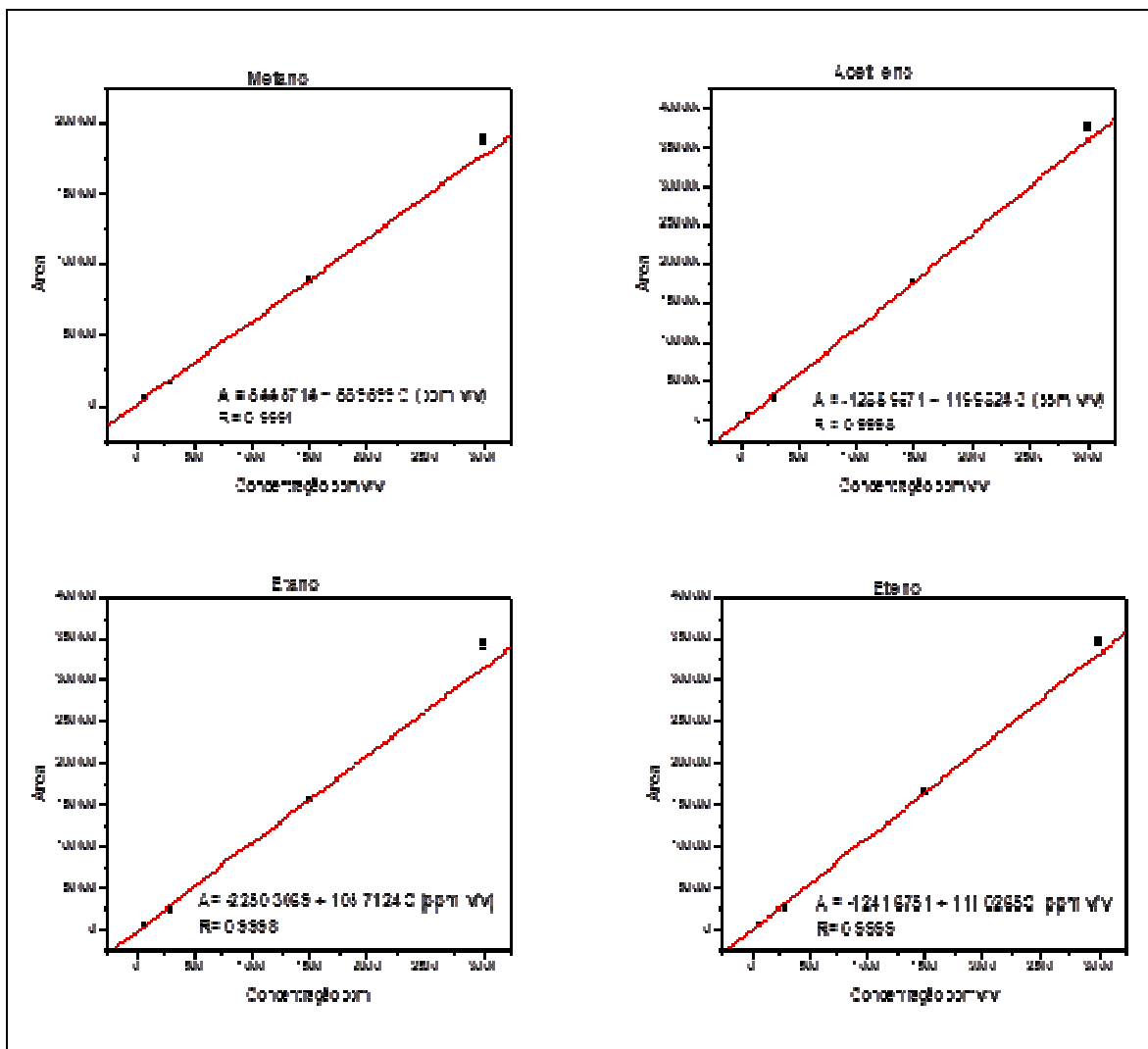


Figura 21: Curvas analíticas construídas a partir das medidas cromatográficas para os gases metano, etano, eteno e acetileno nas concentrações de 60 a 3000 ppm (v/v) (n=3).

As equações das retas foram utilizadas para a determinação da concentração de cada um dos hidrocarbonetos gasosos nas misturas gasosas empregadas nas próximas etapas do trabalho.

Tabela 17: Curvas analíticas para os gases metano, acetileno, eteno e etano obtidas por cromatografia gasosa onde A é a área do pico cromatográfico e C é a concentração em ppm (v/v). Concentrações dos padrões 60, 300, 1500, 3000 ppm (v/v) (n=3)

Gases	Equação	Coefficiente de correlação
Metano	$A = 544,5714 + 58,9699 C$ ppm (v/v)	0,99813
Acetileno	$A = -1285,9671 + 119,9824 C$ ppm (v/v)	0,99782
Eteno	$A = -1241,6751 + 111,0265 C$ ppm (v/v)	0,99771
Etano	$A = -2250,3069 + 105,7124 C$ ppm (v/v)	0,99657

### 5.3.2. Espectroscopia NIR

#### 5.3.2.1 Limite de Detecção e de Quantificação.

Antes de iniciar os estudos envolvendo métodos multivariados avaliou-se o limite de detecção e quantificação dos gases puros empregando o espectrofotômetro de célula de caminho óptico fixo. O limite de detecção (LD) é a de menor concentração ou massa de analito que pode ser detectada a um nível conhecido de confiança, normalmente é considerado como confiável um sinal analítico superior a 3 vezes o ruído observado. Por sua vez, o limite de quantificação é a menor concentração ou massa representada por um sinal analítico que seja 10 vezes maior que o ruído observado.

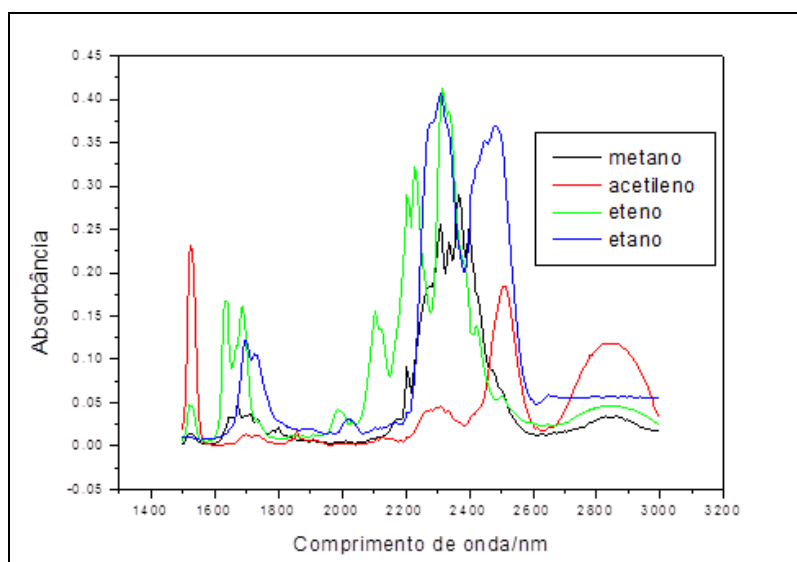


Figura 22: Espectros dos hidrocarbonetos gasosos com concentração de 10% (v/v) dos gases individualmente obtidos no espectrofotômetro de caminho óptico fixo de 540 mm com a utilização da bomba de refluxo.

A Figura 22 mostra os espectros para metano, acetileno, eteno e etano obtido com o emprego do espectrofotômetro NIR montado no laboratório e a célula de caminho óptico fixo.

Como é possível perceber, nesta figura existe uma alta sobreposição das bandas de absorção dos gases, desta forma, foi necessária a construção de curvas analíticas individuais para cada espécie gasosa.

As curvas analíticas foram construídas para cada um dos analitos com base nos espectros NIR obtidos para a célula de caminho óptico fixo. Foram considerados os seguintes valores de comprimento de onda para a construção das curvas analíticas considerando o valor máximo de absorção de 2400 nm para o metano, 2505 nm para o acetileno, 2315 nm para o eteno e 2480 nm para o etano.

Para a determinação do limite de detecção e quantificação para cada hidrocarboneto gasoso, foram inicialmente obtidos cinco espectros do branco, para os quais foi determinada a variação do sinal analítico (ruído) considerando os comprimentos de onda em que foram construídas as curvas analíticas para a espectroscopia NIR. Posteriormente, os valores de LD e LQ foram encontrados a partir das equações 22 e 23, respectivamente.

$$LD = \frac{(3 S_{br} + b)}{m} \quad (22)$$

$$LQ = \frac{(10 S_{br} + b)}{m} \quad (23)$$

Onde  $S_{br}$ : corresponde ao desvio padrão do branco para o comprimento de onda de máxima absorção da respectiva espécie gasosa;  $m$  é o coeficiente angular obtido através da regressão da curva analítica da respectiva espécie gasosa e  $b$  é o coeficiente linear.

A Tabela 18 apresenta os valores de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorção para os gases metano, etano, eteno e acetileno, os valores de desvio do branco nesses comprimentos de onda, os coeficientes angulares e lineares das curvas analíticas e os limites de detecção e de quantificação calculados.

Tabela 18: Valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), o coeficiente angular (m), o coeficiente linear (b), o desvio padrão do branco ( $S_{br}$ ) e comprimento de onda máximo para os gases.

Gases (c.o.540 mm)	$\lambda$ máximo (nm)	$S_{br}$	M	b	LD (% v/v)	LQ (% v/v)
Metano	2400	$1,43 \times 10^{-3}$	0,015	-0,0039	0,02	0,68
Etano	2480	$4,20 \times 10^{-4}$	0,015	-0,0010	0,15	0,34
Eteno	2315	$4,79 \times 10^{-4}$	0,017	-0,0024	0,23	0,43
Acetileno	2505	$1,46 \times 10^{-3}$	0,012	0,0034	0,08	0,26

Os resultados obtidos indicam que o metano apresenta o melhor LD (0,02 % (v/v)) e o pior valor de LQ (0,68 % (v/v)) diante dos quatro hidrocarbonetos estudados.

Determinar os valores de LD e LQ foi importante para definir o valor mínimo de concentração que poderia ser empregado nas misturas gasosas visando a construção dos modelos de regressão.

### **5.3.3. Métodos de calibração multivariados.**

O estudo apresentado serve de base para avaliar a possibilidade de utilizar o espectrofotômetro NIR, construído no laboratório, para a análise de gases como metano, acetileno, eteno e etano diluídos em nitrogênio, em concentrações similares às obtidas na fase gasosa dos transformadores, cujo óleo mineral isolante sofreu oxidação devido às falhas de operação.

#### ***5.3.3.1 Espectrofotômetro com célula de caminho óptico fixo***

Como a composição das misturas gasosas encontradas nos diferentes reservatórios de equipamentos elétricos podem variar muito dependendo das condições operacionais e do seu tempo de vida útil, entendeu-se que, neste momento, seria mais interessante avaliar o emprego da espectroscopia NIR para uma faixa de concentração próxima ao limite de quantificação da técnica determinada anteriormente. Desta forma, os modelos de calibração que foram construídos, poderão ser empregados na situação de maior sensibilidade da técnica NIR usando a célula de caminho óptico fixo como discutido anteriormente. Nestas condições, seria apropriado empregar a técnica para a determinação das espécies gasosas nos reservatórios dos equipamentos elétricos que apresentem amostras gasosas, indicando possíveis falhas e ações corretivas.

Para a construção do primeiro modelo de calibração multivariada os espectros das misturas foram obtidos e formam a matriz **X** enquanto que as concentrações de metano, acetileno, eteno e etano, foram determinadas por cromatografia gasosa formando a matriz **Y**.

As misturas foram preparadas empregando o sistema de fluxímetro e misturador contendo um total de 39 amostras como mostra a Tabela 19. Nesta tabela observa-se que as

misturas de calibração contendo 29 amostras, apresentam concentração de metano entre 0,17 a 2,92% (v/v), de acetileno entre 0,84 a 2,80% (v/v), de eteno entre 0,50 a 2,70% (v/v) e de etano que ficou situado entre 0,55 a 2,75% (v/v).

Tabela 19: Misturas empregadas para a construção do modelo de calibração multivariada empregando a célula de caminho óptico fixo. As concentrações das espécies gasosas foram determinadas por cromatografia gasosa.

<b>Amostras</b>	<b>Metano % (v/v)</b>	<b>Acetileno % (v/v)</b>	<b>Eteno % (v/v)</b>	<b>Etano % (v/v)</b>
<b>Conjunto de Calibração</b>				
1	0,33	1,44	1,84	0,69
2	0,35	2,56	1,93	1,28
3	0,24	1,90	2,36	1,33
4	0,24	1,32	0,69	1,80
5	0,27	0,94	0,90	1,73
6	0,34	1,16	1,74	2,71
7	0,95	2,35	1,64	0,55
8	0,89	1,82	2,43	0,56
9	1,15	1,20	2,70	1,57
10	1,29	2,72	2,58	2,04
11	1,38	2,80	2,17	2,75
12	1,04	1,82	2,44	2,36
13	2,23	1,39	0,73	0,64
14	2,45	1,39	0,83	1,38
15	2,60	2,57	0,95	1,58
16	2,28	2,72	2,06	1,37
17	2,40	1,35	0,76	1,92
18	2,51	1,06	0,83	2,71
19	2,63	2,16	1,25	2,70
20	2,87	1,15	0,96	0,64
21	2,92	1,84	2,51	1,38
22	2,84	1,81	0,72	1,83
23	2,68	1,37	0,91	1,76
24	2,72	1,00	0,93	1,85
25	2,83	1,83	1,01	2,50
26	0,17	0,84	0,50	0,56
27	1,47	1,15	0,84	1,19
28	1,75	1,44	1,31	1,20
29	2,54	2,09	1,89	2,20
<b>Conjunto de Previsão</b>				
1	0,32	2,24	1,65	1,21
2	0,83	1,47	1,76	0,45
3	2,28	1,35	0,68	2,38
4	2,52	0,96	0,97	1,67
5	1,19	2,68	2,68	2,11
6	2,49	1,15	0,85	2,14
7	2,07	1,09	0,64	0,54
8	0,27	0,86	0,95	1,55
9	2,73	1,24	2,32	1,24
10	1,53	1,24	0,93	1,13



Por sua vez as misturas de previsão contendo 10 amostras, apresentaram as concentrações de metano entre 0,27 a 2,73% (v/v), as do acetileno ficaram entre 0,86 a 2,68% (v/v), de eteno entre 0,63 a 2,67% (v/v) e de etano entre 0,45 e 2,38% (v/v).

Os espectros para as 39 misturas sem qualquer tipo de pré-tratamento são mostrados na Figura 23. Como esperado o espectro apresenta uma alta sobreposição de bandas, impossibilitando a construção de um modelo univariado [8].

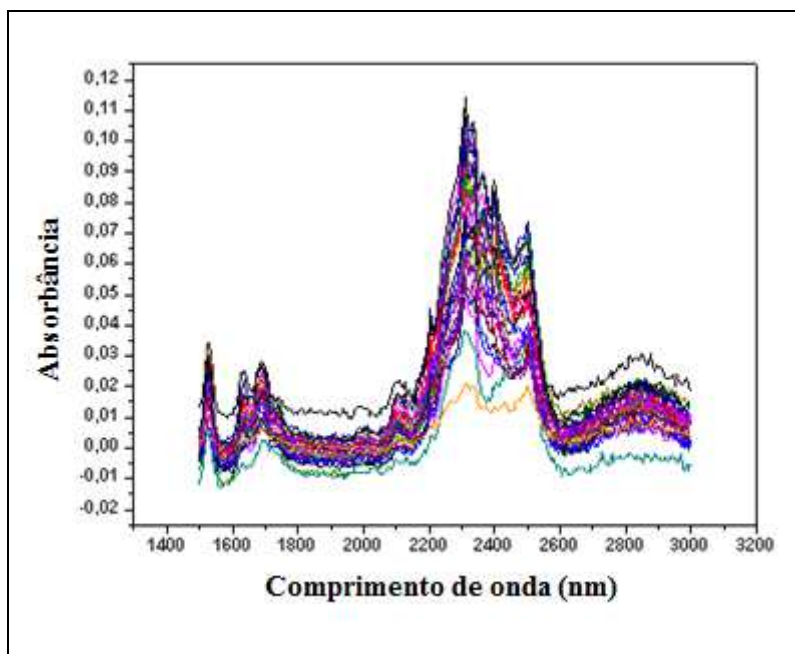


Figura 23: Espectros originais das misturas gasosas (metano, etano, eteno e acetileno) empregados nos conjuntos de calibração e de previsão sem pré-tratamento obtidos no espectrofotômetro de célula de caminho óptico fixo.

Observa-se na região de comprimento de onda de 1400 e 1500 nm o primeiro sobretom do estiramento da ligação C-H (tripla) do acetileno, banda característica desse gás. Na região entre 1700 e 1800 nm observa-se o primeiro sobretom dos estiramentos e deformações das ligações C-H, as vibrações dos grupos metila (-CH<sub>3</sub>) e os grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>), especificamente na região entre 1685 e 1750 nm.

A região de 2200 a 2350 nm corresponde às bandas de combinação das vibrações das ligações C-H, e as regiões entre 2400 e 2500nm correspondem às regiões de combinação das vibrações das ligações C-C e C-H.

Para a análise e regressão multivariadas foram utilizadas as ferramentas PCA e PLS.

Os modelos que apresentaram os menores valores de erros de calibração e previsão foram aqueles em que os espectros sofreram correção de linha base (*baseline*) e alisamento

empregando algoritmo de Savitzky-Golay com janela de três pontos e polinômio de segunda ordem, conforme a Figura 24.

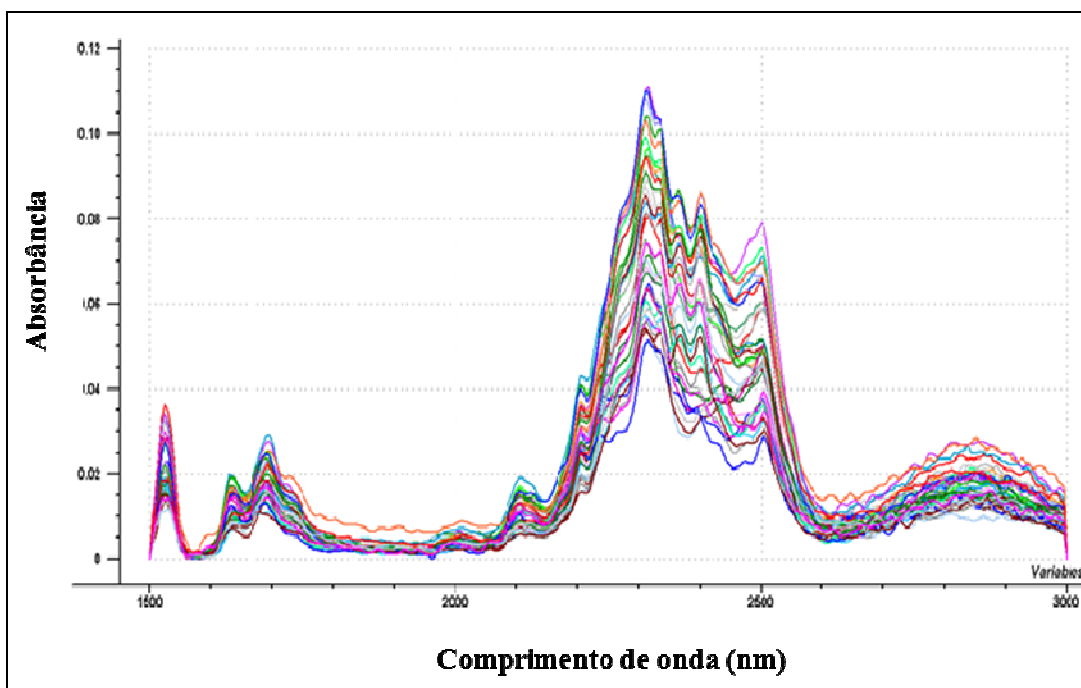


Figura 24: Espectros das misturas gasosas (metano, etano, eteno e acetileno) empregados nos conjuntos de calibração e de previsão obtidos no espectrofotômetro de célula de caminho óptico fixo após correção de linha base e alisamento Savitzky-Golay de janela de 3 pontos e polinômio de 2ª ordem.

Dentre o conjunto de 29 amostras preparadas para a construção do modelo de regressão apenas a mistura de número 14, foi considerada anômala, através da observação do gráfico de *leverage* versus o resíduo para a análise de PCA e, portanto, foi retirada do modelo.

Para a construção do modelo de regressão multivariada empregou-se PLS-1 (Método de Regressão de Mínimos Quadrados – *Partial Least Squares*), onde os valores de concentração da Tabela 19, foram utilizados como valores de referência. Os modelos de calibração foram construídos empregando toda a faixa espectral, uma vez que estes apresentaram os menores erros quando comparado com modelos em que foram selecionadas apenas as regiões onde são observadas as bandas de absorção características das espécies gasosas.

Para a construção dos modelos de regressão foi empregado o método da validação cruzada completa, no qual uma amostra é retirada do conjunto de dados e o modelo de calibração é construído com as demais amostras, e assim sucessivamente até que todas as amostras sejam retiradas do modelo de calibração. Por fim, a concentração das espécies

gasosas de cada amostra que não participou da etapa de calibração é prevista. Este valor é então comparado com o valor esperado e o erro é calculado.

Ao final do processo de calibração são encontrados os erros médios quadráticos de calibração e de validação cruzada, importantes indicadores da aderência do modelo construído [8].

A Tabela 20 mostra os resultados obtidos através da regressão multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS) considerando o melhor modelo de calibração produzido. Neste caso, foi apenas mostrado o valor do erro de validação uma vez que este valor fornece uma melhor ideia sobre a qualidade do modelo construído do que o erro de calibração. Os valores de RMSECV podem ser interpretados como uma medida de exatidão com que o modelo consegue prever as concentrações das espécies gasosas.

Tabela 20: Valores do erro médio quadrático para calibração (RMSECV), coeficiente de inclinação linear e de correlação e número de variáveis latentes (VL) para o melhor modelo de calibração.

<b>Espécie</b>	<b>RMSECV (% v/v)</b>	<b>VL</b>	<b>R</b>	<b>Coefficiente Inclinação</b>	<b>Coefficiente Linear</b>
Metano	0,13	3	0,9915	0,9888	0,0197
Acetileno	0,16	6	0,9633	0,9372	0,1093
Eteno	0,16	5	0,9720	0,9536	0,0843
Etano	0,14	3	0,9787	0,9708	0,0499

Através dos demais parâmetros obtidos na calibração dos gases estudados, apresentados na Tabela 20, observou-se uma boa correlação entre os dados de concentração obtidos por cromatografia gasosa e as concentrações previstas pelo modelo quimiométrico, com coeficiente de correlação entre 0,9633 e 0,9915.

Os valores de RMSEP são mostrados na Tabela 21, com os valores mostrando os altos erros obtidos e a baixa correlação. Os valores foram muito discrepantes se comparados com os valores obtidos pelo modelo de calibração.

Tabela 21: Valores do erro médio quadrático para previsão (RMSEP), coeficiente de inclinação linear e de correlação e número de variáveis latentes (VL) para o melhor modelo de calibração.

<b>Espécie</b>	<b>RMSEP (% v/v)</b>	<b>VL</b>	<b>R</b>	<b>Coefficiente Inclinação</b>	<b>Coefficiente Linear</b>
Metano	0,78	3	0,5852	0,6408	0,7048
Acetileno	0,46	6	0,5990	0,4359	0,7623
Eteno	0,77	5	0,4978	0,2174	1,0875
Etano	0,59	3	0,4113	0,2566	0,8557

Os valores do coeficiente angular próximo de um, indicam que os valores previstos de concentração pelo modelo, empregando os espectros NIR, são próximos daqueles obtidos pela cromatografia gasosa e para os valores de coeficientes lineares próximos a zero indicando não haver erros sistemáticos no modelo.

O acetileno apresentou os piores parâmetros quando comparado com os dados das outras espécies estudadas. Assim, com base no valor do coeficiente angular, observa-se a menor correlação entre a concentração prevista e aquela obtida pelo método padrão. Além disso, o modelo de calibração precisou de 6 variáveis latentes o que causa uma certa surpresa uma vez que o acetileno apresenta uma banda de absorção bastante intensa na região de 1500 nm onde as demais espécies não apresentam ou apresentam banda de absorção muito fracas. Isso também indicaria, a princípio, que a determinação do acetileno poderia ser feita por calibração univariada.

A Figura 25 mostra os valores dos erros relativos na forma de gráfico de barras encontrados em função das diferenças observadas para os valores das concentrações previstas em relação aos valores de referência.

Inicialmente, não é possível observar uma tendência ou erro sistemático uma vez que valores positivos e negativos ocorrem aleatoriamente para todas as espécies. Para o metano é possível perceber que os maiores valores de erro são encontrados para as menores concentrações, o que é esperado para qualquer método analítico. O acetileno é a espécie que apresenta o maior número de amostras com erros elevados. Todas as espécies apresentam pelo menos uma amostra com erro bastante elevado (acima de 30 %).

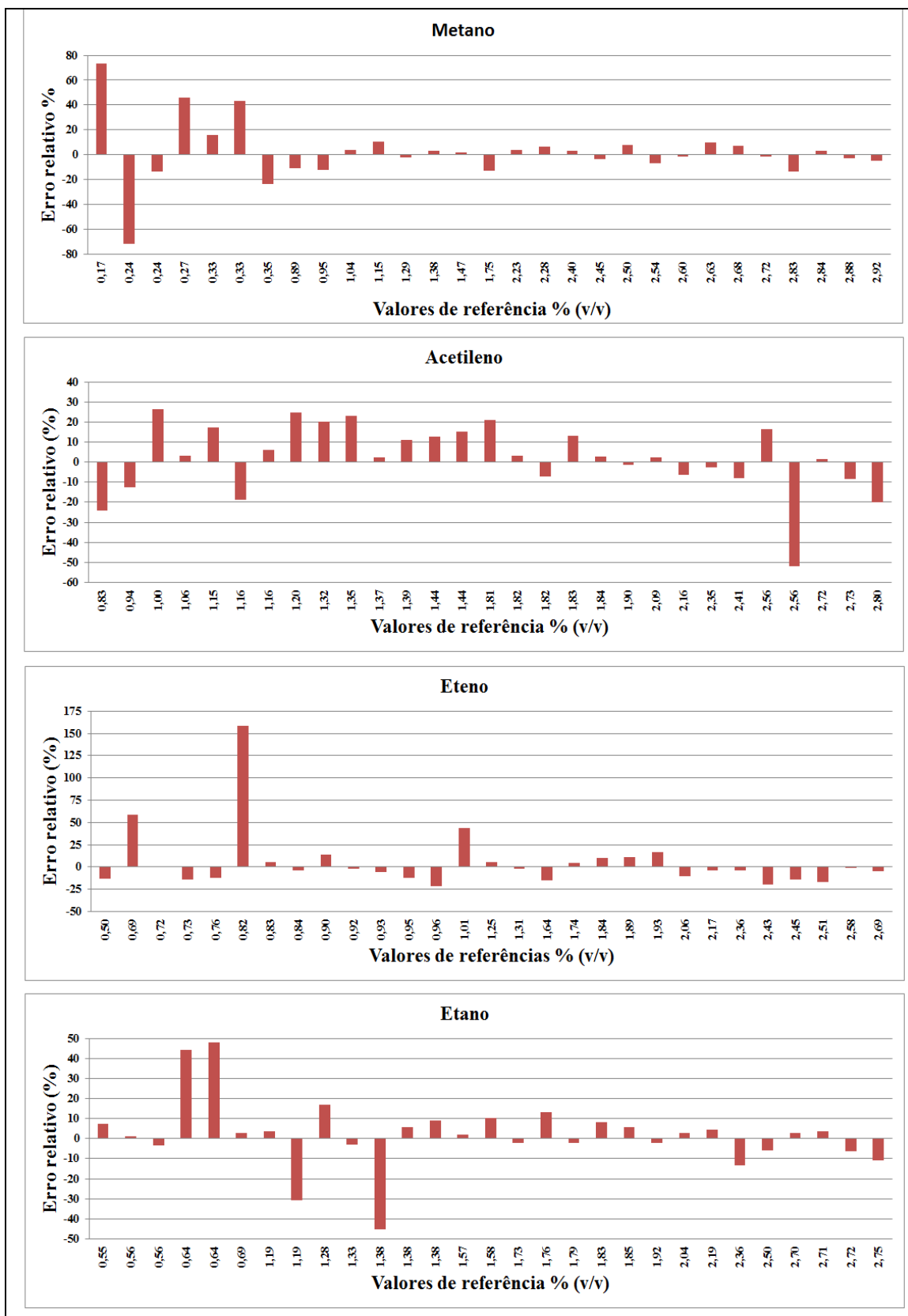


Figura 25: Representações gráficas dos erros encontrados devido a diferença entre os valores previsto e de referência para as espécies metano, acetileno, eteno e etano.

Para as misturas do conjunto de previsão (Tabela 19) as concentrações encontradas para o metano ficaram compreendidas entre 0,17 a 2,92% (v/v), para o acetileno na faixa de 0,85 a 2,80% (v/v), para o eteno entre 0,63 a 2,67% (v/v) e para o etano entre 0,45 a 2,38% (v/v). Também foram observados altos valores de erros relativos, entretanto, sem a identificação de erros sistemáticos.

Valores altos de erros relativos de previsão (Tabela 22) nos resultados das amostras dos modelos de previsão deveriam ser esperados uma vez que este comportamento já tinha sido observado para o conjunto de calibração para algumas misturas. Porém, para as amostras de previsão praticamente todos os resultados apresentam elevados valores de erro. Uma avaliação mais detalhada deste comportamento foi realizada na tentativa de buscar uma explicação para este comportamento.

Diversos estudos foram realizados para identificar uma possível causa para os resultados obtidos, tais como problema na homogeneização dos gases pelo misturador devido as diferenças de vazões entre os hidrocarbonetos gasosos e o nitrogênio em uma razão aproximada de 1:10, vazamentos no sistema de preparo da mistura e célula, problemas nas calibrações dos fluxímetros, flutuações de pressão na rede dos gases e falta de repetibilidade na obtenção dos espectros. Entretanto, as causas dos erros não puderam ser esclarecidas.

Todas as avaliações iniciais realizadas estavam relacionadas com a espectroscopia NIR e o sistema de preparo de amostra. No entanto, o problema só foi solucionado quando uma bomba foi utilizada para promover a homogeneização da mistura (Figura 16-I) contida no interior da célula antes de ser retirada a alíquota para ser injetada no cromatógrafo. Com esta alteração observou-se uma melhora significativa na reprodutibilidade dos dados cromatográficos, sendo que os desvios padrão para 3 medidas reduziu de 15% para menos de 5%. Isso poderia indicar que os erros observados para os modelos construídos estavam em parte associado à qualidade dos resultados obtidos pelo método primário.

Tabela 22: Valores obtidos para as amostras de previsão e os erros comparados com os valores de concentração de referência.

Amostra	Metano		Etano		Eteno		Acetileno	
	Conc. Referência % (v/v)	Erro %	Conc. Referência % (v/v)	Erro %	Conc. Referência % (v/v)	Erro %	Conc. Referência % (v/v)	Erro %
1	0,30	-8	1,20	-0,9	1,69	2,7	2,42	7,9
2	1,79	114	1,33	195,1	1,08	-38,8	1,45	198,6
3	0,90	-98	0,39	-83	1,66	143	1,55	15,1
4	2,42	-3,8	2,51	50,6	0,67	-30,7	1,36	42
5	2,81	134	1,96	-6,79	1,14	-57,5	1,19	-58,9
6	1,09	-56	1,78	-16,9	2,32	171	2,44	111,6
7	2,69	-29,7	2,25	316,7	0,66	3,4	1,46	34,1
8	2,21	707	0,75	-51,9	0,73	-23,6	1,22	41,8
9	0,29	-89,4	1,73	39,6	1,15	-50,6	1,02	-17,4
10	2,85	86,1	1,33	17,5	2,28	144	1,28	3,1

A Tabela 22 mostra que os valores diferem significativamente daqueles apresentados para o primeiro modelo de regressão. Como o procedimento empregado para o preparo das misturas gasosas foi rigorosamente o mesmo, é possível que quando a alíquota da amostra, coletada com a seringa, foi retirada da célula de medida, imediatamente após fechar as válvulas de entrada e saída, a mistura não estivesse homogênea. Por outro lado, o período de tempo para dar início à aquisição do espectro, que era iniciado somente após a amostra ter sido injetada no cromatógrafo, aliado ao tempo de aquisição dos espectros permitia a homogeneização da amostra. Desta forma, ao final, a amostra injetada no cromatógrafo não era representativa do espectro NIR.

Com base nesta discussão foi preparado um novo conjunto de amostras, seguindo as mesmas misturas descritas no modelo anterior (Tabela 13) e utilizando uma bomba de refluxo para promover a homogeneização dos gases no interior da célula por 30 segundos.

Os valores das concentrações determinadas pelo método padrão são mostradas na Tabela 23. As concentrações obtidas para o conjunto de calibração e validação ficaram situadas entre 0,44 a 3,58 % (v/v) para o metano, entre 1,14 a 3,04% (v/v) para o acetileno, entre 0,88 a 3,62% (v/v) eteno e entre 0,86 a 3,74% (v/v) para o etano.

Para a construção do segundo modelo de regressão multivariada também se empregou PLS-1 (Método de Regressão de Mínimos Quadrados – *Partial Least Squares*), onde os valores de concentração da Tabela 23 foram utilizados como valores de referência. Os modelos de calibração foram construídos empregando a faixa espectral completa pois apresentaram o menor erro de calibração e validação cruzada. Os pré-tratamentos aplicados

do espectros foram a correção da linha de base (*baseline*), aplicação da suavização Savitzky-Golay com janela de três pontos e polinômio de 1° grau.

Tabela 23: Valores das concentrações obtidos pela cromatografia gasosa para o conjunto de calibração e previsão do segundo modelo de calibração.

<b>Concentração em % (v/v)</b>				
<b>Amostras</b>	<b>Metano</b>	<b>Acetileno</b>	<b>Eteno</b>	<b>Etano</b>
1	0,44	1,40	1,72	0,85
2	0,45	2,38	1,88	1,55
3	0,54	1,93	2,46	1,71
4	0,44	1,42	0,93	1,95
5	0,48	1,16	1,16	1,88
6	0,49	1,60	1,99	2,49
7	1,37	2,55	2,12	1,18
8	1,55	2,37	2,89	1,25
9	1,51	1,62	2,92	1,99
10	1,51	3,04	3,09	2,50
11	1,48	2,93	2,48	2,88
12	1,42	2,41	2,82	2,97
13	2,17	1,61	0,95	1,13
14	3,17	1,80	2,98	1,51
15	2,45	2,86	1,27	1,99
16	2,57	1,79	2,32	1,94
17	2,50	1,50	1,27	2,47
18	2,74	2,57	1,43	3,40
19	3,11	1,76	2,00	3,74
20	3,58	2,68	1,73	1,35
21	3,39	2,62	3,62	2,20
22	2,54	1,58	1,10	2,09
23	3,16	1,48	1,76	2,71
24	2,92	2,95	1,60	2,44
25	3,47	2,80	1,86	3,61
26	0,44	1,14	0,88	0,90
27	1,77	1,57	1,29	1,66
28	2,47	2,09	2,38	2,46
29	2,84	2,48	3,03	3,13
<b>Conjunto de Previsão</b>				
1	0,68	2,55	2,13	1,71
2	1,24	2,00	2,53	1,13
3	2,27	1,62	1,35	2,81
4	2,83	1,41	1,59	2,23
5	1,42	2,85	2,81	2,46
6	2,46	1,42	1,40	2,32
7	2,13	1,53	0,99	1,03
8	0,52	1,25	1,43	1,99
9	3,28	2,16	3,33	2,17
10	2,48	2,38	2,08	2,41



O melhor modelo para o conjunto de calibração para os gases metano e acetileno foi obtido com a retirada da amostra 13, uma vez que esta amostra apresentou um comportamento anômalo com base do gráfico de *leverage* versus o resíduo na análise de PCA. A Figura 26 apresenta os espectros obtidos para as amostras gasosas do conjunto de calibração após o tratamento quimiométrico.

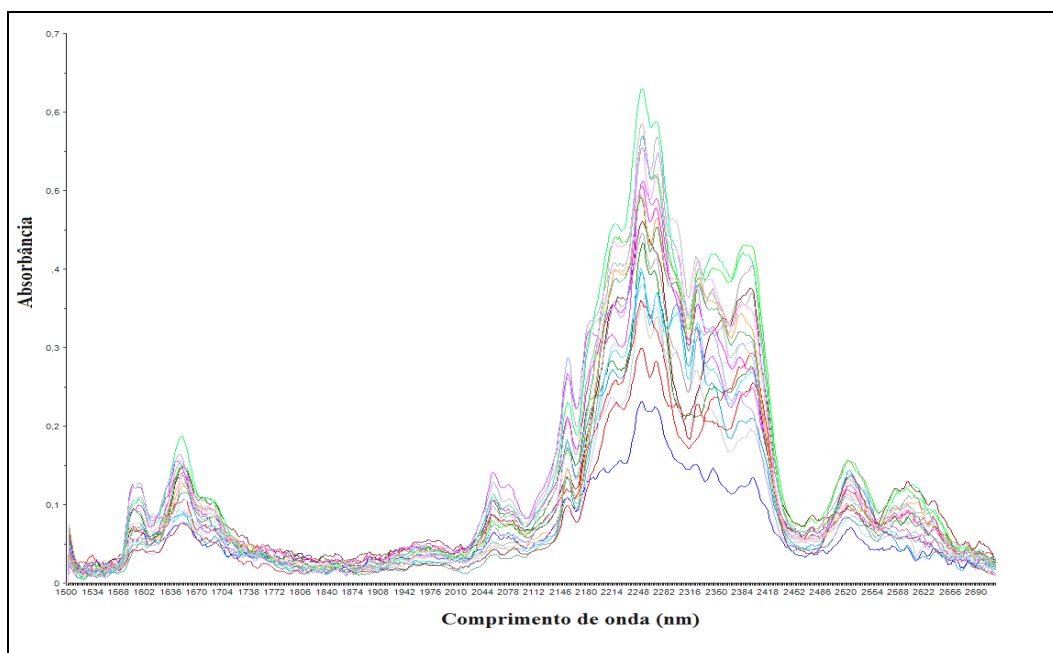


Figura 26: Espectros para as 39 misturas gasosas empregadas no conjunto de calibração e previsão após o pré-tratamento de correção da linha base, aplicação da suavização Savitzky-Golay com janela de 3 pontos e polinômio de 2º grau.

A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos para o modelo de calibração e previsão através da regressão usando PLS, onde se observa uma boa correlação entre os dados obtidos pela cromatografia e as concentrações previstas pelo modelo quimiométrico, com coeficiente de correlação entre 0,9523 e 0,9889. Para o conjunto de previsão os coeficientes de correlação foram superiores a 0,9882.

Tabela 24: Parâmetros do modelo de calibração e previsão. Erros médios quadráticos para calibração e previsão (RMSECV e RMSEP) respectivamente. Variável latente (VL), coeficiente de correlação (R), coeficiente de inclinação (Incli.) e coeficiente linear (linear)

Gases	CALIBRAÇÃO					PREVISÃO				
	RMSECV % (v/v)	VL	R	coef. angular	coef. linear	RMSEP % (v/v)	VL	R	coef. angular	coef. linear
Metano	0,16	4	0,9889	0,9565	0,07	0,19	4	0,9942	1,0872	-0,03
Acetileno	0,18	5	0,9523	0,9176	0,18	0,15	5	0,9882	0,9906	0,15
Eteno	0,18	4	0,9719	0,9467	0,11	0,11	4	0,9939	1,0079	0,06
Etano	0,18	3	0,9725	0,9488	0,12	0,14	3	0,9957	0,9995	0,14

Através dos parâmetros encontrados na Tabela 24, observa-se que há uma boa correlação entre os dados da concentração obtidos pela cromatografia gasosa e as concentrações previstas pelo modelo, com coeficiente de correlação entre 0,9523 e 0,9889. Para o conjunto de previsão, os coeficientes ficaram entre 0,9882 e 0,9957.

Analisando os valores obtidos pelo conjunto de previsão e o erro percentual comparando os valores previstos e determinados pela cromatografia apresentados na Tabela 25, constata-se que o metano apresenta concentração na faixa de 0,499 a 3,39% (v/v), as concentrações do acetileno na faixa entre 1,21 a 2,86% v/v, para o etileno entre 1,43 a 3,45% v/v e para o etano entre 1,19 a 3,02% v/v.

Tabela 25: Valores de concentração obtidos pelas amostras de previsão usando o modelo de calibração e os valores de concentração de referência % (v/v)

Amostras	Metano		Etano		Eteno		Acetileno	
	Conc. referência % (v/v)	Conc. prevista % (v/v)	Conc. referência % (v/v)	Conc. prevista % (v/v)	Conc. referência % (v/v)	Conc. prevista % (v/v)	Conc. referência % (v/v)	Conc. prevista % (v/v)
<b>1</b>			1,71	1,82	2,13	2,23	2,55	2,73
<b>2</b>	1,24	1,40	1,13	1,30	2,53	2,76	2,00	2,19
<b>3</b>	2,27	2,52	2,81	3,02	1,35	1,43	1,62	1,84
<b>4</b>	2,83	3,14	2,23	2,43	1,59	1,72	1,41	1,60
<b>5</b>	1,42	1,37	2,46	2,58	2,81	2,79	2,85	2,86
<b>6</b>	2,46	2,72	2,32	2,48	1,40	1,50	1,42	1,59
<b>7</b>	2,13	2,34	1,03	1,19	0,99	1,08	1,53	1,68
<b>8</b>	0,52	0,50	1,99	2,07	1,43	1,43	1,25	1,21
<b>9</b>	3,28	3,40	2,17	2,23	3,33	3,45	2,16	2,30
<b>10</b>	2,48	2,58	2,41	2,49	2,08	2,02	2,38	2,51

As representações gráficas dos erros obtidos pelo modelo de regressão das misturas dos gases para o conjunto de previsão mostram que os erros ficaram abaixo de 15%, conforme pode ser observado na Figura 27, após o emprego da bomba para promover a homogeneização da mistura gasosa na célula de medida. Isto confirma que os altos valores de erros verificados no modelo construído anteriormente estavam em parte sendo afetados pelos resultados do método de referência.

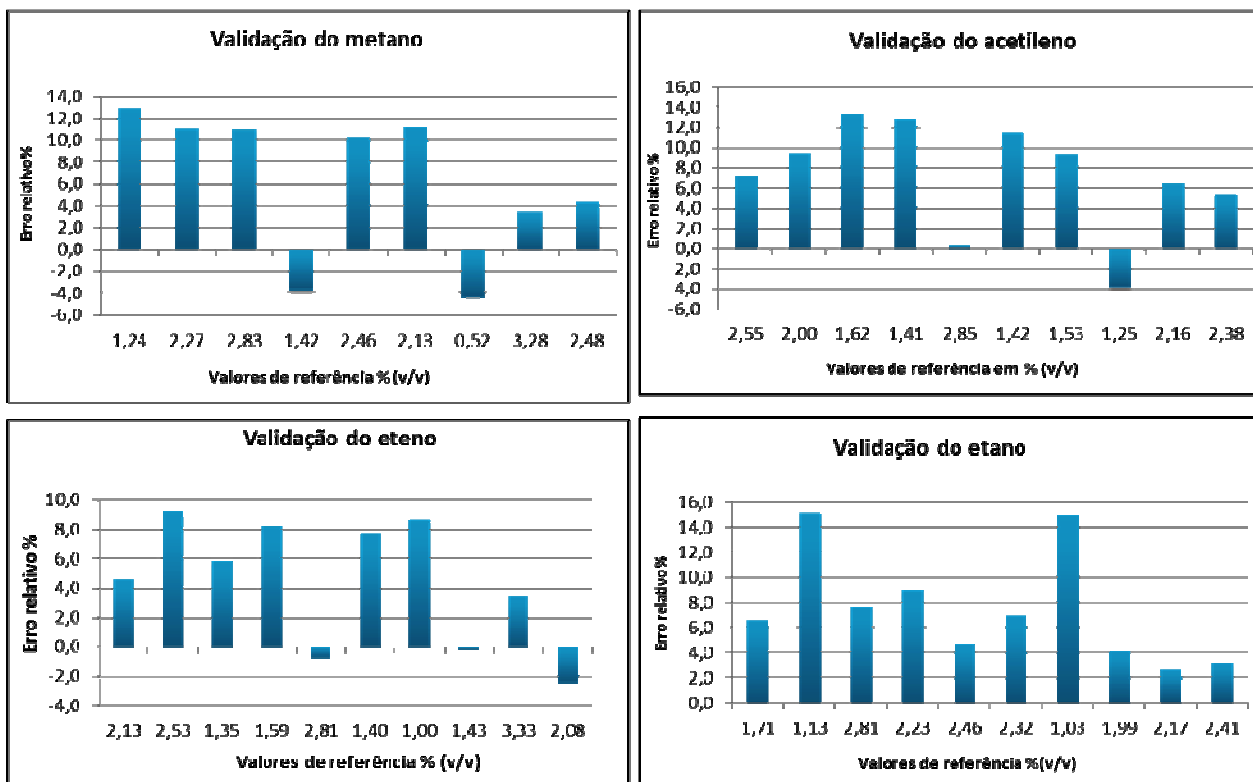


Figura 27: Representação gráfica dos erros relativos em porcentagem (%) comparando as concentrações previstas e de referência obtidas no conjunto de previsão.

A previsão das concentrações das espécies gasosas nas misturas do conjunto de calibração indica uma tendência da ocorrência de um maior número de erros positivos principalmente para o etano, para o qual todos os resultados forneceram erros positivos.

Os parâmetros dos modelos de calibração e previsão não indicam a existência de erros sistemáticos, entretanto, existe uma tendência dos coeficientes lineares dos modelos de calibração do conjunto de calibração serem maiores do que aqueles apresentados pelo conjunto de previsão com exceção do modelo do etano. Entretanto, não foi encontrada nenhuma causa que justificasse este comportamento.

Independente deste comportamento, é possível concluir que a espectroscopia NIR pode ser empregada na determinação de misturas gasosas geradas pelas falhas em equipamentos elétricos de forma rápida, uma vez que os espectros podem ser adquiridos em poucos minutos e por não necessitar de tratamento da amostra. Além disso, com a robustez da espectroscopia NIR já comprovada em diversos setores industriais e perfeitamente possível a sua instalação em estações e subestações da rede elétrica.

### 5.3.3.2 Espectrofotômetro com célula de caminho óptico variável

Como discutido anteriormente a concentração dos gases chaves dependem de diversos aspectos e quanto mais rápida for feita a sua detecção, mais rápidas poderão ser também realizadas as ações preventivas garantido a preservação dos equipamentos elétricos. Para assegurar uma maior sensibilidade analítica na determinação dos gases chave foi avaliado emprego da célula de multireflexões e cujo caminho foi ajustado para atender a norma NBR7274.

Esta norma divide a concentração dos gases dissolvidos no óleo mineral isolante encontrado nos equipamentos elétricos, nas seguintes faixas:

0 a 400 ppm – concentração de gases combustíveis baixo.

400 a 900 ppm – concentração de gases combustíveis médio

900 a 1500 ppm – concentração de gases combustíveis significativo

1500 a 2500 ppm – concentração de gases combustíveis alto

Acima de 2500 ppm – concentração de gases combustíveis muito alto.

A célula de múltiplas reflexões é capaz de fornecer caminhos ópticos entre 3,7 metros a 107 metros em duas configurações diferentes a *White* e a *Hanst*. Nos estudos a seguir foi utilizada a configuração *Hanst*, com 60 passos e 27 reflexões, permitindo um caminho óptico de 48 metros.

Para avaliar inicialmente o emprego da célula de multireflexões e a nova faixa de concentração foram preparadas apenas 20 misturas gasosas para o modelo de calibração com faixa de concentração entre 500 a 2500 ppm (v/v), conforme mostrado na Tabela 14. Neste caso, as concentrações das espécies gasosas foram calculadas pelo volume injetado na célula de medida sendo, portanto, considerado como valor de referência.

O procedimento para o preparo das amostras foi discutido nos itens 5.2.3.3. Após a obtenção dos espectros, os modelos de regressão multivariada (PLS) foram construídos usando o Programa *The Unscrambler*. Nos espectros do conjunto de dados de calibração foram feitas as correções de linha base (baseline) e o alisamento empregando algoritmo Savitzky-Golay com janela de cinco pontos, e polinômio de 2º grau, sendo os espectros mostrados na Figura 28.

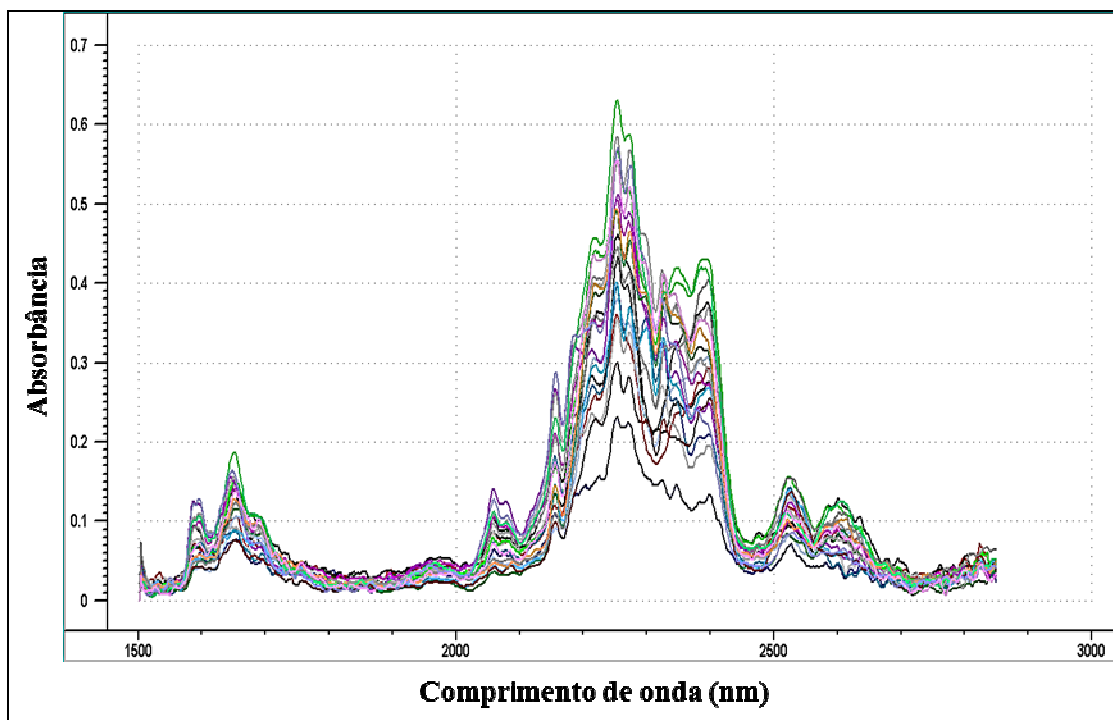


Figura 28: Espectro das misturas de gases após pré-tratamento empregando correção de linha base e o alisamento pelo algoritmo Savitzky-Golay com janela de cinco pontos, e polinômio de 2º grau.

Os resultados para o modelo de regressão são mostrados na Tabela 26. Observa-se que os valores de RMSECV variaram entre 68 a 232 ppm, sendo que o etano apresentou o menor valor enquanto o metano o maior valor. Estes dados revelam que o erro na determinação dos gases está abaixo da concentração de 400 ppm, considerado o limite mínimo para a faixa denominada “concentração de gases combustíveis médios” segundo a norma NBR7274. Os valores dos coeficientes de correlação (R) mostram que os modelos estão bem ajustados.

Tabela 26: Valores do erro médio quadrático para calibração (RMSECV), coeficiente angular e de correlação e número de variáveis latentes para o primeiro modelo na célula de múltiplas reflexões com 48 metros.

Espécie	RMSECV (ppm v/v)	Variável Latente (VL)	R	Coefficiente angular	Coefficiente Linear
Metano	232	7	0,9556	0,9451	71
Acetileno	69	5	0,9953	0,9584	50
Eteno	105	4	0,9872	1,0074	-22
Etano	68	4	0,9945	0,9853	22

Um segundo modelo de regressão foi construído com 20 misturas de calibração e validado com 9 misturas de previsão (Tabela 27). O procedimento de preparo das misturas foi o mesmo adotado anteriormente e as concentrações dos gases ficaram compreendidas entre 500 e 2500 ppm. Neste caso, no entanto, a concentrações dos hidrocarbonetos gasosos foram

determinados por cromatografia e estes dados foram empregados como valores de referência na construção dos modelos de calibração e previsão

A tabela 27 apresenta os valores encontrados para cada gás nas misturas de calibração e previsão. No conjunto de misturas da calibração, observa-se que a concentração do metano ficou compreendida entre 498 a 2595 ppm (v/v), do etano entre 499 a 2210 ppm (v/v), do eteno entre 477 a 2714 ppm (v/v) e a do acetileno ficou entre 491 a 2618 ppm (v/v).

Tabela 27: Valores das concentrações obtidas pela cromatografia gasosa para o conjunto de calibração e previsão do segundo modelo de calibração empregando a célula de multiplas reflexões com 48 metros.

<b>Concentração em ppm (v/v)</b>				
<b>Amostras</b>	<b>Metano</b>	<b>Etano</b>	<b>Eteno</b>	<b>Acetileno</b>
<b>Conjunto de calibração</b>				
1	1059	528	521	2618
2	1052	517	2028	1003
3	1497	499	1491	1963
4	2031	522	2527	1469
5	542	1049	2047	2003
6	536	1065	2618	2566
7	1954	955	477	1872
8	2594	1050	522	2559
9	2595	1058	2582	519
10	2497	1000	2009	501
11	2520	505	1549	974
12	528	1562	1541	2504
13	498	1534	993	1481
14	1004	1523	502	2469
15	1458	1490	1465	491
16	1992	1521	987	2471
17	2047	1625	2714	537
18	535	2185	2643	522
19	1035	2168	527	1537
20	1569	2210	1587	1036
21	1472	2028	2501	1440
<b>Conjunto de previsão</b>				
1	1813	1852	911	448
2	2243	1837	895	924
3	524	2588	977	2068
4	926	2353	1828	949
5	916	2308	1351	1899
6	1361	2329	890	1400
7	1398	461	1844	1416
8	1831	2344	455	1895
9	2249	2307	1801	931

No conjunto de misturas gasosas de previsão (Tabela 27), observou-se que a concentração do metano ficou compreendido entre 524 a 2249 ppm (v/v), do etano entre 461 a 2588 ppm (v/v), do eteno entre 455 a 2501 ppm (v/v) e do acetileno entre 448 a 2068 ppm (v/v).

Primeiramente foi realizada uma análise exploratória por Componentes Principais (PCA) para o conjunto das 30 amostras gasosas, 21 de calibração e 9 de previsão, cujos espectros encontram-se na Figura 29. Através da análise por PCA foi observado a presença de uma amostra anômala e, portanto, esta foi eliminada do conjunto de amostras.

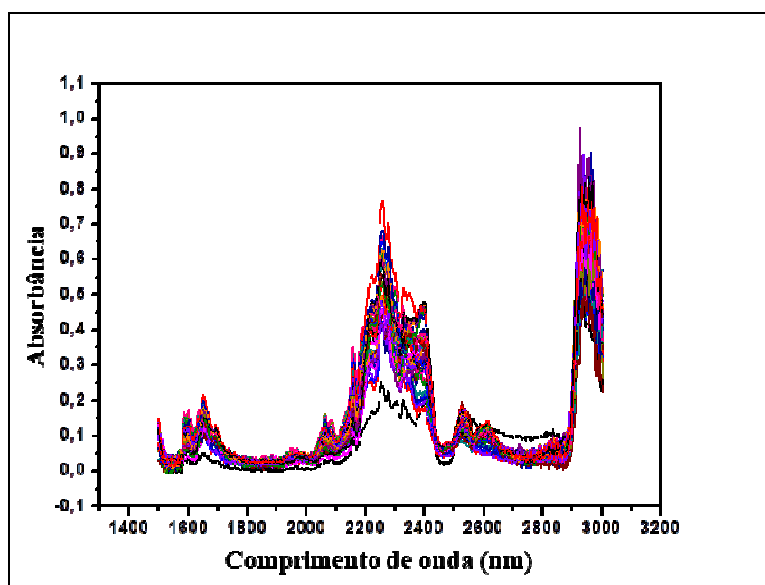


Figura 29: Espectro das 30 misturas gasosas contendo metano, etano, eteno e acetileno com concentração variando entre 500 a 2500 ppm (v/v) sem pré-tratamento, em célula espectrofotométrica com 48 metros de caminho óptico.

Para a construção dos modelos de calibração, as amostras do conjunto de calibração e previsão foram tratadas empregando PLS-1. A construção dos modelos levou em conta duas faixas de comprimentos de onda. No primeiro caso, os modelos foram construídos empregando toda a faixa espectral de 1500 a 2700 nm e no segundo caso, os modelos foram construídos empregando faixas espectrais de 1900 a 2700 nm. As regiões do espectro foram escolhidas com base nas bandas de absorção, removendo àquelas regiões sem informação à respeito das espécies gasosas em estudo e com alto nível de ruído, como por exemplo a região situada entre 2700 a 3000 nm.

Os modelos foram construídos a partir dos espectros sem tratamento e tratados previamente por correção de linha de base e com alisamento Savitzky-Golay com janela de 3 pontos e polinômio de 2° grau (Figura 30A e B).

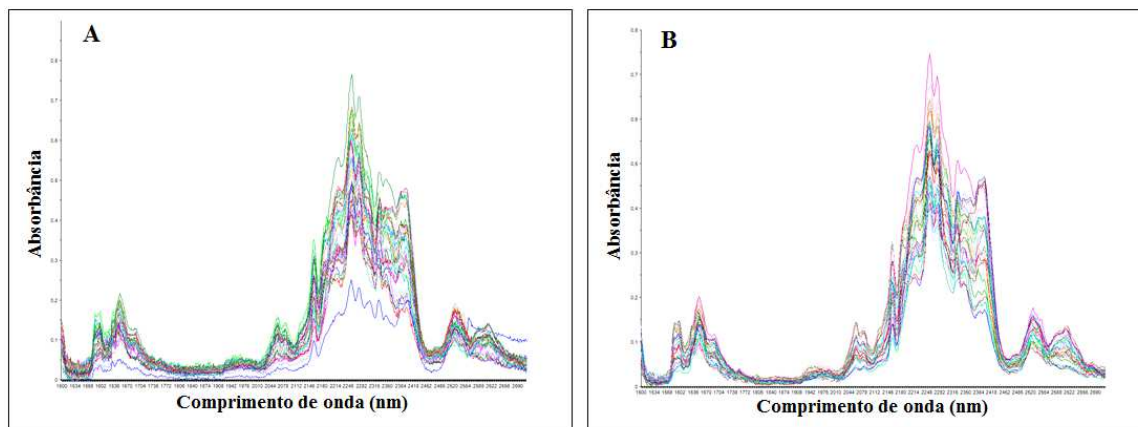


Figura 30: (A) - Espectros das amostras de calibração e previsão sem pré- tratamento e (B) - Espectros retirando o ruído e com tratamento de correção de linha base e alisamento Savitzky-Golay com janela de 3 pontos e polinômio de 2° grau.

De acordo com a Tabela 28 pode-se observar que os valores de RMSECV ficaram situados entre 54 ppm a 113 ppm (v/v). Detectou-se como no modelo construído anteriormente, que o metano apresentou o valor mais alto de RMSEC enquanto o etano o valor mais baixo. Foram encontrados para os modelos de regressão, valores de correlação superiores a 0,98 tanto para a calibração como para a previsão, indicando, a princípio que estes apresentam aderência. Os coeficientes lineares indicam uma tendência sistemática de serem sempre maiores do que zero, mas apresentam em médias 10% do menor valor de concentração empregado no modelo de multivariado.

Tabela 28: Parâmetros do modelo de calibração e previsão compreendendo a faixa total do espectro (1500 a 2700 nm). RMSECV e RMSEP, erros médios quadráticos para calibração e previsão respectivamente, variável latente (VL), coeficiente de correlação (R), coeficiente de inclinação (Incli.) e coeficiente linear (Linear).

Espécie	CALIBRAÇÃO					PREVISÃO				
	RMSECV ppm (v/v)	VL	R	Incli.	Linear	RMSEP ppm (v/v)	VL	R	Incli.	Linear
<b>Metano</b>	113	4	0,9880	0,9669	49,56	182	4	0,9904	1,0468	91,48
<b>Acetileno</b>	79	5	0,9946	0,9707	43,34	128	5	0,9948	0,9777	141,92
<b>Eteno</b>	83	3	0,9943	0,9791	34,10	167	3	0,9959	1,0755	64,96
<b>Etano</b>	54	4	0,9952	0,9909	13,07	225	4	0,9920	1,0771	46,89

A Tabela 29 mostra os parâmetros para os modelos de calibração e previsão empregando nas suas construções a faixa espectral compreendida ente 1900 e 2500 nm. Os



valores de RMSECV para a faixa selecionada variaram entre 60 ppm a 118 ppm (v/v) portanto, apresentaram correlação elevada entre os valores previstos e o de referência situado entre 0,9869 a 0,9951. A comparação entre os resultados empregando toda a região espectral e aquela região denominada de bandas de combinação não havendo diferenças significativas no desempenho dos modelos.

Tabela 29: Parâmetros do modelo de calibração e previsão compreendendo a Faixa Espectral Selecionada (1900 a 2700 nm), com erros médios quadráticos para calibração e previsão (RMSECV e RMSEP) respectivamente, variável latente (VL), coeficiente de correlação (R), coeficiente angulares ( Ang.) e coeficiente linear (linear).

Espécie	CALIBRAÇÃO					PREVISÃO				
	RMSECV ppm (v/v)	VL	R	Ang.	Linear	RMSEP ppm (v/v)	VL	R	Ang.	Linear
Metano	118	4	0,9869	0,9679	47,04	184	4	0,9907	1,0412	102,63
Acetileno	85	5	0,9951	0,9762	39,73	102	5	0,9944	0,9646	132,42
Eteno	85	3	0,9940	0,9752	37,38	161	3	0,9924	1,0662	64,38
Etano	60	4	0,9940	0,9893	13,46	226	4	0,9907	1,0845	29,14

Na tabela 30 são mostrados os erros obtidos entre os valores de referência e os valores previstos para os modelos de previsão utilizando duas regiões espectrais diferentes. Os erros de previsão apresentam um valor médio de 15%, em termos de precisão. É conhecido que a cromatografia gasosa apresenta erros ao redor de 10%. Assim, considerando que os modelos construídos pela espectroscopia NIR utilizam os dados da cromatografia como valores de referência é possível perceber que os modelos construídos podem atender as normas para a determinação de gases chaves com os requisitos definidos por esta norma.

Tabela 30: Valores de referência e dos erros para as concentrações das espécies gasosas do conjunto de previsão para os dados espectrais contidos entre 1500 a 2700 nm e 1900 a 2700 nm.

Amostras	Metano		Etano		Eteno		Acetileno	
	Conc. Referência ppm v/v	Erro %	Conc. referência ppm v/v	Erro %	Conc. referência ppm v/v	Erro %	Conc. referência ppm v/v	Erro %
<b>Dados espectrais contidos entre 1500 a 2700 nm</b>								
1	1813	7	1852	13	911	20	448	19
2	2243	5	1837	12	895	14	924	14
3	524	-11	2588	1	977	13	2068	-2
4	926	20	2353	12	1828	13	949	16
5	916	24	2308	12	1351	15	1899	9
6	1361	17	2329	11	890	15	1400	11
7	1398	16	461	6	1844	6	1416	6
8	1831	12	2344	9	455	12	1895	8
9	2249	8	2307	11	1801	12	931	13
<b>Dados espectrais contidos entre 1900 a 2700 nm</b>								
1	1813	7	1852	13	911	23	448	26
2	2243	5	1837	12	895	14	924	9
3	524	-9	2588	0,5	977	2	2068	-3
4	926	20	2353	12	1828	12	949	12
5	916	25	2308	12	1351	14	1899	7
6	1361	17	2329	12	890	14	1400	8
7	1398	16	461	0,3	1844	4	1416	4
8	1831	12	2344	10	455	18	1895	6
9	2249	9	2307	11	1801	13	931	8

---

***CAPÍTULO 6: DETERMINAÇÃO DOS  
HIDROCARBONETOS GASOSOS DISSOLVIDOS NO  
ÓLEO MINERAL ISOLANTE***

---

## 6.1 Prefácio

Este capítulo apresenta uma avaliação sobre a viabilidade de um método baseado em espectroscopia NIR, para análise de gases dissolvidos no óleo mineral isolante. Os estudos desenvolvidos contemplam a extração dos gases por um sistema à vácuo, conforme recomendado pela ABNT NBR 7070, com a possibilidade de utilizar um espectrofotômetro NIR, capaz de detectar e quantificar os quatro gases chaves: metano, etano, eteno e acetileno gerados pela degradação do óleo mineral isolante.

Conforme já discutido, o sistema de análise de gases dissolvidos, DGA, é o mais utilizado e reconhecimento internacionalmente para o diagnóstico de falhas incipientes em transformadores de potência. Um dos problemas atrelados a esta técnica, é o fato de ser um método *off-line*, que necessita que as amostras sejam enviadas ao laboratório, onde se realizam as etapas analíticas fundamentais para a exatidão do método e sua eficácia ao produzir um diagnóstico.

Foi construído um espectrofotômetro NIR, similar aos descritos no capítulo anterior, cuja diferença principal é a adaptação à célula de medida de gases, uma célula de amostra, onde ficará o óleo. As duas células estão acopladas por uma válvula esfera que possibilita a extração dos gases continuamente.

Em caso de falhas incipientes nos equipamentos elétricos imersos no óleo, em particular nos transformadores, as quantidades geradas de gases podem não ser tão expressivas e, se dissolvem no óleo. Mas, à medida que evoluem, podem ocasionar os problemas mais graves chegando à causar explosões, pois são gases combustíveis.

A velocidade de produção dos gases é diretamente proporcional à taxa de liberação de energia e, desta forma, defeitos de baixa taxa produzem gases muito lentamente e provavelmente ficarão dissolvidos no óleo. Taxas maiores de energia podem gerar gases mais rapidamente e conseqüentemente, grande parte deles escapará, podendo ser encontrados nos relés ou no colchão de gases, com uma composição aproximada de equilíbrio com gases dissolvidos. Em casos de arco elétrico, o relé atuará pelo fluxo intenso de bolhas de gás e óleo e o gás não terá tempo de dissolver, de modo que a composição do gás coletado no relé estará distante da condição de equilíbrio com os gases dissolvidos no óleo[95].

A primeira proposta de desenvolvimento de um método baseado na espectroscopia NIR, apresentada no capítulo 5, levou em conta esta situação, onde os gases rapidamente podem escapar para a fase gasosa e, conseqüentemente, serem detectados e quantificados.

A proposta deste capítulo é avaliar o método de determinação de gases chaves, dissolvidos no óleo mineral isolante, utilizando um espectrofotômetro que foi especialmente desenvolvido no laboratório, que poderá permitir um acompanhamento contínuo da formação dos gases e que poderá levar à identificação de falhas incipientes.

Um aspecto limitante do método DGA, já discutido, relaciona-se ao procedimento de extração dos gases dissolvidos no óleo e às discordâncias de resultados entre laboratórios. A extração dos gases é obtida pela criação de uma fase gasosa acima do óleo, onde o grau de extração depende dos seguintes fatores [3, 38, 96, 97, 98]:

- a) Solubilidade do gás no líquido em uma dada temperatura;
- b) Fator de distribuição  $k$  de um gás entre as fases líquida e gasosa (fator de extração), ou seja, é a razão entre a quantidade do gás no líquido do início e a quantidade extraída na fase gasosa.

Os gases se distribuem entre as fases líquida e gasosa conforme a Lei de Henry, que estabelece que: “a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido quando o equilíbrio é atingido em uma certa temperatura”.

Portanto, conhecendo a concentração do gás no líquido, a concentração do gás na fase gasosa pode ser computada, e vice-versa. Por isto, nos anos anteriores a 1960, a concentração do gás no espaço gasoso acima do óleo era medida diretamente, sendo que hoje, a preferência se dá para medir o gás dissolvido no óleo [3, 95, 96, 97].

O equilíbrio entre gás e óleo é obtido por agitação do sistema. A agitação vigorosa quebra as moléculas da fase gasosa, formando pequenas bolhas com alto volume de superfície, permitindo atingir o equilíbrio mais rapidamente. Cada gás imerso no óleo se comporta diferentemente. No equilíbrio, a concentração de cada gás na fase líquida dividida pela concentração na fase gasosa é constante e igual ao coeficiente *de Ostwald* [3, 95,96] apresentada na equação (1) do item 3.2.4.

A viabilidade da proposta descrita anteriormente foi verificada da seguinte forma:

- a) Adaptação de uma célula contendo óleo ligada a célula de medida através de uma válvula de esfera.

- b) Avaliação da resposta do espectrofotômetro construído;
- c) Absorção do gás metano pelo óleo mineral isolante;
- d) Avaliação da extração do gás metano a partir do óleo;
- e) Determinação dos gases (metano, etano, etileno e acetileno) empregando regressão multivariada.

Os resultados obtidos neste estudo e no desenvolvimento deste instrumento inédito servirão como base para a construção futura de um protótipo que possui as características necessárias ao monitoramento *on-line* dos gases produzidos devido à degradação do óleo mineral isolante em transformadores de potência.

## **6.2 Parte Experimental**

O espectrofotômetro infravermelho próximo (Figura 31) foi construído com o propósito de simular o procedimento das análises de gases gerados pela degradação do óleo isolante que ficam dissolvidos neste. O instrumento desenvolvido segue o esquema básico empregado anteriormente e descrito no item 5.2, mas apresenta um reservatório com 2500 mL de capacidade, acoplado à célula de medida, onde ficará o óleo isolante. Para os testes foi usado um óleo mineral isolante novo (óleo naftênico comercial).

A célula de medida ( Figura 31 D) corresponde a mesma célula de caminho óptico de 540 mm, com um volume de 490 mL. A célula de amostra (Figura 31 F), onde ficará o óleo mineral, foi construída com capacidade de 2500 mL, sendo um reservatório cilíndrico de vidro com 5 mm de espessura, fechado por dois discos de alumínio onde estão localizados anéis de vedação de viton

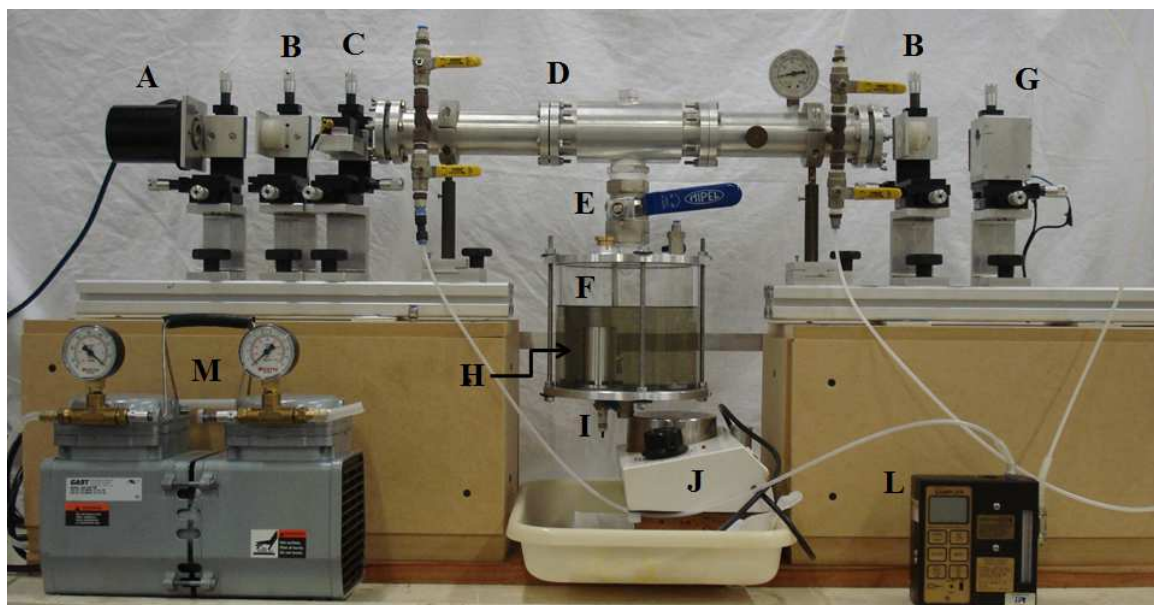


Figura 31: Foto do espectrofotômetro para a determinação de gases dissolvidos no óleo, **A**- detector PbS, **B**- lentes colimadoras, **C**-AOTF, **D**-célula de medida, **E**- válvula de esfera, **F** – célula de amostra (óleo), **G**-lâmpada de tungstênio, **H**- resistência de aquecimento, **I**- vela de ignição; **J**- agitador magnético, **L**- bomba de refluxo, **M**- bomba de vácuo.

A célula de amostra (Figura 31 F) ainda contém um agitador magnético, uma resistência de aquecimento controlada por um microprocessador (Contemp, CPM45), e uma vela de ignição automotiva (Boch) para futuros testes de geração de descargas. Possui também um septo para injeção de amostras e válvulas de entrada e saída de óleo e gás. Um tubo associado a uma válvula de entrada foi mergulhado até o fundo da célula e em sua extremidade foi adaptado um terminal trameado (*frits*) para promover a entrada do gás na forma de microbolhas visando aumentar a área de contato gás-óleo. Faz parte ainda do sistema, uma válvula de esfera (Figura 31 E), que permite a conexão entre a célula de amostra com a célula de medida. São conectadas ao sistema duas bombas, sendo uma bomba de refluxo (224 PCXR-8, SKC), com vazão variando de 5 a 5000 mLmin<sup>-1</sup> e uma bomba de vácuo duplo estágio (DAA-L110- Motorex), de 29,7 polegadas de Hg e com a vazão de 56 Lmin<sup>-1</sup>. Maiores detalhes da célula de medida e da célula do óleo podem ser observados na Figura 32I e II.



Figura 32: **I** Foto apresentando a célula de medida juntamente com a célula de amostra e válvula esfera, bem como as válvulas que compõem o sistema, **II** uma situação de teste, apresentando apenas a célula de amostra, contendo óleo mineral e o septo de adição de amostra e o gás circulando no sistema.

Todo o sistema está conectado a uma válvula para purga com nitrogênio visando a limpeza das células e das linhas por onde circulam os gases testes.

Os hidrocarbonetos gasosos (metano, etano, acetileno e etileno) foram preparados por meio do procedimento de gases puros descrito no item 5.2.1.

Assim como os testes realizados nos espectrofotômetros anteriores, a cromatografia gasosa foi empregada para o acompanhamento dos experimentos.

### **6.2.1 Avaliação da resposta da espectroscopia NIR**

O procedimento adotado para manipulação dos gases puros está descrito no item 5.2.2. Após a limpeza da célula de medida com o nitrogênio, foi tirado um espectro do branco e posteriormente, com todas as válvulas fechadas, foi injetado 1% (v/v) de metano, ou seja, cinco mL (do volume da célula total de 490 mL) do gás na célula de medida e obteve-se seu espectro NIR. O mesmo procedimento foi realizado para os outros gases (etano, eteno e acetileno).

Para as próximas etapas, empregou-se o reservatório (célula de amostra) acoplado diretamente à célula de medida através da válvula de esfera.

No primeiro experimento, todo o sistema foi inicialmente purgado com gás nitrogênio. Então, com as válvulas fechadas, foi adicionado à célula de amostra 1400 mL de óleo mineral isolante novo, sendo o volume total do sistema de capacidade 2990 mL. Posteriormente, um



volume de metano, suficiente para produzir uma mistura de 2% (v/v), foi injetado no compartimento gasoso acima do óleo, com a válvula esfera aberta. Após 15 minutos foi iniciado o processo de obtenção dos espectros em intervalos regulares de 10 minutos, perfazendo um total de 120 minutos de medida.

Um novo experimento foi realizado de forma semelhante ao anterior, sendo que neste caso, inicialmente a válvula de esfera foi fechada e aplicou-se vácuo na célula de medida com auxílio de uma bomba de vácuo (29,7 pol. Hg). O gás metano foi então injetado na célula de amostra para produzir uma mistura de 2% (v/v), considerando o compartimento gasoso acima do óleo. Posteriormente, a válvula de esfera foi aberta e iniciou-se imediatamente a obtenção dos espectros em intervalos de 10 minutos, perfazendo um total de 90 minutos.

A próxima etapa consistiu na avaliação do comportamento de resposta do espectrofotômetro NIR desenvolvido em função da concentração de metano. Para isso, foram injetados no compartimento gasoso acima do óleo, volumes necessários para produzir concentrações de metano de 0,5; 1,0; 2,0 e 4 % (v/v), conforme Tabela 31.

O sistema foi então purgado com nitrogênio, a válvula de esfera foi fechada e aplicou-se vácuo na célula de medida. Injetou-se metano na célula de amostra de acordo com os volumes listados e a válvula de esfera foi aberta. Após um período de tempo de 50 minutos, foi obtido o espectro de metano na concentração de 0,5 % (v/v). O procedimento foi repetido para as outras concentrações de metano.

Tabela 31: Volumes de cada gás adicionados isoladamente (metano e acetileno) à célula de amostra (óleo), e suas respectivas concentrações.

<b>Concentração % (v/v)</b>	<b>Volume adicionado de óleo em mL</b>
0,5	15
1	30
2,0	60
4,0	120

### **6.2.2 Absorção do gás metano pelo óleo mineral isolante**

Com o objetivo de avaliar o teor de gases chaves dissolvidos no óleo, um volume de 14 mL de metano foi injetado no compartimento acima do óleo, da célula de amostra, de forma a produzir uma mistura 1% (v/v), mantendo a válvula de esfera aberta. Com auxílio de uma bomba de refluxo, a mistura gasosa passou através do óleo e da célula de medida a uma vazão

de 1000 mL/min, para que o gás circulasse diretamente através do óleo por um tempo de 15 minutos, com a válvula de esfera aberta. Foi então retirada uma alíquota de 100 µL e injetou-se no cromatógrafo gasoso, obtendo também um espectro. O procedimento foi repetido em intervalos regulares de 15 minutos, perfazendo um tempo total de 75 minutos.

### **6.2.3. Avaliação da extração (dessorção) do gás metano.**

Após a purga de todo o sistema, inclusive o óleo, com nitrogênio gasoso, um volume de metano de 100 mL suficiente para preparar uma mistura 7% (v/v) em relação ao espaço gasoso (1370 mL) foi injetado na célula da amostra, com a válvula de esfera fechada. Com auxílio de uma bomba de refluxo, o gás foi borbulhado no óleo a uma vazão de 1000 mL/min por um período de 30 min, mantendo a agitação constante do óleo. Durante este período vácuo foi aplicado a célula de medida mantendo a válvula de esfera fechada.

Atingindo o tempo de 30 min, o bombeamento foi cessado e imediatamente, nitrogênio foi purgado, por um período de 3 minutos. Uma alíquota de 100 µL da mistura gasosa sobre o óleo foi coletada e injetada no cromatógrafo. Após 10 min, tempo necessário para completar a corrida cromatográfica, outra alíquota de 100 µL foi coletada da célula de medida e injetada no cromatógrafo. Este foi considerado a condição inicial do experimento.

A válvula de esfera foi aberta e uma alíquota de 100 µL das células da amostra e de medida foram injetadas no cromatógrafo mantendo sempre a mesma ordem de injeção.

Após os últimos testes realizados, foi então planejado um novo procedimento, onde a degaseificação seria feita inicialmente sem vácuo e posteriormente repetidas as mesmas etapas fazendo vácuo na célula de medida.

### **6.2.4 Determinação dos gases chaves empregando calibração multivariada**

Para verificar a capacidade de determinação de metano, acetileno, eteno e etano dissolvidos em óleo empregando o sistema proposto foi necessário construir um modelo de calibração multivariado. O conjunto de calibração contendo 12 misturas gasosas foi preparado diretamente na célula de medida através da injeção de volumes apropriados (Tabela 34) de cada hidrocarboneto gasoso na célula através do septo. Neste caso, foi considerado apenas o

volume da célula de medida (490 mL). Durante o preparo da curva de calibração a válvula esférica permaneceu fechada. A faixa de concentração ficou compreendida entre 0,5 a 2,0% (v/v) para cada um dos analitos.

Uma vez preparado o conjunto de calibração, iniciou-se o processo de preparo de uma amostra de metano, acetileno, eteno e etano dissolvido em óleo isolante. O procedimento de preparo foi semelhante ao descrito anteriormente para a amostra de metano dissolvido no óleo.

Volumes apropriados de cada espécie gasosa foram injetados no compartimento gasoso da célula de amostra para preparar uma solução contendo 4% (v/v) de cada gás. Com auxílio de uma bomba, a mistura gasosa foi forçada a borbulhar no óleo com uma vazão de 1000 mL/min por um período de 30 min mantendo o óleo sob agitação constante. Passado este período de tempo, a bomba foi parada e o compartimento gasoso foi purgado com o gás nitrogênio por um período de 3 minutos, para eliminar os hidrocarbonetos que não foram absorvidos no óleo.

Foi aplicado vácuo duas vezes na célula de medida, resultando em um vácuo final total de 29 polHg e obtido o espectro de referência do branco. A válvula de esfera foi aberta e foi iniciado o processo de obtenção dos espectros. O processo de dessorção do gás do óleo foi acompanhado durante um período de 20 horas, sendo obtidos 12 espectros NIR da fase gasosa.

Foi realizado o teste de calibração utilizando a mistura gasosa que compõe o estudo, com os gases metano, etano, etileno e acetileno, tendo como referência os resultados obtidos pelo cromatógrafo. Os espectros foram obtidos a partir do espectrofotômetro NIR construído.

Na Tabela 32 estão as 12 misturas gasosas sintéticas compostas pelos gases metano, etano eteno e acetileno em nitrogênio, com concentrações entre 0,5 a 2,0% v/v e os volumes injetados diretamente na célula de medida, pelo septo.

De posse dos modelos de regressão foi iniciada a etapa de previsão a qual inclui o acompanhamento da dessorção dos gases dissolvidos no óleo.

Tabela 32: Vazões e concentrações utilizadas no preparo das misturas gasosas do conjunto de calibração e previsão, para os gases metano, etano, eteno e acetileno no sistema contendo a célula de medida de 540 mm e a célula de amostra contendo 1370 mL de óleo mineral isolante.

Misturas gasosas	Concentração em % (v/v)				Volume injetado mL			
	Metano	Etano	Eteno	Acetileno	Metano	Etano	Eteno	Acetileno
<b>1</b>	0,5	0,5	1	1	2,5	2,5	5	5
<b>2</b>	1	2	1,5	2	5	10	7,5	10
<b>3</b>	1,5	1,5	0,5	2	7,5	7,5	2,5	10
<b>4</b>	2	0,5	1	0,5	10	2,5	5	2,5
<b>5</b>	1,5	0,5	1	0,5	7,5	2,5	5	2,5
<b>6</b>	1	1,5	0,5	2	5	7,5	2,5	10
<b>7</b>	2	2	1,5	1	10	10	7,5	5
<b>8</b>	0,5	0,5	2	1,5	2,5	2,5	10	7,5
<b>9</b>	2	0,5	0,5	1	10	2,5	2,5	5
<b>10</b>	1,5	1	1	1,5	7,5	5	5	7,5
<b>11</b>	0,5	1,5	2	0,5	2,5	7,5	10	2,5
<b>12</b>	1	2	0,5	1	5	10	2,5	5

### 6.3 Resultados e Discussões

A proposta do equipamento é simular o procedimento de uma análise de gases chaves em campo através do acoplamento de um espectrofotômetro NIR em uma célula de amostra que receba óleo do tanque de transformador, podendo este tanque apresentar tanto o óleo isolante como um colchão de gás.

Sobre o ponto de vista da determinação analítica, esta situação pode ser considerada como a condição que apresenta as maiores dificuldades, uma vez que o gás chave pode estar localizado tanto no colchão de gás como dissolvido no próprio óleo. Assim, para realizar a determinação é necessário fazer com que o analito proveniente de qualquer um dos dois compartimentos (gás e óleo) possa alcançar a célula de medida.

Um possível procedimento para isso seria permitir o fluxo livre de gás entre as duas células de amostra e de medida, assim o transporte do analito poderia ocorrer por processos de desorção e difusão, permitindo o preenchimento da célula de medida com o gás chave e posterior obtenção do espectro. Outra forma de tratar o problema seria inicialmente isolar a célula de medida da célula da amostra através de uma válvula e aplicar vácuo na primeira célula. Posteriormente, a célula da amostra é preenchida com óleo proveniente do tanque de óleo. Através de um conjunto de válvulas as células da amostra e medida são isoladas tanto do

tanque do transformador como da bomba que foi empregada para aplicar o vácuo, respectivamente. A válvula de esfera que separa as duas células é aberta, permitindo que o vácuo seja dividido entre os dois reservatórios. Este processo proporciona um aumento da dessorção do gás dissolvido no óleo e o aumento do transporte de massa para a célula de medida.

### **6.3.1 Avaliação da resposta da espectroscopia NIR**

Para avaliar o conceito proposto anteriormente, empregou-se uma célula de amostra (reservatório de óleo) acoplada diretamente à célula de medida através de uma válvula de esfera. Este reservatório possui um volume total de 2500 mL e foi preenchido com 1400 mL de óleo restando um volume de gás de 900 mL. Considerando também o volume da célula de medida de 490 mL e, estando a válvula de esfera aberta, o volume do colchão de gás sobre o óleo passa a ser de 1390 mL. Assim, o volume total do sistema compreendido pela célula de medida e do reservatório de óleo é de 2990 mL, sendo que 50% é ocupado pelo óleo e 50% pelo gás.

Como um novo espectrofotômetro teve que ser montado para realizar este novo estudo foi inicialmente realizada a obtenção de espectros de cada hidrocarboneto gasoso em uma concentração de 1% v/v (Figura 33), para serem utilizados futuramente como referência.

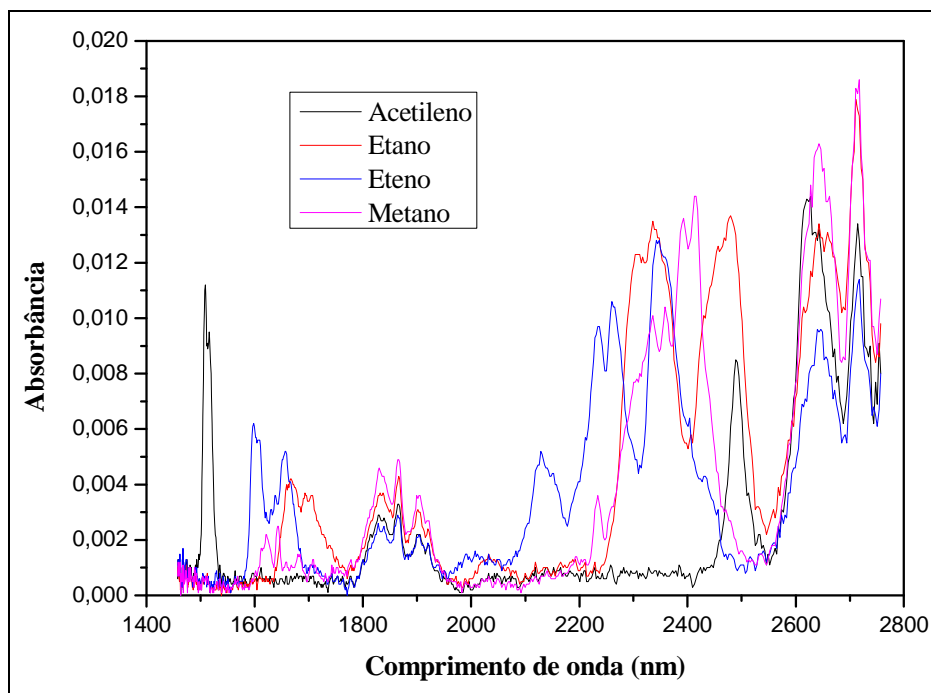


Figura 33: Espectros dos gases puros (metano, etano, eteno e acetileno) obtidos no novo espectrofotômetro NIR.

Inicialmente foi acompanhada a transferência do metano contido na fase gasosa acima do óleo, da célula de amostra, para a célula de media sem utilizar vácuo. Para isso os compartimentos gasosos e o óleo isolante foram inicialmente purgados com nitrogênio gasoso. Posteriormente, um volume de metano suficiente para produzir uma mistura de 2% (v/v), foi injetado no compartimento gasoso acima do óleo com a válvula de esfera aberta. Após 15 min foi iniciado o processo de obtenção dos espectros com intervalo regulares de 10 min, perfazendo um total de 120 min de medida.

As Figuras 34A e B mostram o comportamento do espectro de metano ao longo do tempo. Apesar de ser possível perceber um ligeiro aumento na banda de absorção do metano em 2409 nm, demonstrando que realmente ocorre a transferência deste gás para o interior da célula, pode-se constatar também que esta transferência é pequena, uma vez que o único processo atuando nestas condições é o processo de difusão.

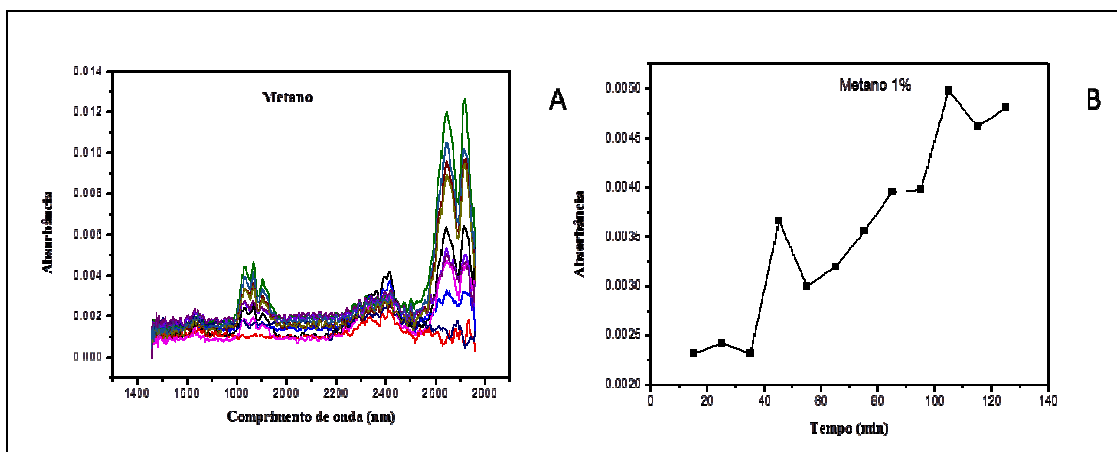


Figura 34: (A) Espectros do gás metano obtidos ao longo do tempo de 120 minutos para acompanhar a transferência do gás na célula de amostra para a célula de medida, sem utilização de vácuo e (B) Curva de acompanhamento da banda de 2409 nm em função do tempo.

Um novo experimento foi realizado de forma semelhante ao anterior, sendo que neste caso, inicialmente a válvula de esfera foi fechada e aplicou-se vácuo na célula de medida com auxílio de uma bomba vácuo (29,7 pol.Hg). O gás metano foi injetado na célula da amostra para produzir uma mistura de 2% (v/v), considerando o compartimento gasoso acima do óleo. Posteriormente, a válvula de esfera foi aberta e iniciou-se imediatamente a obtenção dos espectros em intervalos de 10 min. As Figuras 35A e B mostram os espectros obtidos durante um período de 90 minutos.

Pelos resultados mostrados nas figuras mencionadas pode-se perceber que houve uma maior transferência de metano, presente na célula de amostra para a célula de medida, até atingir uma resposta que indica o equilíbrio de concentração entre as duas células. Quando comparado com o procedimento anterior, observa-se que a transferência ocorre de forma mais rápida indicando que o equilíbrio pode ser atingido em menos de 2 horas. Apesar de ser um processo lento para muitos procedimentos analíticos de controles industriais, especialmente no caso do monitoramento de gases chaves, a frequência analítica pode ser considerada muito alta uma vez que normalmente o controle do óleo é realizado em intervalos de vários meses. Portanto, a proposta deste método pode ser exequível para o monitoramento em “tempo real” de equipamentos elétricos com óleo isolante.

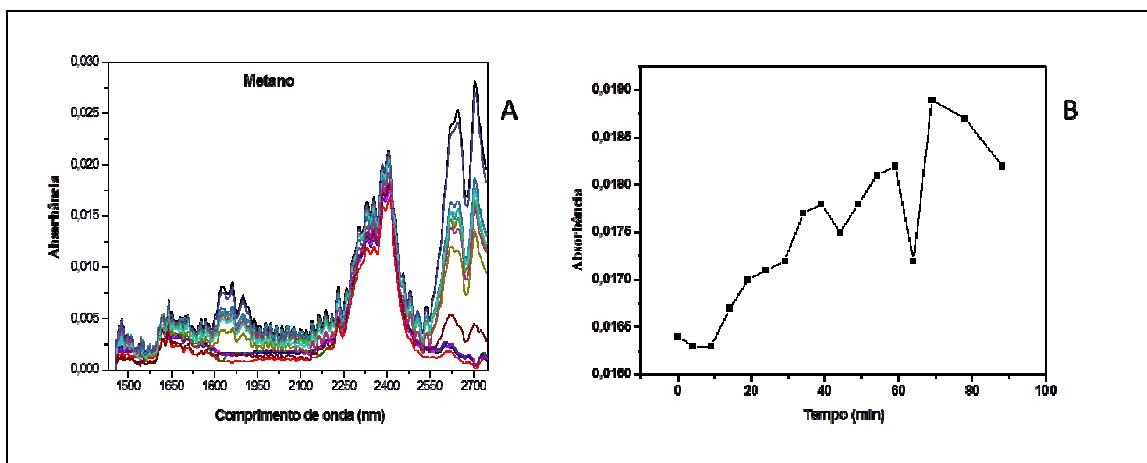


Figura 35: (A) Espectros do gás metano obtidos ao longo do tempo de 90 minutos para acompanhar a transferência do gás na célula de amostra para a célula de medida, com utilização de vácuo e (B) Curva de acompanhamento da banda de 2409 nm em função do tempo.

Para verificar o comportamento de resposta do sistema em função da concentração de metano foram injetados volumes necessários para produzir concentrações de metano de 0,5; 1,0; 2,0; e 4% (v/v) no compartimento gasoso da célula da amostra. Inicialmente todo o sistema foi purgado com nitrogênio, a válvula de esfera foi fechada e aplicou-se vácuo na célula de medida. Após a injeção do volume apropriado de metano na célula de amostra, a válvula de esfera foi aberta. Após um período de tempo de 50 min, o espectro do metano foi obtido. Este procedimento foi repetido para cada uma das concentrações de metano.

A Figura 36A mostra os espectros de metano em função do aumento da concentração deste gás na célula da medida e a Figura 36B mostra uma curva de concentração de metano em função do valor de máximo de absorvância obtido em 2409 nm. De maneira geral, é possível perceber que existe um comportamento linear entre a concentração e absorvância, mostrando que o transporte de massa entre as duas células é também linear para as condições empregadas neste estudo, a saber: faixa de concentração de metano entre 0,5 a 4% (v/v), vácuo aplicado de 29,7 pol. Hg, temperatura de 23°C e tempo de espera de 50 min.

Este comportamento é bastante interessante, pois revela que a medida para a determinação dos gases chaves empregando o procedimento proposto não necessita ser realizada no estado de equilíbrio, sendo apenas necessário determinar um tempo fixo para a obtenção dos espectros, considerando que todos os demais parâmetros estejam sob controle.



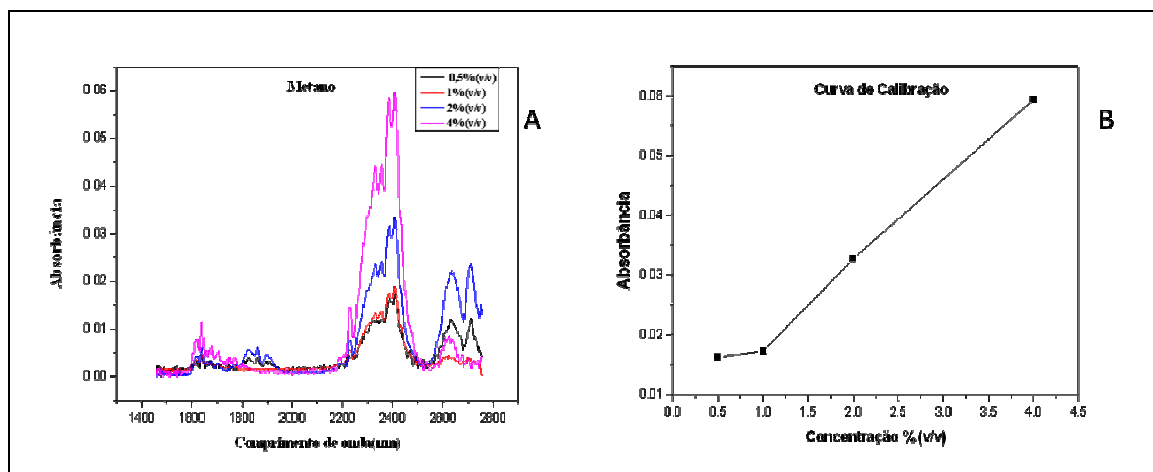


Figura 36: (A) Espectros das misturas 0,5%,1,0%,2,0% e 4,0% (v/v) de metano em nitrogênio obtidos após 50 min de injeção do gás na célula da amostra (B) Curva dos valores de absorção em 2409 nm para os espectros mostrado em A.

### 6.3.2 Avaliação da absorção do metano pelo óleo

No processo de degradação do óleo os gases formados podem ser absorvidos ou desorvidos do óleo, sendo que a predominância de um mecanismo sobre o outro irá depender da velocidade com a qual o gás é gerado em um processo de degradação. Se o processo de formação é rápido como aquele que ocorre durante a formação de um arco, por exemplo, existe a possibilidade da formação local de bolhas de gás, grandes o suficiente para impossibilitar a absorção do gás pelo óleo, formando um colchão de gás sobre o mesmo. Por outro lado, se o processo de degradação do óleo for lento, o gás formado será absorvido pelo óleo podendo ficar totalmente dissolvido até que sua concentração no óleo supere a constante de partição ou de equilíbrio.

Assim, é também interessante dispor de métodos que sejam capazes de avaliar o teor de gases chave dissolvidos no óleo, e que possam oferecer condições de serem aplicados diretamente em medidas de campo. Para avaliar se a espectroscopia NIR apresenta este requisito foi estudado o comportamento de resposta desta técnica frente a gases dissolvidos em óleo isolante de transformador.

O estudo buscou simular em laboratório condições que pudessem reproduzir no óleo isolante a presença de gases chave dissolvidos. Para isso, um volume de metano suficiente para produzir uma mistura 1% (v/v), foi injetado na célula da amostra, mantendo a válvula de esfera aberta. Com auxílio de uma bomba, a mistura gasosa foi forçada a passar através do

óleo e da célula de medida a uma vazão de 1000 mL/mim, promovendo, além da absorção do gás no óleo, a homogeneização de toda mistura gasosa contida na célula de medida e da amostra.

Durante o processo de absorção do gás no óleo a concentração do metano na fase gasosa foi acompanhada por cromatografia gasosa e por espectroscopia NIR em intervalos de tempo regulares de 15 min, até perfazer um total de 75 min. A Figura 37A mostra os espectros de metano obtidos durante o estudo, e a Figura 37B mostra a curva da razão da área do pico cromatográfico de metano, obtido em função do tempo, em relação a área do pico de metano inicial.

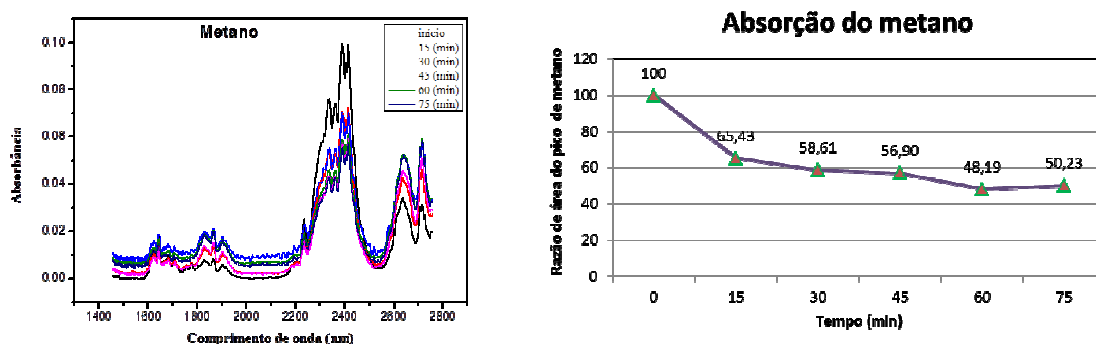


Figura 37: (A) Espectros do gás metano 1% (v/v), obtidos no espectrofotômetro NIR em intervalos de tempo regulares até 75 minutos, (B) Curva para a relação entre a razão da área do pico cromatográfico em função do tempo.

Como pode ser visto pelos resultados das duas técnicas, à medida que o gás vai sendo borbulhado no óleo ocorre a diminuição de sua concentração na fase gasosa, comprovando a sua absorção pelo óleo isolante. Além disso, observa-se que ocorre um equilíbrio na concentração de metano entre fase gasosa e o óleo em torno de 50%. Este resultado concorda com o valor esperado considerando a constante de equilíbrio de partição do metano em óleo isolante de 0,47 (Tabela 8).

Com base neste resultado foi observado que é possível preparar em laboratório uma amostra de óleo isolante contendo gases dissolvidos que permita reproduzir condições semelhantes àsquelas encontradas neste tipo de isolantes sobre condições de operação.

### 6.3.3. Avaliação da extração (dessorção) do gás metano.

Para compreender como o sistema proposto irá responder ao processo de dessorção ou extração do gás no óleo, foi inicialmente feito o acompanhamento deste processo por cromatografia.

Após a purga de todo o sistema, inclusive o óleo isolante, com nitrogênio gasoso, um volume de metano de 100 mL, suficiente para preparar uma mistura 7% (v/v) em relação ao espaço gasoso (1370 mL) presente na célula da amostra foi injetado na célula da amostra no compartimento gasoso mantendo a válvula de esfera fechada. Com auxílio de uma bomba o gás foi borbulhado no óleo em regime de refluxo a uma vazão de  $1000 \text{ mLmin}^{-1}$  por um período de 30 minutos, mantendo-se o óleo sob agitação constante. Atingindo o tempo determinado, o bombeamento foi cessado e imediatamente, nitrogênio foi purgado pelo compartimento gasoso da célula da amostra em regime de fluxo laminar por um período de 3 minutos, visando eliminar o excesso de metano que não foi absorvido pelo óleo. Uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  da mistura gasosa sobre o óleo foi coletada e injetada no cromatógrafo. Após 10 min, tempo necessário para completar a corrida cromatográfica, outra alíquota de 100  $\mu\text{L}$  foi coletada da célula de medida e injetada no cromatógrafo. Esta foi considerada a condição inicial do experimento.

Em seguida, vácuo foi aplicado à célula de medida, e a válvula de esfera foi aberta. Uma alíquota de 100  $\mu\text{L}$  das células da amostra e de medida foram injetadas no cromatógrafo mantendo sempre a mesma ordem de injeção nas medidas posteriores.

A Figura 38A mostra o comportamento das medidas das áreas dos picos cromatográficos de metano em função do tempo. Os resultados mostram que ocorre um aumento da concentração de metano na fase gasosa da célula de amostra e da célula de medida. O enriquecimento de metano continua a ser observado nas fases gasosas das duas células por um período de aproximadamente 350 minutos, não havendo qualquer indicação de que o sistema se dirige para uma situação de equilíbrio, mesmo após 24 horas de acompanhamento do processo de dessorção, como pode ser observado na Figura 38B. Este comportamento pode estar associado a alta solubilidade de metano na fase líquida que por sua vez dificulta o processo de dessorção.

Ainda observando a Figura 38A, é possível perceber que a curva referente a fase gasosa da célula da amostra acima do óleo, indica que a concentração de metano nesta fase é maior

do que aquela observada na célula de medida. Supostamente, este fato está associado ao enriquecimento direto daquele compartimento pelo metano que desorve do óleo. Por sua vez, o aumento da concentração no compartimento gasoso da célula da amostra cria um gradiente de concentração que permite a difusão de metano na direção da célula de medida, aumentando consequentemente a sua concentração. Este fato pode ser confirmado pelo comportamento paralelo das curvas que representam o aumento da concentração de metano nos compartimentos gasosos das duas células.

Por fim, este comportamento paralelo entre as duas curvas, associado ao ser caráter linear permite novamente concluir que não é preciso esperar que o sistema alcance o equilíbrio para fazer a determinação dos gases chaves dissolvidos no óleo, permitindo um aumento na frequência de análise.

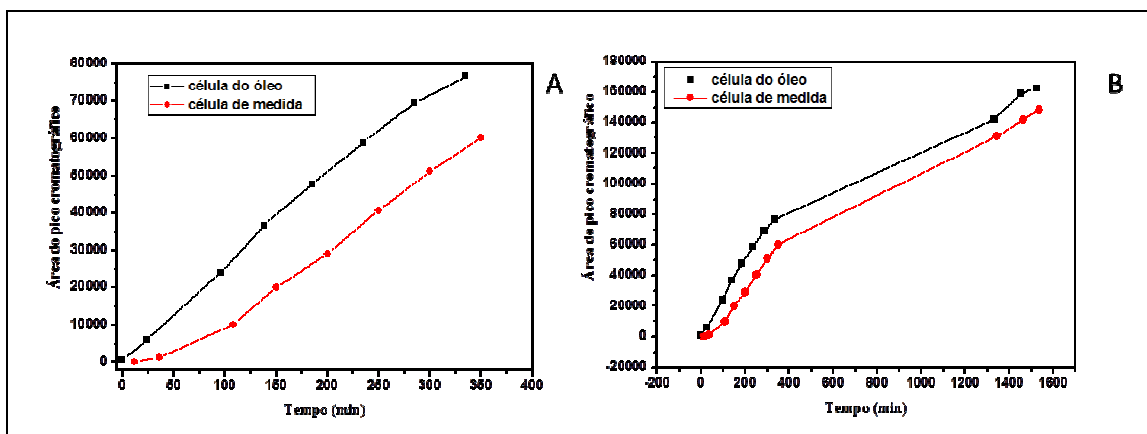


Figura 38: Processo de desorção do metano a partir do óleo mineral da célula de amostra, acompanhado pela cromatografia. O gráfico (A) mostra os valores de desorção para um período de tempo de 350 minutos. O gráfico (B) mostra o mesmo estudo expandidos até 24 horas. Todos os dois testes foram realizados com utilização de vácuo.

#### 6.3.4 Determinação dos hidrocarbonetos gasosos (metano, etano, acetileno e etileno) empregando regressão multivariada

Para determinar os gases chaves (metano, acetileno, eteno e etano) dissolvidos em óleo empregando o sistema proposto foi necessário construir um modelo de calibração multivariado. O conjunto de calibração contendo 12 misturas gasosas foi preparado diretamente na célula de medida, através da injeção de volumes apropriados (Tabela 34) de cada hidrocarboneto gasoso. Neste caso, as misturas foram preparadas considerando apenas o volume da célula de medida (490 mL), sendo que, durante o preparo da curva de calibração a

válvula de esfera permaneceu fechada. A faixa de concentração ficou compreendida entre 0,5 e 2,0% (v/v) para cada um dos analitos.

Preparado o conjunto de calibração, iniciou-se o processo de preparo de uma amostra de cada gás dissolvido em óleo isolante. O procedimento de preparo foi semelhante ao descrito anteriormente para a amostra de metano dissolvido no óleo.

Volumes apropriados de cada espécie gasosa foram injetados no compartimento gasoso da célula da amostra suficientes para preparar uma solução contendo 4% (v/v) de cada gás. Com auxílio de uma bomba, a mistura gasosa foi forçada a borbulhar no óleo com uma vazão de  $1000 \text{ mLmin}^{-1}$  por um período de 30 minutos, mantendo o óleo sob agitação constante. Passado este período de tempo a bomba foi desligada e, imediatamente, nitrogênio foi purgado através do compartimento gasoso por um período de 3 minutos para eliminar os hidrocarbonetos gasosos que não foram absorvidos no óleo. Foi aplicado vácuo na célula de medida e obtido o espectro do branco. A válvula esfera foi aberta e foi iniciado o processo de obtenção dos espectros. O processo de dessorção do gás a partir do óleo foi acompanhado por um período de 20 horas e durante este período um conjunto de 12 espectros NIR da amostra foi obtido.

Os espectros das misturas de calibração e da amostra são mostrados na Figura 39.

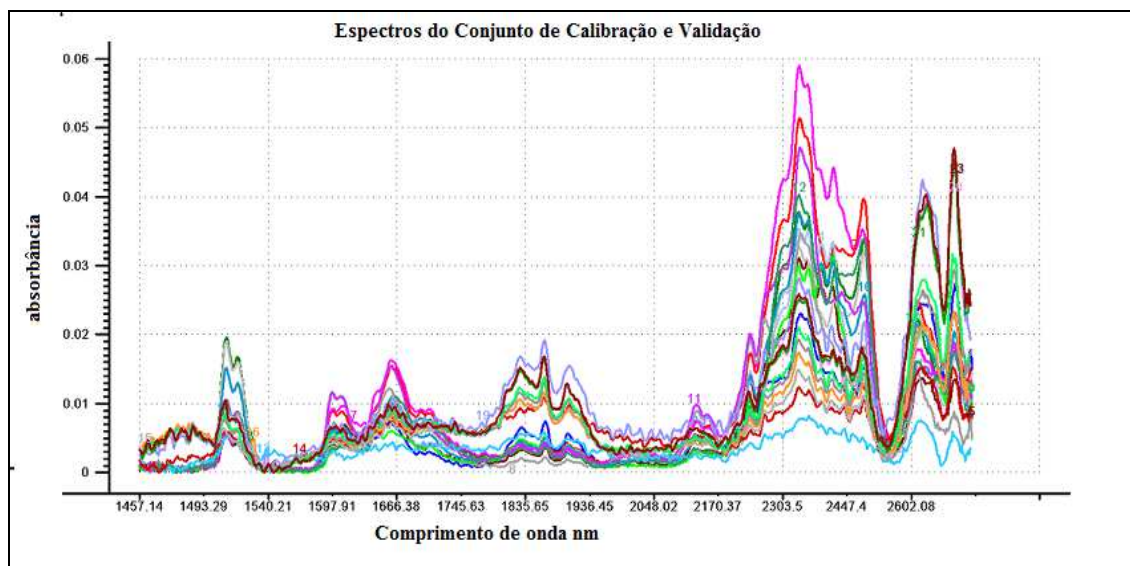


Figura 39: Espectros utilizados para construir o modelo de calibração e da amostra contendo metano, etano, eteno e etileno dissolvido em óleo sem pré-tratamento.

Inicialmente foi realizada uma análise de componentes principais (PCA) nos nos espectros das misturas de calibração e da amostra de óleo contendo gás dissolvido. A PCA revelou a existência de dois grupos, um formado pelas amostras de calibração e outro formado pelos espectros da amostra de gás dissolvido no óleo. Dois espectros, obtidos em 15 e 30 minutos foram considerados anômalos e foram retirados do modelo.

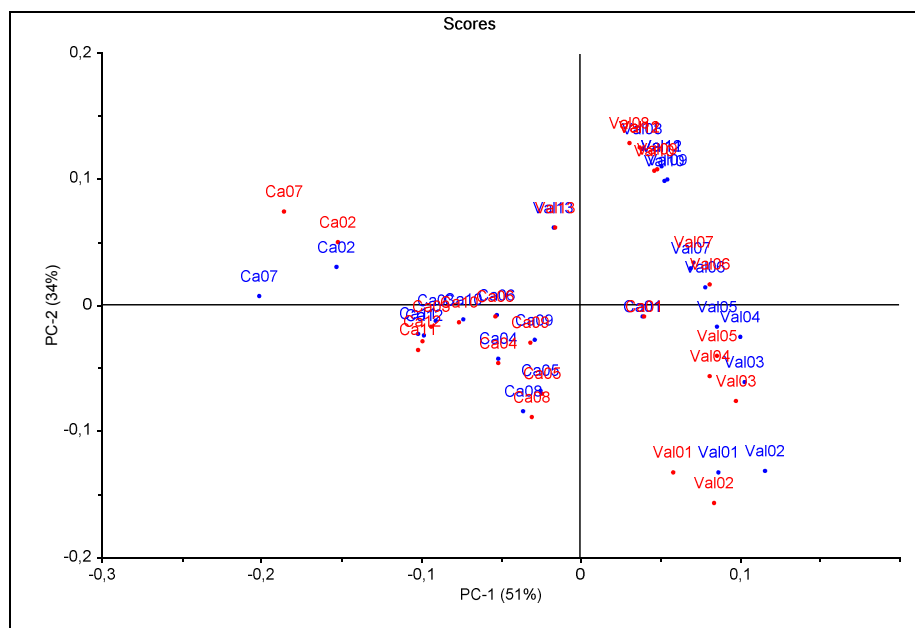


Figura 40: Gráfico de escores gerado pela PCA através de duas componentes principais explicando 85% de variância.

Parte da diferença entre os espectros das misturas do modelo de calibração e da amostra de óleo contendo gás dissolvido foi atribuído as bandas de água que aparecem próximos ao comprimento de onda de 1940 nm e acima de 2600 nm, como mostra a Figura 39.

Após a eliminação das bandas de água, uma nova PCA mostrou que a primeira PC passou a explicar 89% da variância enquanto que 6% foi explicada pela segunda PC. Apesar da retirada das bandas de água mostrarem os espectros das misturas gasosas e das amostras mais semelhantes, ainda foi possível perceber uma tendência de separação.

Não foi possível encontrar outra causa para este comportamento e novos estudos devem ser feitos no futuro na tentativa de elucidar este comportamento.

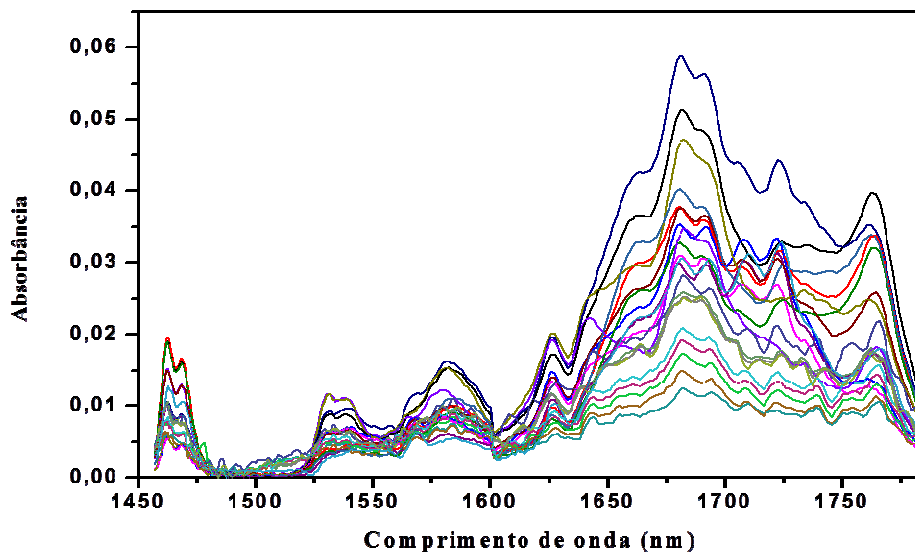


Figura 41: Espectros empregados no modelo de calibração e da amostra contendo metano, etano, eteno e etileno dissolvido em óleo onde foram eliminadas a bandas de água e após correção da linha base e alisamento empregando Savitzky-Golay com janela de 7 pontos e polinômio de 2º grau.

Os espectros da Figura 41 foram obtidos a partir das misturas gasosas diretamente e das amostras de óleo contendo gás dissolvido sem as bandas de água e após correções de linha base e o alisamento empregando algoritmo *Savitzky-Golay* com janela de sete pontos, e polinômio de 2º grau.

A partir dos espectros das misturas e das concentrações determinadas através do volume injetado na célula de medida foram construídos os modelos de calibração para cada espécie gasosa. Vale destacar que a determinação da concentração a partir do volume injetado de cada hidrocarboneto gasoso na célula de medida foi aferida anteriormente por cromatografia gasosa e, portanto, apresenta exatidão necessária para o experimento.

A Tabela 33 mostra os erros de calibração e validação cruzada bem como os principais parâmetros do modelo de regressão. Os resultados indicam que o acetileno apresenta o maior erro de validação 0,1 % (v/v), mesmo assim este valor é cinco vezes menor que a menor concentração utilizada deste gás para a construção das misturas de calibração. Nos demais casos os erros foram inferiores a 0,05% (v/v) mostrando que os modelos de calibração se ajustaram bem aos dados espectrais. Os valores dos coeficientes de correlação, angular, linear e o número de variáveis latentes corroboram esta afirmação.

Tabela 33: Modelo de calibração para gases chaves. Valores do erro médio quadrático para calibração (RMSECV), coeficiente angular, linear e correlação e número de variáveis latentes para o melhor modelo de calibração.

Espécies	RMSEC (% v/v)	RMSECV (%v/v)	VL	R <sup>2</sup>	Coeficiente Inclinação	Coeficiente Linear
Metano	0,0148	0,0286	4	0,9974	0,9912	0,0109
Etano	0,0141	0,0244	4	0,9985	0,9985	0,0015
Eteno	0,0301	0,0518	3	0,9910	0,9732	0,0249
Acetileno	0,0646	0,1084	4	0,9623	0,9529	0,0584

De posse dos modelos de calibração foi iniciada a etapa de previsão a qual inclui o acompanhamento da dessorção dos gases dissolvidos no óleo.

A Tabela 34 mostra os resultados de previsão da concentração de cada gás na célula de medida em função do tempo de dessorção e os valores de *deviation* (intervalo de confiança).

Assim, como observado anteriormente pela dessorção do metano do óleo isolante acompanhado pela cromatografia gasosa, ocorre um aumento gradativo da concentração de cada gás na célula de medida com o passar do tempo, indicando que as espécies gasosas que dessorvem do óleo aumentam sua concentração no colchão gasoso acima do óleo e por sua vez alimentando a célula de medida.

Para facilitar a compreensão dos resultados, a Figura 42 é uma representação gráfica destes dados contidos na Tabela 34. A linha vermelha indica o valor previsto enquanto que a altura do retângulo o valor de *deviation*.

Em média os valores de *deviation* são de 2 a 3 vezes maiores que os valores de RMSECV para o modelo. A única exceção é a medida obtida em 300 minutos, que demonstrou um valor de *deviation* acima de 5 vezes maior quando comparado com os valores de RMSECV, indicando que, possivelmente se trata de uma amostra anômala para metano, eteno e etano. É provável que tenha ocorrido um problema no momento da obtenção desde espectro, uma vez que, para as próximas medidas o valor de *deviation* retoma aos valores que são considerados aceitáveis.



Tabela 34: Tabela apresentando os valores previstos para o metano, acetileno, eteno e etano durante o processo de dessorção e seus respectivos valores de *deviation*.

Tempo (min)	Metano		Etano		Eteno		Acetileno	
	Previsto % (v/v)	Deviation	Previsto % (v/v)	Deviation	Previsto % (v/v)	Deviation	Previsto % (v/v)	Deviation
0	0,34	0,09	0,31	0,09	0,50	0,08	0,61	0,05
60	0,29	0,08	0,42	0,07	0,62	0,08	0,59	0,05
120	0,37	0,08	0,48	0,06	0,68	0,07	0,79	0,06
180	0,43	0,07	0,54	0,06	0,75	0,06	0,75	0,05
240	0,47	0,08	0,60	0,06	0,80	0,06	0,80	0,06
300	0,72	0,15	0,77	0,13	1,13	0,10	1,03	0,04
360	0,52	0,08	0,76	0,07	1,01	0,06	0,99	0,03
1080	0,55	0,06	0,76	0,05	0,99	0,05	0,98	0,04
1140	0,57	0,06	0,78	0,05	1,02	0,05	0,98	0,04
1200	0,57	0,06	0,78	0,05	1,02	0,05	0,98	0,04

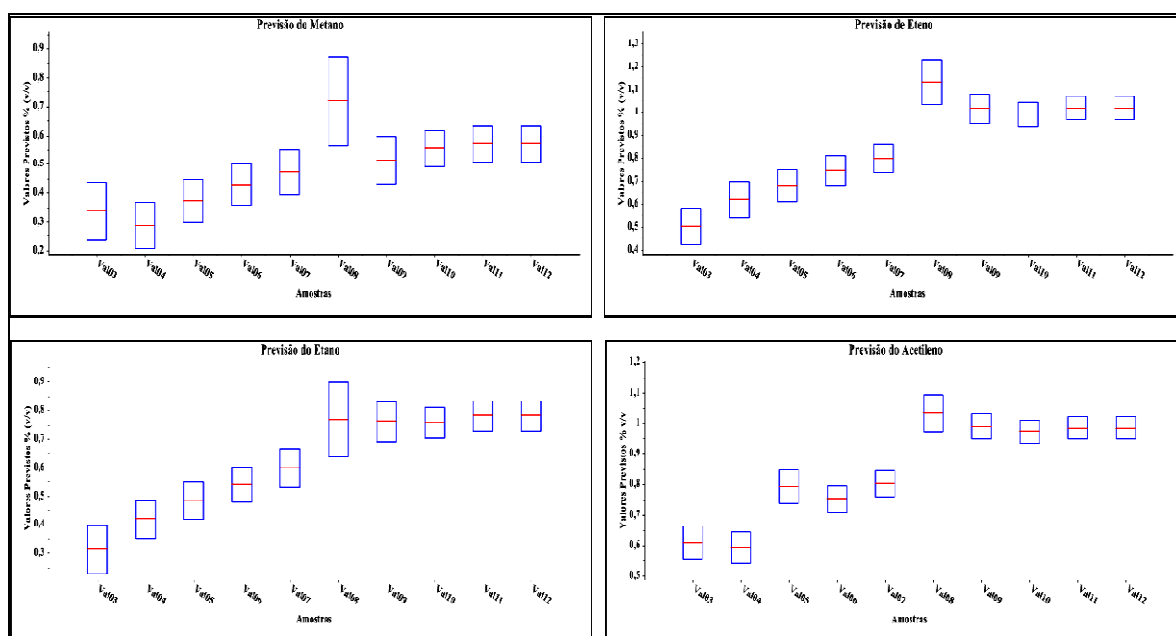


Figura 42: Valores previstos e seus respectivos *deviation* para o acompanhamento da dessorção de metano, acetileno, eteno e etano, do óleo isolante.

Finalmente, a Figura 43 mostra os gráficos do comportamento da concentração de metano, acetileno, eteno e etano em função do tempo de dessorção. Como foi aplicado vácuo duas vezes na célula de medida, resultando em um vácuo final total de 29 polHg, reduzindo o tempo para estabilização. Foi observado que com o passar do tempo a concentração de todos os gases na célula de medida vai aumentando aproximadamente de forma linear até 400 min (aproximadamente 6,5 h) onde começa a ocorrer uma tendência de estabilizar o valor da

concentração de todos os gases na célula de medida permanecendo aproximadamente constante até 1200 min (20h).

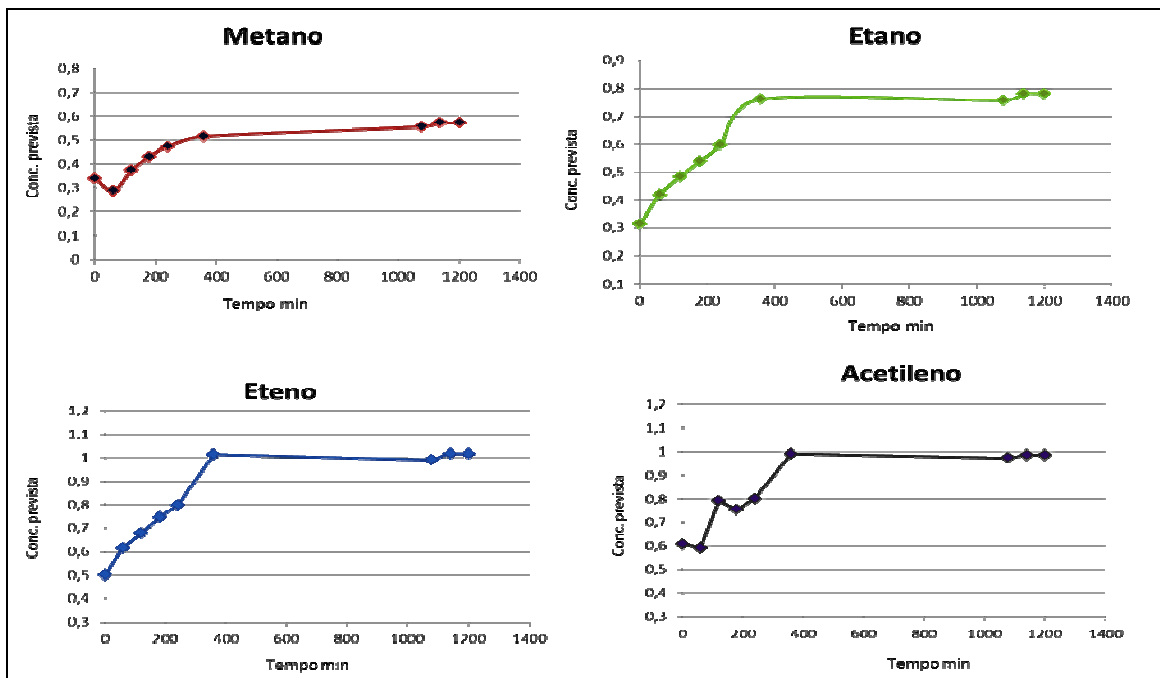


Figura 43: Gráficos do comportamento da variação da concentração (% v/v) dos hidrocarbonetos gasosos (metano, acetileno, eteno e etano) em função do tempo de dessorção.

Assim, como no caso do acompanhamento do processo de dessorção do metano no óleo isolante por cromatografia gasosa, a espectroscopia NIR mostrou-se também apropriada para prever a concentração dos quatro gases estudados, durante o processo de dessorção ou extração. Mais do que isso, os resultados obtidos neste capítulo definitivamente demonstram que a técnica NIR pode ser empregada na determinação de gases chaves advindos de um colchão de ar ou de um processo de extração partir do óleo isolante. Os processos envolvidos nestes estudos dependem de diversos fatores, entre eles, os coeficientes de partição gás-óleo e de difusão de cada espécie gasosa. Estas constantes são afetadas principalmente pela temperatura e pressão parcial de cada gás. Assim, a aplicação do método proposto dependerá, por exemplo, do controle da temperatura do meio e da repetibilidade do valor do vácuo aplicado ao sistema. Para um sistema de campo pode ser mais conveniente aplicar fatores de correção aos resultados visando corrigir estas dependências. Portanto, o monitoramento da temperatura por meio de um sensor permitiria realizar correções nas medidas, bastando para isso encontrar os fatores de correção.

---

***CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS***

---

O estudo realizado mostrou que a espectroscopia NIR associada a ferramentas quimiométricas é uma alternativa real e viável para ser aplicada na determinação dos chamados gases chaves formados na degradação de isolantes empregado em equipamentos elétricos.

Neste trabalho, avaliou-se apenas os hidrocarbonetos gasosos (metano, acetileno, eteno e etano) porque são gases gerados na degradação do óleo isolante, foco principal deste trabalho. Entretanto, com o conhecimento adquirido ao longo destes últimos anos, é totalmente possível prever que a técnica também seja aplicada para a determinação de monóxido de carbono e dióxido de carbono, gases chaves proveniente principalmente da degradação da isolação sólida além de gases como propano e butano.

Certamente, o único gás que não é possível de ser previsto pela técnica NIR é o hidrogênio, pois sua molécula não apresenta momento de dipolo e, portanto, não apresenta banda de absorção na região do espectro infravermelho.

Por outro lado, sempre se observou, nos diversos espectros obtidos ao longo deste trabalho, as bandas características da água. O controle da umidade dentro dos tanques de óleo onde estão mergulhados os dispositivos elétricos é de fundamental importância para o funcionamento correto destes equipamentos elétricos, refletindo diretamente no seu tempo de vida útil. Apesar de não ter sido o foco deste estudo, certamente a espectroscopia NIR apresenta também as características necessárias para fazer o controle do teor de umidade interno de equipamentos elétricos o que pode ser mais uma justificativa de investimentos no setor elétrico.

O espectrofotômetro NIR empregado neste trabalho apresentou características apropriadas para ser aplicado a uma larga faixa de concentração dos gases chaves. Concentração entre 400 a 20.000 ppm (v/v) foram determinados neste trabalho e ainda é possível prever a redução do limite de detecção empregando maiores caminhos ópticos empregando a célula de multireflexões. Se, por um lado, o aumento do caminho óptico melhora a sensibilidade da técnica, por outro ocorre um aumento do tamanho físico da célula de medida podendo tornar sua aplicação não tão apropriada. Esta talvez seja uma das principais desvantagens da técnica. Em grande parte isso será também definido pelo ruído do instrumento que irá estabelecer em última instância o limite de detecção.

A técnica também se mostrou apropriada para a determinação de gases dissolvidos no óleo isolante em função da sua degradação. A presença destes gases foi observada empregando um método analítico cujo princípio é totalmente novo demandando também o desenvolvimento de um novo projeto de espectrofotômetro. As medidas realizadas em escala de laboratório apontam para a possibilidade de automatização do sistema e sua aplicação para a determinação de gases chaves em campo.

Além de avaliar e demonstrar a viabilidade da aplicação da espectroscopia NIR na determinação de gases chaves nos compartimentos gasoso e líquido de equipamentos elétricos, este trabalho também contribuiu para o desenvolvimento de método e instrumentação ainda em escala de laboratório mas que certamente apresenta-se como um protótipo com características muito próximas daquelas necessárias para a sua aplicação em medidas de campo. Certamente, ainda serão necessários novos estudos de métodos e ajustes da instrumentação, mas o conceito fundamental foi estabelecido neste trabalho sendo possível prever a sua exequibilidade.

O trabalho desenvolvido é inédito dentro de uma vasta bibliografia técnica consultada, uma vez que o uso da espectroscopia NIR nos trabalhos até aqui desenvolvidos se restringiu às aplicações voltadas à degradação do papel e determinação de umidade no óleo mineral isolante.

Vale ressaltar que este é um trabalho integrando duas Universidades, UNICAMP e UNIFEI e que envolve a multidisciplinaridade da pesquisa na área de energia elétrica, com o conhecimento químico e experimental para o desenvolvimento de uma metodologia a ser aplicada para transformadores elétricos, e todos os equipamentos elétricos que estão imersos em óleo, uma vez que geram gases e estes são muito importantes como indicativos na prevenção de falhas nos sistemas de isolamento.

---

***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

---

- [1]. RIES, W. Transformadores Fundamentos para o Projeto e Cálculo. EDIPUCRS: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.
- [2]. ROLIM, J.G. Materiais Isolantes. Apostila de curso. Laboratório de Sistemas de Potência, Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Disponível em: [www.labspot.ufsc.br/~jackie/cap4\\_new.pdf](http://www.labspot.ufsc.br/~jackie/cap4_new.pdf). Acesso em 29 de janeiro de 2013.
- [3]. MILASCH, M. Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante. São Paulo, Edgard Blücher, 1984.
- [4]. LANDUCCI JÚNIOR, A., Manutenção pré-corretiva em transformadores de potência – um novo conceito de manutenção. Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.
- [5]. ABNT: NBR 10576. Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção. Agosto, 2012. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (revisão do Guia de acompanhamento de óleo mineral isolante de equipamentos elétricos. 2005).
- [6]. PASQUINI, C., Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, Practical Aspects and analytical Applications, J. Braz. Chem. Soc., 14, 2, 2003.
- [7]. NETO, W.B. Parâmetros de Qualidade de Lubrificantes e óleo de oliva através da espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Instituto de Química, 2005. <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/ficha65948.htm>. Acesso 10 de janeiro de 2013.
- [8]. FRANCO, C. M., Determinação de hidrocarbonetos majoritários presentes no gás natural utilizando Espectroscopia no Infravermelho próximo e Calibração Multivariada, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.
- [9]. ZIRBES, R.; ROLIM, J.G.; ZUR, H.H. Metodologias para avaliação e diagnóstico do estado de isolamento do papel impregnado com óleo mineral. SBA: Controle & Automação, Vol 16., no3, 2005.
- [10]. LEOPOLDINO, R. Estudos sobre gases dissolvidos em óleos vegetais isolantes- influência de arco elétrico e superaquecimento. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 2011.
- [11]. MARTINS, M. A.; Envelhecimento Térmico do papel isolante de Transformadores. Investigação Experimental. Modelos de degradação. Ciência e Tecnologia dos Materiais, vol. 22, n1/2, 2010.
- [12]. WARD, B.H. A Survey of New Techniques in Insulation monitoring of Power Transformers. IEEE Electrical Insulation Magazine, vol.17, pp 16-23, 2001.

- [13]. ASSUNÇÃO, T.C.; Contribuição à Modelagem e Análise do Envelhecimento de transformadores de Potência, Tese de Doutorado em Engenharia Elétrica, UFMG, Belo Horizonte, 2007.
- [14].GOUVEIA, D.A.G., Determinação de Gases combustíveis em óleo isolante para Transformadores, por meio de aquecimento prévio. Dissertação de mestrado – versão simplificada – São Carlos, 2008. Acesso por <http://www.teses.usp.br/teses>, disponível em 22/05/2012.
- [15]. MEHROTRA, A.K. Crude oil and shale oil. Analytical Chemistry, vol.12, p.321-342, 1995.
- [16]. BECHARA, R. Análise de Falhas de Transformadores de Potência. Dissertação de Mestrado em engenharia elétrica. Universidade de São Paulo, USP. São Paulo, 2010.
- [17].ELETROBRÁS/PROCEL EDUCAÇÃO/UNIFEI. Conservação de Energia: eficiência energética de equipamentos e instalações. Coordenação: Marques, M. , Haddad, J., Martins, A . R. S., Capítulo 13: Transformadores. Itajubá: Fupai, 2006
- [18]. PENA, M.C.M. Falhas em transformadores de potência: uma contribuição para análise, definições, causas e soluções. Dissertação de Mestrado. Itajubá, UNIFEI, 2003.
- [19].ABNT NBR 5356, Transformador de Potência: Especificação, 1993.
- [20]. SIEMENS. Ferramentas para o Monitoramento da Vida Útil de Transformadores. 24ª Feira Internacional da Indústria Elétrica, Energia e Automação. São Paulo, Abril de 2007.
- [21].BENEDET, M.E. Otimização de um Analisador de gás dissolvido em óleo de múltiplos Transformadores de Potência. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- [22].MYERS, S. D.; KELLY, J. J.; PARRISH, R. H. A Guide to Transformer Maintenance. Ohio, Akron, 1981.
- [23]. ROUSE, T.O. Mineral insulation oil in transformers. IEEE Electrical Insulation Magazine, vol.14, pp 6-16, 1998.
- [24].BASSETTO, A., CAMARGO, D., MAK, J. Estudos dos efeitos sinérgicos dos agentes de degradação do sistema isolante e da temperatura na vida útil de transformadores de potência. Eletropaulo, 2002. Disponível em: [www.buenomak.com.br](http://www.buenomak.com.br). Acessado em 28/10/2010.
- [25].NYNAS NAPHTHENICS, AB.; Transformer oil handbook. 1ed Sweden, 2004. <http://www.nynas.com> acesso em 30 jan 2012.
- [26].SILVA, A. C. M. da; Microemulsões aplicadas ao tratamento de óleos isolantes.



Tese de doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal, RN, 2006.

- [27].SATO, Fujio. Proteção de Sistemas de Energia Elétrica. UNICAMP: Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computadores. Campinas, 2005. Apostila disponível em: [www.dsee.fee.unicamp.br/~sato/IT552/et941pr.pdf](http://www.dsee.fee.unicamp.br/~sato/IT552/et941pr.pdf) . Acesso em: 03/02/2013.
- [28].HARLOW, J.H., editor. Electric Power Transformer Engineering. CRC Press LLC, Florida, USA, 2004.
- [29].INDUBRAS- Componentes e acessórios para transformadores de força e distribuição. Relés Buchholz. Disponível em: [www.indubras.com.br/site](http://www.indubras.com.br/site). Acesso: 03/02/2013.
- [30]. HYDROELECTRIC RESEARCH and Technical Service Group. Transformers: Basics, Maintenance and Diagnostics. U.S. Department of the interior Bureau of reclamation. Denver, Colorado, 2005. Disponível em: [www.usbr.gov/pmts/client.service/recent/studytransformers.pdf](http://www.usbr.gov/pmts/client.service/recent/studytransformers.pdf). Acesso em ; 03/02/2013.
- [31].GOCKENBACH, E., BORSI, H. Condition Monitoring and Diagnosis of Power Transformers, International Conference on Monitoring and Diagnosis, Beijing, China, 2008.
- [32]. SINGH, S. & BANDYOPADHYAY, M.N. Dissolved Gas Analysis Technique for Incipient Fault Diagnosis in Power Transformers: A Bibliographic Survey. IEEE Electrical Insulation Magazine. Vol.26, No6, 2010.
- [33].ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7070: Guia para Amostragem de Gases e óleo em Transformadores e Análise dos Gases Livres e dissolvidos. Rio de Janeiro, 2006.
- [34].IEEE, Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil immersed Transformers. IEEE Standard C57.104- 2008 (Revised by 1991).
- [35].IEEE PC37.91/D05, Guide for Protecting Power Transformers. USA, 2006. ( revision of IEEE SD C37.91-1985)
- [36].IEC 60567:2005 INTERNATIONAL STANDARD. Oil Filled electrical equipment- Sampling of gases and of oil for analysis of free and dissolved gases – Guidance.
- [37].IEC 60599:2007 INTERNATIONAL STANDARD. Mineral oil-impregnated electrical equipment in service- Guide to the Interpretation of dissolved and free gases analysis.
- [38].ARANTES, J.G., Diagnóstico de Falhas de Transformadores de Potência pela análise de gases dissolvidos no óleo isolante através de redes neurais. Dissertação de mestrado, Itajubá, UNIFEI, 2005.

- [39].ARAKELIAN, V.G., Effective Diagnostics for oil-filled Equipment .IEEE Electrical Insulation Magazine- 2002, vol.18, No 6
- [40].PHADUNGTHIN, R. *et al.* Analysis of insulating oil to evaluate the condition of Power Transformer. Electrical Engineering. Electronics Computer telecommunications and Information technology (ECTI-CON, International Conference, 2010, p1-26.
- [41].ASTM 3612-02 STANDARD METHODS INTERNATIONAL. Analysis of gases dissolved in Electrical Insulating oil by gas chromatography, 2009.
- [42].CIGRÉ do Brasil. COMITÊ NACIONAL BRASILEIRO DE PRODUÇÃO E TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA. Relatório técnico D1-01-002/05. Enxofre corrosivo em óleo mineral isolante. Grupo de Trabalho D1-01-Líquidos isolantes, outubro, 2005, 14 p.
- [43]. CIGRÉ do Brasil. COMITÊ NACIONAL BRASILEIRO DE PRODUÇÃO E TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA. Atualização do Relatório técnico D1-01-002/05 Enxofre corrosivo em óleo mineral isolante. Grupo de Trabalho D1-01-Líquidos isolantes, dezembro, 2006, 5p.
- [44].DUVAL, M.; New techniques for Dissolved gas-in-oil Analysis. IEEE Electrical Insulation Magazine. Vol 19 No2, 2003.
- [45].DUVAL, M. Calculation of DGA Limit Values and Sampling Intervals in Transformers in Service. IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol 24, No 5, 2008.
- [46].ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7274. Interpretação de análise de gases de transformadores em serviço. Rio de janeiro. 1981 e Projeto de revisão 2011
- [47].ZHAO, X. LI, Y.; An On-line Monitoring System for gases Dissolved in Transformer oil Using Wireless Data Acquisition. Power and Energy Engineering Conference, APPEEC, 2009. Asia –Pacific – IEEE Explore.
- [48].MACKENZIE, E.A., CROSSEY, J., DEPABLO, A., FERGUSON, W. On-line Monitoring and Diagnostics for Power Transformers-Application to On-Load Tap-Changers. IEEE International Symposium on Electrical Insulation Conference, 2010.
- [49].DUVAL, M. & DUKARM, J.; Improving the Reability of Transformer gas-in-oil Diagnosis. IEEE Electrical Insulation Magazine. Vol.21, No4, 2005.
- [50].IEC 599- Interpretation of the analysis of gases in transformers and other oil-filled electrical Equipment. Norma Técnica: IEC 1978.
- [51].QIPÍNG, YANG, WUDE, XUE. Application of Group Sensor for Transformer on line Monitoring. 2005, IEEE/PES Transmission and distribution Conference & Exhibition: Asia and Pacific Dalian, China. pp. 1-4

- [52].SHOURESHI, R.A, PERMANA, V. Optical Sensor for Monitoring of High Voltage Electric Transformers. Photonic Devices and Algorithms for Computing VII, Proc. Of SPIE vol. 5907, 2004.
- [53].SAHA, T., Review of Modern Diagnostics Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical insulation, Vol. 10, No5, 2003, p 903-917.
- [54].ZAKHARICH, M.P.*et al.*; Analysis of Transformer oil using IR Analyzers. Journal of Applied Spectroscopy, Vol. 68. No 1, 2001
- [55].GEORGIEV, *et al.*; Determination of oxidation products in transformer oils using FT-IR spectroscopy. Journal of Molecular Structure 872 (2008), 18-23.
- [56].SKOOG *et al.*, Princípios de Análise Instrumental. Trad. e Coord. Célio Pasquini, Rowedder, J.J.R. *et al.* 6ªedição. Bookman, 2009
- [57].LI, X.Y. *et al.*; A Raman system for multi-gas-species analysis in power transformer. Applied Physics B Lasers and Optics (2008), 93: 665-669.
- [58].SNOW, T. MCLARNON,M.; The implementation of continuous Online Dissolved Gas Analysis (DGA) monitoring all Transmission and Distribution Substations. Electrical Insulation Conference Record of the 2010 IEEE International Symposium .IEEEExplore, 19/04/2012.
- [59].CHENGRONG, L., ZHIGUO, T., ZHENG, Z. Recent Progress and Future Perspective on Condition Monitoring and Diagnostic Techniques for Power Equipment. China. International Conference on Monitoring Diagnosis, Beijing, China, 2008.
- [60].MALIK, H., JARIAL, R.K., AZEEM, A., YADAV, A.K. Application of Modern Technology for Fault Diagnosis in Power Transformers energy management. International conference on Communication Systems and Network Technologies. IEEE Computer society, 2011.
- [61].OSTERMANN, R. Desenvolvimento de um Sistema de Gerenciamento de Transformadores de potência instalados no Sistema de Transmissão da Companhia Estadual de Energia Elétrica. Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- [62].CHOU, Jack. Hazardous gas monitors: a Practical guide to selection, operation and applications. New York: Mc Graw Hill. Book Company, 2000, 258 p
- [63].ZYLKA, P.; Electrochemical gas sensor can supplement chromatography-based DGA. Electrical Engineering, vol 87:137-142, 2005.
- [64].YANMING, *et al.* The application Analysis of the on line monitoring System of Dissolved Gas in Transformer Oil. 2007, Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Pp.747-750.

- [65].ZYLKA, P. MAZUREK, B; DGA system utilizing semiconductor gas sensors. Optoelectronic and Electronic Sensors III, Proc. SPIE , Vol 3730, pp 93-97.
- [66].CHATTERJEE, A., BHATTACHARJEE, P., ROY, N.K. On line monitoring of Power Transformer by using gas sensors manufactured from Nano-particles. 46th International Universities Power Engineering Conference, 2011.
- [67].SUN, Jong-Ho, *et al.*; Development of Oil Immersed Transformer management Technologies by using Dissolved Gas Analysis. 2006, Properties and Applications of Dielectric materials, 8th International Conference on, pp 683-686
- [68].WANG, Y.; MENG, Z.; SUI, H. Spectrum absorption detecting fault gas dissolved in transformer oil. Advanced Sensor Systems and Application, SPIE, Vol.4930, 2004.
- [69].COLLIN, C. H.; BRAGA, G.L., BONATO, P.S. Introdução a métodos cromatográficos, 7<sup>a</sup> ed., Campinas, S.P, Editora da Unicamp, 1997.
- [70].MCNAIR, H.M., MILLER, J.M., Basic Gas Chromatography, John Wiley & Sons Inc., Estados Unidos, 1998.
- [71].MONTEIRO, A.R.D. Estudo de aspectos estatísticos da espectroscopia na região do Infravermelho próximo. Dissertação de Mestrado, Engenharia química, COPPE, UFRJ, 2011.
- [72].FERREIRA, M.M.C. *et al.* Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. Química Nova, set, vol.22, No.5, pp 724-731, 1999
- [73].BALL, David W. Field Guide to Spectroscopy (Spie Field guides). The International Society of Engineering. USA, 2006.
- [74].ALI, M., EMSLEY, A.M., HERMAN, H. and HEYWOOD, R.J., Spectroscopic Studies of the aging of cellulosic Paper. Polymer, vol.42, pp2893-2900, 2001
- [75].OLIVEIRA, L.F.C., Espectroscopia Molecular. Química Nova na Escola, n.4, maio 2001. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, SBQ. <http://qnint.sbq.org.qni/visualizarconceito.php>. Acesso em junho de 2012.
- [76].GONZAGA, F.B. Desenvolvimento de um Espectrofotômetro de Emissão para a região do Infravermelho próximo. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Unicamp. Campinas, 2006.
- [77].CHAGAS, I.P. Desenvolvimento de um Fotômetro Portátil NIR para determinação do teor de água no álcool combustível e do teor de etanol na gasolina. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Unicamp, 2006.
- [78].FARIA JUNIOR, J.M. Monitoramento in situ e em tempo real de variáveis morfológicas do PVC com o uso de uma sonda NIR. Tese de doutorado em Engenharia Química. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro -UFRJ. Rio

de Janeiro, 2008.

- [79].WOLD, S., TRYGG, J., BERLUNG, A., ANTTI, H., Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 58, 2001 p. 131.
- [80]. BLANCO, M., VILLARROYA, I., Trends in Analytical Chemistry, 21, 4 , 2002, p.240.
- [81].WORKMAN, J. J., MOBVLEY, P. R., KOWALSKI, B. R., BRO, R., Applied Spectroscopy Reviews, 31, 1996 p. 73.
- [82].NORRIS, K. & WILLIAMS, Editors. Near Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. Second ed. American Association of Cereal Chemists, Inc. , Minnesota, USA.2004
- [83].BORIN, A., Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de qualidade de lubrificantes. Dissertação de Mestrado, UNICAMP - Instituto de Química, 2003,
- [84].NEIMANIS *et al.* Determination of Moisture Content in Impregnated paper using Near Infrared Spectroscopy. IEEE Conference Elect. Insul. Dielectr. Phenomena, 1999.
- [85].BAIRD, P. J., HERMAN, H., STEVENS, G.C.; On site Analysis Of Transformer paper Insulation Using Portable Spectroscopy for Chemometric Prediction of Aged Condition. IEEE Transaction Dielectrics and Electrical Insulation. Vol. 15, No 4, 2008
- [86].BENOUNIS, M., AGA-NGNUI, JAFFREZIC, N. DUTASTA, J. P.; NIR and Optical fiber Sensor for gases detection produced by transformation oil degradation. Sensors and actuators A 141 (2008) 76-83.
- [87].RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J.H. *et al.*; Direct optical techniques for the measurement of water content in oil-paper insulation in Power Transformers. Measurement Science and Technology, Vol 22. 2011
- [88].SHENTON, M.J., HEYWOOD, R.J. , STEVENS,G.C., The use of Spectroscopy with Chemometrics to Assess the condition and predict the lifetime of paper and oil used as transformer insulation. Dielectrics Materials, Measurement and Applications, IEEE 2000.
- [89].GODINHO,M.S., OLIVEIRA, A.E., SENA, M.M., Development and validation of a multivariate calibration interfacial tension of transformers insulating oils by near infrared spectroscopy. Journal of Near Infrared Spectroscopy. Vol.19, 243-251, 2011.
- [90].PONTES, M.J.C., ROCHA, A.M.J., PIMENTEL, M.F., PEREIRA, C.F., Determining the quality of insulating oils using near infrared spectroscopy and wavelength selection. Microchemical Journal. vol 01333, 2011.

- [91].BEEBE, K.R, PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. Chemometrics: A Practical Guide. John Wiley & Sons, INC. New York, 1998.
- [92]. WOLD, H. Non Linear estimation by iterative least squares procedures. Research papers in statistics. Wiley, New York, 1966, 271p.
- [93].BRUNS, R.E., FAIGLE, J.F.G. Quimiometria. Química Nova, Vol 8, No2, pp 84-99, 1985
- [94].Programa The Unscrambler Camo, 9.2, 2007.
- [95]. Programa The Unscrambler Camo X 10.2, 2010.
- [96].OOMMEN, T.V. Adjustments to gas in oil Analysis Data due to Gas Distribution Possibilities in Power Transformers IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS-101, No 6, 1982.
- [97].OOMMEN, T.V, On line moisture Sensing in Transformers. Proc. 20th .Eletrical Electronics Insulation Conference, Boston, USA, 1991
- [98]. TENBOHLEN, S. & KOCH, M. Evolution of bubbles in oil paper insulation influenced by material quality and ageing. IEEE Electric Power Application, Vol.5, pp 168-179, 2011.