

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

AVALIAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, CROMATOGRÁFICA E QUIMIOMÉTRICA
DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS ISOLANTES DE TRANSFORMADOR

Nathália Vieira Barbosa

Itajubá

Junho de 2022

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

Nathália Vieira Barbosa

**AVALIAÇÃO ESPECTROSCÓPICA, CROMATOGRÁFICA E QUIMIOMÉTRICA
DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEOS ISOLANTES DE TRANSFORMADOR**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Flávio Soares Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Milady Renata Apolinário da Silva

Itajubá

Junho de 2022

**“Construí amigos, enfrentei derrotas, venci obstáculos, bati na porta da vida e disse-lhe:
Não tenho medo de vivê-la.”**

Augusto Cury

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida iluminando meu caminho e por ter me dado força para chegar até aqui.

Aos meus pais, Maurício e Lurdinha, e irmãos, Paty e Lucas, pelo amor, paciência, torcida e incentivo para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Flávio Soares Silva por aceitar ser meu orientador.

À Profa. Milady Renata Apolinário da Silva, minha coorientadora, por todo apoio, amizade, incentivo e colaboração. Sem você esse trabalho não teria acontecido!

Ao Prof. Rossano Gimenes pelo apoio e colaboração.

À Profa. Mariana Ramos de Almeida (UFMG) pela imensa ajuda e colaboração na análise quimiométrica. Você foi essencial nesse trabalho!

Ao Prof. Estácio Tavares Wanderley Neto por ceder as amostras dos óleos isolantes, permitir a utilização do equipamento gerador de impulsos e do LAT para a realização dos ensaios elétricos e pelas discussões e colaboração.

À Larissa Batista dos Santos, discente da UFMG, pela parceria e imensa ajuda no tratamento quimiométrico dos dados.

Ao Lucas Junji Seguchi, Sérgio Henrique de Souza Carvalho e Felipe Fernandes Pinheiro pela ajuda nos ensaios elétricos no LAT.

Ao Alberto Camilo Alécio, da Unesp de Araraquara, pela recepção na Unesp e pela imensa ajuda na realização das análises de GC-MS.

À Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin da Unesp de Araraquara pela imensa colaboração nas análises de GC-MS, permitindo a utilização do equipamento do seu grupo de pesquisa GEAR.

À Beatriz Costa e Silva do Grupo de Pesquisa GEAR da Unesp de Araraquara pela realização das análises de GC-MS.

Ao Prof. Marco Aurélio de Souza, do Núcleo de Separadores Compactos (NUSEC) da UNIFEI, pela colaboração, permitindo a utilização dos equipamentos para análises físico-químicas.

À Thaís Lamoglia de Carvalho, técnica do NUSEC/UNIFEI, pela ajuda nas análises de viscosidade, densidade e tensão interfacial.

Aos colegas do laboratório do CEQUAM pela amizade, e em especial ao Rafael, pela colaboração no trabalho.

Ao João Pedro, Letícia e LÍlian e aos professores Paulo Clairmont e Clovis Ribeiro da Unesp de Araraquara, pelas discussões e contribuição com meu trabalho quando estive na Unesp.

Ao amigo Guilherme Dias Rodrigues, professor da UFMG, pelo apoio e por intermediar a colaboração com a professora Mariana Ramos de Almeida.

À amiga Verônica Ortiz Alvarenga, professora da UFMG, pelo apoio e ajuda constantes.

Ao amigo Éder do Couto Tavares, professor da UNIFEI, pela ajuda nas discussões do meu trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios de ensino de Química da UNIFEI, em especial, à Werônica, que contribuiu para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Itajubá e ao Programa de Pós-graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, pelo auxílio.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais – IFSULDEMINAS pela licença concedida, contribuindo com a realização deste trabalho.

Gratidão!

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
Cu	Cobre
DBPC	2,6-di-terc-butil- <i>p</i> -cresol
DGA	Dissolved Gas Analysis (em português: Análise de Gases Dissolvidos)
DP	Descarga Parcial
EI	<i>Electronic Interaction</i> (em português: Interação Eletrônica)
2-FAL	2-Furfuraldeído
FTIR-ATR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance</i> (em português: Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier por reflectância total atenuada)
GC-MS	<i>Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry</i> (em português: Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas)
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (em português: Cromatografia líquida de alta performance e alta eficiência)
NBR	Norma Brasileira
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> (em português: Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia)
OI	Óleo Isolante
OMI	Óleo Mineral Isolante
OVI	Óleo Vegetal Isolante
P	Papel Kraft Isolante
PC	<i>Principal Component</i> (em português: Componente Principal)
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> (em português: Análise por Componentes Principais)
PVC	Policloreto de Vinila
SCAN	<i>Scan Mass</i>
t _R	Tempo de retenção

ν	Estiramento
δ	Deformação angular

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Parte interna de um transformador.....	22
Figura 1.2	Esquema geral do processo de degradação do OMI.....	24
Figura 1.3	Ilustração do mecanismo de atuação do antioxidante (XOH) na supressão de radicais livres (R., XO., ROO.) e consequente retardamento do envelhecimento do OMI.....	25
Figura 1.4	Estrutura geral de um triacilglicerol, componente majoritário do OVI, sendo R ₁ , R ₂ , R ₃ = grupo alquil saturado ou insaturado, podendo ser igual ou diferente.....	26
Figura 1.5	Estruturas químicas dos compostos furânicos produtos da degradação do papel isolante.....	29
Figura 1.6	Mecanismo de degradação da glicose a 5-hidroxi metil-2-furfuraldeído.....	29
Figura 1.7	Distribuição do número de artigos científicos sobre óleos isolantes por ano de publicação. Pesquisa realizada em 22/05/2022 na <i>Web of Science</i> , referente ao período de 1980 a maio de 2022, utilizando palavra-chave “ <i>insulating oil</i> ”.....	34
Figura 3.1	Fluxograma da metodologia utilizada para OVI.....	40
Figura 3.2	Fluxograma da metodologia utilizada para OMI.....	40
Figura 3.3	Gerador de impulsos utilizado nos ensaios elétricos.....	41
Figura 3.4	Compartimento de cerâmica com eletrodos para os ensaios elétricos.	42
Figura 4.1	Espectro de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm ⁻¹ do óleo vegetal isolante Envirotemp FR3 novo.....	55
Figura 4.2	Perfil cromatográfico do óleo vegetal isolante Envirotemp FR3 novo obtido por GC-MS.....	56
Figura 4.3	Estruturas químicas dos compostos do óleo vegetal isolante Envirotemp FR3 novo identificados por GC-MS.....	57
Figura 4.4	a) Espectro de massas do composto E,Z-dec-2,4-dienal (t _R =13,60 min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado....	59
Figura 4.5	a) Espectro de massas do composto E,E-dec-2,4-dienal (t _R =14,00 min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado....	59
Figura 4.6	a) Espectro de massas do composto 2,6-di-terc-butil- <i>p</i> -cresol (DBPC) (t _R =17,16 min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.....	60
Figura 4.7	a) Espectro de massas do composto Z-ácido erúico (t _R =20,85 min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.....	60

Figura 4.8	a) Espectro de massas do composto ácido palmítico ($t_R=23,14$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.....	61
Figura 4.9	a) Espectro de massas do composto Z-ácido oleico ($t_R=23,30$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.....	61
Figura 4.10	a) Espectro de massas do composto Z,Z-ácido linoleico ($t_R=25,20$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado....	62
Figura 4.11	a) Espectro de massas do composto tocoferol ($t_R=34,03$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.....	62
Figura 4.12	a) Espectro de massas do composto estigmasterol ($t_R=36,13$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.....	63
Figura 4.13	a) Espectro de massas do composto sitosterol ($t_R=36,75$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.....	63
Figura 4.14	Produtos da termo-oxidação do ácido linoleico (18:2).....	64
Figura 4.15	Fotos do OVI novo e das amostras de OVI submetidas ao envelhecimento elétrico pela aplicação de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 descargas elétricas de 90 kV.....	65
Figura 4.16	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI submetidas ao envelhecimento elétrico com diferentes números de descargas elétricas (de 10 a 1000).....	66
Figura 4.17	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI submetidas ao envelhecimento elétrico com 500 e 1000 descargas na ausência e presença de papel isolante e cobre.....	67
Figura 4.18	Cromatogramas obtidos por GC-MS do OVI novo e das amostras dos sistemas OVI + 500, OVI + 500 + P + Cu, OVI + 1000 e OVI + 1000 + P + Cu.....	68
Figura 4.19	Fotos dos sistemas OVI puro e OVI + 1000 após 96 horas do envelhecimento térmico acelerado a 130°C.....	73
Figura 4.20	Fotos dos sistemas OVI puro e OVI + 1000 após 480 horas do envelhecimento térmico acelerado a 130°C.....	73
Figura 4.21	Foto das amostras controle (sem aquecimento) dos sistemas OVI puro e OVI + 1000 após 1080 horas sob o abrigo da luz e em temperatura ambiente.....	74
Figura 4.22	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e do sistema OVI após 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	76

Figura 4.23	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI submetidas a 1000 descargas elétricas após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	76
Figura 4.24	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI em contato com papel isolante após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	77
Figura 4.25	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI em contato com cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	77
Figura 4.26	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI em contato com papel e cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	78
Figura 4.27	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI submetidas a 1000 descargas elétricas e contato com papel isolante e cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 00horas de aquecimento a 130 °C.....	78
Figura 4.28	Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do OVI puro após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.....	81
Figura 4.29	Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + 1000 após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.....	81
Figura 4.30	Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + P após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.....	82
Figura 4.31	Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + Cu após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.....	82
Figura 4.32	Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + P + Cu após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.....	83
Figura 4.33	Gráfico de escores do modelo da PCA construído com os dados de FTIR: a) PC2 vs. PC1 e b) região central do gráfico da PC2 vs. PC1 ampliada, sendo OVI puro (\blacktriangledown), OVI + P (*), OVI + Cu (\blacksquare), OVI + P + Cu (+), OVI + DE (\blacklozenge), OVI + T (\blacktriangle), OVI + P + T (\blackstar), OVI + Cu + T (\bullet), OVI + P + Cu + T (\blacktriangledown), OVI + DE + T (*), OVI + P + Cu + DE (\blacksquare) e OVI + P + Cu + DE + T (+).....	95
Figura 4.34	Gráfico de <i>loadings</i> de PC1 vs. número de onda do modelo de PCA dos dados de FTIR.....	96
Figura 4.35	Gráfico de escores do modelo da PCA dos dados da análise cromatográfica: PC2 versus PC1, sendo OVI puro (\blacktriangledown), OVI + P (*), OVI + Cu (\blacksquare), OVI + P + Cu (+), OVI + DE (\blacklozenge), OVI + T (\blacktriangle), OVI + P + T (\blackstar), OVI + Cu + T (\bullet), OVI + P + Cu + T (\blacktriangledown), OVI + DE + T (*) e OVI + P + Cu + DE (\blacksquare).....	98
Figura 4.36	Gráfico de <i>loadings</i> da PC1 versus compostos do modelo da PCA dos dados da análise cromatográfica.....	99
Figura 4.37	Gráfico de <i>loadings</i> da PC2 versus compostos do modelo da PCA dos dados da análise cromatográfica.....	100

- Figura 4.38** Carta de controle multivariada com amostras do conjunto controle e conjunto teste: **a)** carta Q com todas as amostras e **b)** ampliação da carta Q com os respectivos níveis de confiança estabelecidos de 95 % (---) e 99 % (---), sendo OVI puro (▼), OVI + P (*), OVI + Cu (■), OVI + P + Cu (+), OVI + DE (◆), OVI + T (▲), OVI + P + T (★), OVI + Cu + T (●), OVI + P + Cu + T (▼), OVI + DE + T (*), OVI + P + Cu + DE (■) e OVI + P + Cu + DE + T (+)..... 104
- Figura 4.39** Gráfico da carta T^2 de *Hotelling*, sendo OVI puro (▼), OVI + P (*), OVI + Cu (■), OVI + P + Cu (+), OVI + DE (◆), OVI + T (▲), OVI + P + T (★), OVI + Cu + T (●), OVI + P + Cu + T (▼), OVI + DE + T (*), OVI + P + Cu + DE (■) e OVI + P + Cu + DE + T (+)..... 105
- Figura 4.40** **a)** Gráfico de *loadings* de PC1 versus número de onda do modelo de PCA para as amostras controle, **b)** gráfico de *loadings* de PC2 versus número de onda do modelo de PCA para as amostras controle e **c)** gráfico de Q residual versus número de onda..... 107
- Figura 4.41** Espectro de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do óleo mineral isolante naftênico novo..... 109
- Figura 4.42** Perfil cromatográfico do óleo mineral isolante naftênico novo obtido por GC-MS..... 110
- Figura 4.43** Estrutura química dos compostos constituintes do OMI naftênico novo identificados nos cromatogramas de GC-MS..... 111
- Figura 4.44** **a)** Subtração do espectro de massas do composto 1,1,4a,5,6-pentametildecahidronaftaleno ($t_R=15,27$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OMI novo com a biblioteca NIST e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado..... 111
- Figura 4.45** **a)** Subtração do espectro de massas do composto 2,6,10-trimetiltetradecano ($t_R=19,34$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OMI novo com a biblioteca NIST e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado..... 112
- Figura 4.46** **a)** Subtração do espectro de massas do antioxidante 2,6-di-terc-butil-p-cresol (DBPC), ($t_R=16,62$ min), identificado no cromatograma de GC-MS do OMI novo com a biblioteca NIST e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado..... 112
- Figura 4.47** Fotos das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico. 114
- Figura 4.48** Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico com diferentes números de descargas elétricas (de 10 a 1000)..... 116
- Figura 4.49** Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OMI novo e das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico com 500 e 1000 descargas na ausência e presença de papel e cobre..... 116
- Figura 4.50** Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico com 1000 descargas elétricas na ausência e presença de papel e cobre..... 118

Figura 4.51	a) Expansão da região entre 15,0 e 20,0 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OMI novo e das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico com 1000 descargas elétricas na ausência e presença de papel Kraft e placas de cobre e b) expansão da região entre 16,5 e 16,75 minutos desses cromatogramas.....	118
Figura 4.52	Fotos dos sistemas OMI puro e OMI + 1000 submetidos ao envelhecimento térmico acelerado a 130 °C por diferentes horas.....	120
Figura 4.53	Fotos das amostras controle (sem aquecimento) dos sistemas OMI puro e OMI + 1000 após 1080 horas.....	121
Figura 4.54	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm ⁻¹ das amostras de OMI novo e de OMI puro após 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	121
Figura 4.55	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm ⁻¹ do OMI novo e das amostras de OMI submetidas a 1000 descargas elétricas após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	122
Figura 4.56	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm ⁻¹ das amostras de OMI em contato com papel isolante após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	122
Figura 4.57	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm ⁻¹ das amostras de OMI novo e de OMI em contato com cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	123
Figura 4.58	Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm ⁻¹ das amostras de OMI novo e de OMI em contato com papel e cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	123
Figura 4.59	Cromatogramas de GC-MS do OMI puro após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130°C.....	126
Figura 4.60	Rota sugerida para a oxidação do OMI a partir dos compostos identificados em 21,78 minutos nas amostras ao longo do envelhecimento térmico acelerado a 130 °C.....	128
Figura 4.61	Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e do sistema OMI + 1000 após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	129
Figura 4.62	Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e do sistema OMI + P após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	130
Figura 4.63	Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e do sistema OMI + Cu após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	132
Figura 4.64	Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e do sistema OMI + P + Cu após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.....	135
Figura 4.65	Gráfico da razão A/A ₀ (%) do pico do antioxidante DBPC em função do tempo de aquecimento a 130 °C do OMI nos diferentes sistemas estudados.....	137
Figura 4.66	Foto das amostras de: a) OVI e b) OMI, submetidas a 1000 descargas elétricas.....	140

Figura 4.67	Foto das amostras de: a) OVI e b) OMI, submetidas a 1000 descargas elétricas com posterior aquecimento a 130 °C por 480 horas.....	141
Figura 4.68	Cromatogramas obtidos por GC-MS das amostras de: a) OVI submetido a 1000 descargas elétricas antes e após aquecimento a 130 °C por até 240 horas e b) OMI submetido a 1000 descargas elétricas antes e após aquecimento a 130 °C por até 1080 horas.....	142
Figura A.1	a) Expansão da região entre 13,2 e 14,3 minutos dos cromatogramas obtidos por GC-MS do OVI novo e dos sistemas OVI + 500, OVI + 500 + P + Cu, OVI + 1000 e OVI + 1000 + P + Cu; b) expansão da região entre 22,8 e 23,5 minutos desses cromatogramas, c) expansão da região entre 25,0 e 27,5 minutos desses cromatogramas e d) expansão da região entre 33,5 e 34,5 minutos desses cromatogramas...	164
Figura A.2	a) Expansão da região entre 3,0 e 7,0 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do OVI puro após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 13,0 e 15,5 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 22,6 e 23,6 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 24,5 e 26,0 minutos desses cromatogramas e e) expansão da região entre 32,0 e 37,5 minutos desses cromatogramas.....	165
Figura A.3	a) Expansão da região entre 3,0 e 8,0 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + 1000 após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 12,0 e 15,5 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 20,7 e 23,7 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 24,6 e 26,2 minutos desses cromatogramas e e) expansão da região entre 30,5 e 36,5 minutos desses cromatogramas.....	166
Figura A.4	a) Expansão da região entre 3,0 e 6,0 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + P após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 13,0 e 14,5 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 22,8 e 24,7 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 25,0 e 26,0 minutos desses cromatogramas e e) expansão da região entre 33,0 e 36,5 minutos desses cromatogramas.....	167
Figura A.5	a) Expansão da região entre 13,3 e 14,1 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + Cu após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 23,0 e 24,0 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 24,3 e 27,0 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 31,5 e 35,0 minutos desses cromatogramas.....	168
Figura A.6	a) Expansão da região entre 13,4 e 14,1 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + P + Cu após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 23,1 e 24,6 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 25,0 e 26,0 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 32,5 e 36,5 minutos desses cromatogramas.....	169

- Figura A.7** Gráfico de autovalores que define o número ideal de componentes principais para o modelo de PCA de acordo com a variância dos dados..... 170
- Figura A.8** Gráfico de *loadings* da PC2 vs. número de onda do modelo de PCA dos dados de FTIR..... 170

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Relação entre os tempos de aquecimento a 130 °C dos óleos, em horas, estudados no ensaio do envelhecimento térmico acelerado dos OVI e OMI, e o tempo equivalente, em anos, desses óleos dentro do transformador em operação.....	45
Tabela 3.2	Composição das amostras do conjunto controle e conjunto teste em relação aos processos de envelhecimento aos quais foram submetidas...	50
Tabela 4.1	Compostos identificados nos sistemas, por GC-MS, após estudo do envelhecimento elétrico acelerado do OVI.....	69
Tabela 4.2	Compostos identificados, por GC-MS, nos sistemas após 48 horas de aquecimento a 130 °C.....	83
Tabela 4.3	Compostos identificados, por GC-MS, nos sistemas após 120 horas de aquecimento a 130 °C.....	87
Tabela 4.4	Compostos identificados, por GC-MS, nos sistemas após 180 horas de aquecimento a 130 °C.....	88
Tabela 4.5	Compostos identificados, por GC-MS, nos sistemas após 240 horas de aquecimento a 130 °C.....	90
Tabela 4.6	Valores de viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez e densidade do OVI novo e das amostras degradadas.....	93
Tabela 4.7	Dados dos picos identificados no cromatograma de GC-MS do OMI naftênico novo.....	110
Tabela 4.8	Valores de viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez e densidade do OMI novo e das amostras degradadas.....	139
Tabela A.1	Ensaio físico-químico de caracterização do óleo vegetal isolante Envirotemp FR3 novo.....	172
Tabela A.2	Ensaio físico-químico de caracterização do óleo mineral isolante naftênico novo.....	173

RESUMO

Preocupação com questões ambientais, necessidade de instalações empregando fluidos dielétricos de segurança e busca por novas metodologias de manutenção de fluidos de máquinas elétricas de potência empregando tecnologia ambientalmente amigável estão cada vez mais pronunciadas. Embora as características e as variações das propriedades físico-químicas e elétricas dos óleos isolantes sejam bem consolidadas, menos atenção tem sido dada ao nível molecular para entender a natureza dos processos de envelhecimento térmico e elétrico desses fluidos. Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método rápido, simples e ambientalmente seguro para avaliar e monitorar a qualidade do óleo vegetal isolante (OVI) por meio das cartas de controle multivariadas e espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), além de avaliar a evolução de compostos químicos formados durante a degradação do OVI submetido a estresses elétrico e térmico, comparando com o óleo mineral isolante (OMI). Visando simular o ambiente interno de um transformador antes e após a energização, amostras de OVI e OMI foram mantidas em contato com papel e cobre e submetidas a processos de envelhecimentos elétrico e térmico acelerados, nos quais as amostras foram submetidas a descargas disruptivas (de 10 a 1000 descargas) e aquecimento a 130 °C por até 1080 horas, respectivamente. Posteriormente, a composição dos fluidos antes e após tratamentos elétrico e térmico, foi estudada por meio das técnicas de cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e espectroscopia FTIR e avaliação do número de acidez total, viscosidade e densidade das amostras. Os resultados obtidos demonstraram que a carta de controle desenvolvida foi capaz de identificar amostras de OVI em níveis de oxidação fora dos padrões de qualidade aceitáveis para fluidos vegetais isolantes em transformadores; e que novos compostos foram formados, devido ao processo de degradação dos óleos mineral e vegetal, sob as condições estudadas. Descargas parciais contribuem para a degradação dos óleos, sendo que esse efeito foi mais pronunciado no OVI; e o fator que mais influencia a degradação desses fluidos é o aquecimento. Papel isolante atua de forma a retardar o envelhecimento dos óleos mineral e vegetal, enquanto o cobre apresentou ação como catalisador da oxidação dos fluidos. A degradação do antioxidante 2,6-di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC) do OMI é dependente do aquecimento, enquanto os antioxidantes tocoferol, estigmasterol e sitosterol do OVI degradaram até mesmo nos sistemas que não foram submetidos ao aquecimento. Os valores de viscosidade e acidez dos óleos aumentaram, demonstrando a degradação nas condições estudadas, sendo que esse efeito foi mais pronunciado no OVI. Dessa forma, a potencialidade da espectroscopia FTIR em conjunto com a estratégia das cartas de controle como ferramenta rápida e simples para monitoramento da qualidade de fluidos isolantes, permitindo guiar o plano de manutenção de transformadores, foi demonstrada. Os resultados contribuem para estudos realizados sobre fluidos isolantes e para as companhias envolvidas na geração de energia, visto que com os resultados obtidos poderá prever o tempo de envelhecimento dos óleos, assim como fazer propostas para aumentar a vida útil dos mesmos e para promover de forma segura a substituição do fluido isolante do tipo mineral dos transformadores pelos óleos vegetais, por serem ambientalmente mais viáveis e possuírem propriedades dielétricas equivalentes aos OMIs.

Palavras-chave: descargas parciais; degradação; PCA; carta Q; carta T² de *Hotelling*.

ABSTRACT

Concern about environmental issues, the need for installations employing safety dielectric fluids, and the search for new methodologies for fluid maintenance of electric power machines using environmentally friendly technology are increasingly pronounced. Although the characteristics and variations of the physicochemical and electrical properties of insulating oils are well established, less attention has been paid to the molecular level to understand the nature of the thermal and electrical aging processes of these fluids. Thus, the objective of this work was to develop a fast, simple, and environmentally safe method to evaluate and monitor the quality of vegetable insulating oil (IVO) through multivariate control charts and Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy, in addition to evaluating the evolution of chemical compounds formed during the degradation of IVO subjected to electrical and thermal stresses, comparing with insulating mineral oil (IMO). In order to simulate the internal environment of a transformer before and after energization, samples of IVO and IMO were kept in contact with paper and copper and subjected to accelerated electrical and thermal aging processes, in which the samples were subjected to disruptive discharges (from 10 at 1000 discharges) and heating to 130 °C for up to 1080 hours, respectively. Subsequently, the composition of the fluids before and after electrical and thermal treatments was studied through the techniques of gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) and FTIR spectroscopy and the evaluation of acidity, viscosity, and density of the samples. The results obtained showed that the developed control chart was able to identify IVO samples at oxidation levels outside the acceptable quality standards for plant insulating fluids in transformers; and those new compounds were formed, due to the degradation process of mineral and vegetable oils, under the conditions studied. Partial discharges contribute to the degradation of oils, and this effect was more pronounced in the IVO and the factor that most influences the degradation of these fluids is heating. The insulating paper acts to delay the aging of mineral and vegetable oils, while copper acts as a catalyst for fluid oxidation. The degradation of the antioxidant 2,6-di-tert-butyl-p-cresol (DBPC) from IMO is heating dependent, while the antioxidants tocopherol, stigmasterol, and sitosterol from IVO degraded even in systems that were not subjected to heating. The viscosity and acidity values of the oils increased, demonstrating the degradation under the conditions studied, and this effect was more pronounced in the IVO. In this way, the potential of FTIR spectroscopy, together with the strategy of control charts as a quick and simple tool for monitoring the quality of insulating fluids, allowing to guide the transformer maintenance plan, was demonstrated. The results contribute to studies carried out on insulating fluids and to companies involved in energy generation since with the results obtained, it will be possible to predict the aging time of oils, as well as make proposals to increase their useful life and to promote in a secure the replacement of mineral-type insulating fluid in transformers with vegetable oils, as they are more environmentally viable and have dielectric properties equivalent to IMOs.

Keywords: partial discharges; degradation; PCA; Q chart; Hotelling's T^2 chart.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 Transformadores Elétricos.....	21
1.2 Sistema de Isolamento Papel-Óleo.....	22
1.2.1 Isolamento Líquido.....	22
1.2.1.1 Óleo Mineral Isolante (OMI).....	23
1.2.1.2 Óleo Vegetal Isolante (OVI).....	25
1.2.2 Isolamento Sólido	28
1.2.2.1 Papel Kraft Isolante.....	28
1.3 Descargas Parciais em Transformadores.....	30
1.4 Manutenção de Transformadores.....	32
1.5 Justificativa da Tese.....	33
2 OBJETIVOS.....	37
2.1 Objetivo Geral.....	37
2.2 Objetivos Específicos.....	37
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	39
3.1 Material.....	39
3.2 Amostras.....	39
3.3 Caracterização dos Fluidos Isolantes.....	41
3.4 Ensaios de Envelhecimento Elétrico Acelerado.....	41
3.5 Ensaios de Envelhecimento Térmico Acelerado.....	44
3.6 Análises por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho.....	46
3.7 Análises por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas....	47
3.7.1 Otimização da Metodologia Cromatográfica.....	47
3.7.2 Análises Cromatográficas.....	47
3.8 Análises Físico-Químicas dos Fluidos Isolantes.....	48
3.9 Estudo Quimiométrico do OVI.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 Resultados das Análises do Óleo Vegetal Isolante.....	54
4.1.1 Caracterização do OVI Novo.....	54
4.1.2 Resultados do Estudo do Envelhecimento Elétrico Acelerado do OVI.....	64

4.1.2.1 Estudo do Envelhecimento Elétrico Acelerado do OVI por FTIR e GC-MS.....	65
4.1.3 Resultados do Estudo do Envelhecimento Térmico Acelerado do OVI.....	73
4.1.3.1 Estudo do Envelhecimento Térmico Acelerado do OVI por FTIR-ATR....	75
4.1.3.2 Estudo do Envelhecimento Térmico Acelerado do OVI por GC-MS.....	80
4.1.4 Análises Físico-Químicas do OVI.....	92
4.1.5 Aplicação da Quimiometria.....	95
4.1.5.1 Análise exploratória dos dados.....	95
4.1.5.2 Seleção do conjunto controle e conjunto teste para as cartas de controle..	101
4.1.5.3 Construção das cartas Q residual e T ² de <i>Hotelling</i>	103
4.2 Resultados das Análises do Óleo Mineral Isolante.....	108
4.2.1 Caracterização do OMI Novo.....	108
4.2.2 Resultados do Estudo do Envelhecimento Elétrico do OMI.....	113
4.2.2.1 Estudo do Envelhecimento Elétrico do OMI por FTIR e GC-MS.....	114
4.2.3 Resultados do Estudo do Envelhecimento Térmico do OMI.....	120
4.2.3.1 Estudo do Envelhecimento Térmico do OMI por FTIR.....	121
4.2.3.2 Estudo do Envelhecimento Térmico do OMI por GC-MS.....	126
4.2.3.2.1 Sistema OMI.....	126
4.2.3.2.2 Sistema OMI + 1000.....	128
4.2.3.2.3 Sistema OMI + P.....	130
4.2.3.2.4 Sistema OMI + Cu.....	132
4.2.3.2.5 Sistema OMI + P + Cu.....	134
4.2.3.3 Estudo da Relação entre degradação do OMI e o Antioxidante DBPC.....	136
4.2.4 Análises Físico-Químicas do OMI.....	138
4.3 Comparação entre os Resultados Obtidos para OVI e OMI.....	140
5 CONCLUSÕES.....	145
REFERÊNCIAS.....	148
APÊNDICES.....	164
Apêndice A – Resultados Complementares.....	164
ANEXOS.....	172

1 INTRODUÇÃO

1.1 Transformadores Elétricos

A utilização da energia elétrica em regiões distantes do local de produção só é possível pelo uso dos transformadores de potência, que são um dos principais instrumentos do sistema elétrico, uma vez que participam desde a geração até a distribuição de energia (GHONEIM; TAHA, 2016).

A história dos transformadores iniciou-se em 1885 com a construção de um transformador nos Estados Unidos, com projeto a seco utilizando ar como dielétrico. Em 1882, a ideia de que transformadores usando óleo mineral como dielétrico pudessem ser menores e mais eficientes foi patenteada, pelo professor Elihu Thompson, porém, somente uma década depois sua ideia foi colocada em prática. Em 1892, a General Electric produziu a primeira aplicação reconhecida de óleo mineral em um transformador (INSU-, 2002).

Dessa forma, a indústria focou sua atenção em determinar as propriedades ideais para o óleo mineral ser aplicado como dielétrico e, também, em desenvolver processos para a produção de um óleo mineral isolante (OMI) de melhor qualidade. As principais propriedades de desempenho foram identificadas e por volta de 1899 pelo menos uma refinaria começou a produzir óleo mineral especialmente desenvolvido para transformadores (INSU-, 2002).

Na mesma época de realização dos primeiros testes com óleo mineral, experimentos utilizando óleos vegetais como dielétrico também foram conduzidos. Porém, os óleos vegetais demonstraram ser menos atrativos que o mineral devido à sua baixa estabilidade à oxidação e aos altos valores de ponto de fluidez, permissividade e viscosidade (INSU-, 2002).

A parte principal de um transformador é o seu sistema de isolamento-refrigeração, constituído, basicamente, por um fluido isolante, comumente OMI, que age como isolante elétrico e um meio de transferência de calor e uma isolação sólida, a base de papel Kraft, que separa o óleo do núcleo do transformador (BATISTA *et al.*, 2008; KAPLAN; RASCO; LU, 2010; MEHMOOD *et al.*, 2020).

A parte interna de um transformador, sendo mostrado em detalhe o isolamento sólido, está apresentado na Figura 1.1 (FILTROIL-MANUTENÇÃO EM SUBESTAÇÕES, [S.d.]).

Ao longo do tempo de uso, o óleo sofrerá degradação lenta pela exposição ao calor, oxigênio, umidade, descargas elétricas provenientes de instabilidade elétrica e pelo contato com metais constituintes do transformador, como o cobre (BEHJAT; VAHEDI, 2013; CHANDRASEKAR; MONTANARI, 2014; CONG; ZHANG; LI, 2018; HAO *et al.*, 2018; POLANSKÝ *et al.*, 2020; WILHELM *et al.*, 2015). O monitoramento da qualidade dos fluidos

isolantes é importante, não somente em função do desempenho dos transformadores elétricos, mas devido ao impacto econômico causado pelo mau funcionamento do transformador. O funcionamento perfeito desses equipamentos é fundamental para o fornecimento de energia elétrica com qualidade (ALMEIDA, L. S.; MUNIZ, 2021; GHONEIM; TAHA, 2016; KAPLAN; RASCO; LU, 2010; SYLVESTRE N'CHO *et al.*, 2016).

Figura 1.1 – Parte interna de um transformador.



Fonte: (FILTROIL-MANUTENÇÃO EM SUBESTAÇÕES, [S.d.]).

1.2 Sistema de Isolamento Papel-Óleo

1.2.1 Isolamento Líquido

A função do fluido isolante em um transformador é garantir isolamento elétrico entre suas partes energizadas e permitir a refrigeração interna destas partes por meio da transferência de calor, substituindo ainda o possível ar existente entre as partes proporcionando alta rigidez dielétrica e baixa condutividade entre si (DOMBEK; GIELNIAK, 2018; LINGVAY; STANOI; *et al.*, 2018; OOMMEN; PREVOST, 2006; PREVOST; OOMMEN, 2006).

1.2.1.1 Óleo Mineral Isolante (OMI)

O OMI, obtido a partir da destilação do petróleo natural a uma temperatura entre 300 e 400 °C, é formado basicamente por hidrocarbonetos saturados: os parafínicos e os naftênicos. Os hidrocarbonetos parafínicos são saturados e podem ser de cadeia aberta, linear ou ramificada, enquanto os naftênicos são de cadeia fechada contendo de um a seis anéis, podendo ser ramificada ou não a cadeia carbônica (MOHAN RAO *et al.*, 2019).

As propriedades do óleo mineral podem ser modificadas ao longo do tempo de uso pela exposição ao calor, oxigênio, umidade, descargas elétricas provenientes de instabilidade elétrica e pelo contato com metais, como por exemplo, o cobre (BRUZZONITI *et al.*, 2012; RANGA; KUMAR; CHANDEL, 2020; TOYAMA *et al.*, 2011), constituinte do transformador. Esses fatores levam a degradação do OMI, sendo que o principal mecanismo de envelhecimento do óleo é a oxidação.

Mesmo sob condições ideais de serviço em um transformador, o óleo sofrerá degradação lenta. O óleo mineral quando sujeito a estresse térmico e elétrico em uma atmosfera oxidante, perde gradualmente sua estabilidade à oxidação e inicia-se sua decomposição, formando ácidos e compostos polares. Tanto o cobre dos enrolamentos quanto o isolamento sólido são atacados por compostos formados no processo de degradação do óleo que resulta na redução das propriedades do papel e, conseqüentemente, do óleo (CONG; ZHANG; LI, 2018; MIRANDA; CASTRO, 2005; MIRANDA; CASTRO; LIMA, 2012; TALHI; FOFANA; FLAZI, 2016).

O processo de envelhecimento do óleo mineral, de forma geral, inicia-se com a formação de radicais livres (hidrocarbonetos que perderam átomo de hidrogênio pela ação catalisadora de metais, especialmente o cobre). A partir desses radicais livres são formados os hidroperóxidos, que são produtos instáveis. Em seguida, são formados compostos quimicamente ativos como álcoois, cetonas, ácidos e aldeídos, dependendo da espécie de origem (ROUSE, 1998; ZIRBES; ROLIM; ZÜRN, 2005).

Um esquema geral das reações do processo de degradação do OMI é apresentado na Figura 1.2. A maioria dos produtos de oxidação tem um efeito negativo e deletério no óleo isolante e no isolamento sólido (GEORGIEV; KARAMANCHEVA; TOPALOVA, 2008).

Figura 1.2 - Esquema geral do processo de degradação do OMI.

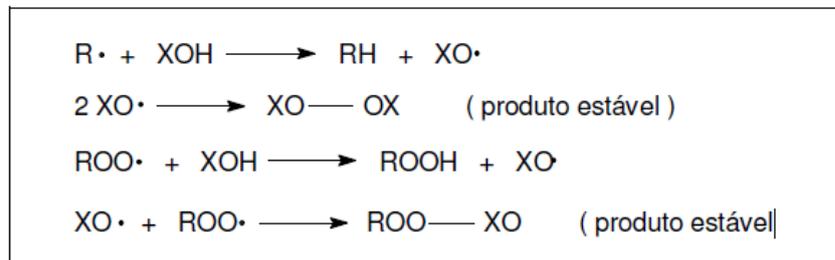
Formação de radical livre e radical peróxido	$\text{R-H} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{R}^*$ $\text{R}^* + \text{O}_2 \longrightarrow \text{R-O-O}^*$
Formação de hidroperóxidos	$\text{R-O-O}^* + \text{R}'-\text{H} \longrightarrow \text{R-O-O-H} + \text{R}'^*$
Oxidação do hidroperóxido primário a aldeído e ácido	$\text{R-CH}_2\text{-O-O-H} \begin{cases} \nearrow \text{R-C(=O)-H} + \text{H}_2\text{O} \\ \searrow \text{R-C(=O)-OH} + \text{H}_2 \end{cases}$
Oxidação do hidroperóxido secundário a cetona e ácido	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{cases} \nearrow \text{R-C(=O)-R} + \text{H}_2\text{O} \\ \searrow \text{R-C(=O)-OH} + \text{R-H} \end{cases}$
Oxidação do hidroperóxido terciário a álcool e cetona	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array} \begin{cases} \nearrow \text{R-C(OH)(R)-R} + \text{O}^* \\ \searrow \text{R-C(=O)-R} + \text{R-OH} \end{cases}$

Fonte: Dados dispostos pela autora.

A fim de estender a vida útil dos óleos minerais, inibidores de oxidação podem ser adicionados aos mesmos, sendo o DBPC (2,6-di-terc-butil-*p*-cresol) o aditivo mais utilizado.

Este inibidor fenólico atua na etapa de formação de radicais livres e peróxidos, retardando a oxidação, não a impedindo. Este produto reage preferencialmente com os radicais livres e peróxidos, formando produtos mais estáveis e interrompendo a reação em cadeia (TOYAMA *et al.*, 2011), conforme apresentado na Figura 1.3.

Figura 1.3 - Ilustração da reação de atuação do antioxidante (XOH) na supressão de radicais livres (R., XO., ROO.) e consequente retardamento do envelhecimento do OMI.



Fonte: (TULIO, 2008).

Durante a operação do equipamento, o OMI envelhece e mudanças consideráveis ocorrem nas suas propriedades físicas, químicas e elétricas. Como consequências, ocorrem deterioração das propriedades isolantes do óleo, aceleração do processo de degradação da celulose e formação de borra (material que se deposita na parte ativa dos transformadores, dificultando a transferência de calor) (PORTELLA, 2010; WADA *et al.*, 2013c).

Apesar do OMI atender a todos os requisitos para ser utilizado como fluido isolante por tanto tempo no sistema elétrico, a partir do final do século XX, a preocupação e conscientização ambiental cresceu em todos os setores tecnológicos, inclusive no setor elétrico. Assim, os produtos derivados de petróleo (produto não renovável) começaram a ser substituídos por aqueles que possuem sua matéria prima renovável, que não causam ou que causam menos danos ao meio ambiente (BEROUAL *et al.*, 2017, 2018; RAJ *et al.*, 2020; REFFAS; MOULAI; BEROUAL, 2018; ROUABEH *et al.*, 2019; WADA *et al.*, 2013b). Atualmente, os óleos isolantes vegetais estão sendo implantados nos transformadores elétricos e continuam sendo estudados (RAO; SOOD; JARIAL, 2016a, b).

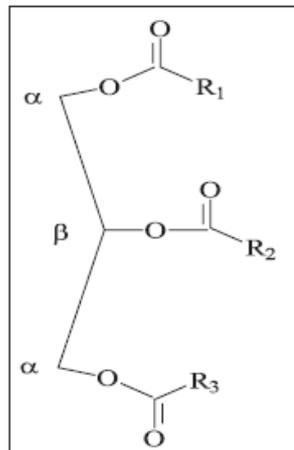
1.2.1.2 Óleo Vegetal Isolante (OVI)

A partir da década de 1990, uma nova classe de fluidos isolantes obtidos de oleaginosas foi desenvolvida para uso em transformadores, como uma alternativa às desvantagens dos óleos minerais, devido principalmente às suas características biodegradável e renovável (DEVI; RAVINDRAN; KUMAR, 2016; LYUTIKOVA *et al.*, 2022; MARIPRASATH; KIRUBAKARAN, 2015; MEHTA *et al.*, 2016a, b; SPOHNER, 2017; TOKUNAGA *et al.*, 2019). Além disso, são considerados fluidos de segurança por terem ponto de combustão superior a 300 °C, o que reduz o risco de incêndio em transformadores (CHRONIS; KALOGEROPOULOU; PSOMOPOULOS, 2020; FOX; STACHOWIAK, 2007; MOHAN

RAO *et al.*, 2019; RAFIQ, M. *et al.*, 2015; RAFIQ, MUHAMMAD *et al.*, 2020; SHEN *et al.*, 2021; WILHELM *et al.*, 2011).

Os óleos vegetais são substâncias imiscíveis em água, formadas predominantemente por triacilgliceróis. O triacilglicerol é um éster (Figura 1.4), oriundo da reação de condensação entre as três hidroxilas do glicerol com ácidos graxos. Trata-se de uma molécula com uma fração polar (éster) e outra apolar (cadeia hidrocarbônica ou unidades acila) (FOX; STACHOWIAK, 2007; SAJJADI; RAMAN; ARANDIYAN, 2016; SHEN *et al.*, 2021), ou seja, a composição química do OVI é diferente da composição química do OMI.

Figura 1.4 - Estrutura geral de um triacilglicerol, componente majoritário do OVI, sendo R_1 , R_2 , R_3 = grupo alquil saturado ou insaturado, podendo ser igual ou diferente.



Fonte: Própria autora (Chemdraw).

Com relação ao percentual de cada unidade acila, existe uma composição típica para cada tipo de óleo, sendo que o óleo de soja é caracterizado pela presença das unidades provenientes dos ácidos linoleico (64,0%), oleico (20,0%), palmítico (11,0%), linolênico (3,0%) e esteárico (2,0%). A presença do elevado teor de compostos insaturados, com destaque à presença de cerca de 3 % da unidade derivada do ácido linolênico, torna este óleo bastante susceptível à oxidação (ALSBERG; TAYLOR, 1928; ROZGA *et al.*, 2020).

Os óleos vegetais são obtidos a partir de grãos/sementes, por processos de descortificação, descascamento, trituração, laminação, cozimento, prensagem mecânica ou extração por solvente. Ao final deste processo, tem-se o óleo bruto. Este óleo passa então pelos processos de degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização, obtendo-se o óleo refinado (ALSBERG; TAYLOR, 1928; DAS; SHILL; CHATTERJEE, 2020).

Para fins de utilização como dielétrico, o óleo vegetal é adequado às características necessárias para sua utilização por meio de processos específicos e recebe aditivos antioxidantes e depressores de ponto de fluidez, por exemplo, para melhoria de desempenho (AB GHANI *et al.*, 2018; BANDARA *et al.*, 2016; FOX; STACHOWIAK, 2007; GHANI; MUHAMAD; *et al.*, 2017; GHANI; NOORDEN; *et al.*, 2017; MASRA *et al.*, 2022; NEGRI *et al.*, 2021; RAFIQ, MUHAMMAD; LV; LI, 2016). O óleo vegetal possui antioxidantes naturais, como o tocoferol.

Por ser biodegradável, o OVI é facilmente degradado pelos micro-organismos no meio ambiente, sendo que 95% ou mais destes produtos biodegradam no ensaio de 28 dias (BATISTA *et al.*, 2008; WILHELM *et al.*, 2011). Assim, é esperado que o processo de remediação dos sistemas impactados com estes fluidos seja mais simples e mais barato em relação ao do OMI (TOKUNAGA *et al.*, 2019).

Os óleos vegetais podem sofrer modificações na composição química por meio de três tipos de processos: hidrólise dos triacilgliceróis, que resulta na liberação de ácidos graxos; oxidação, que ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas; e polimerização, com extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poli-insaturados a altas temperaturas por períodos prolongados. Sendo a oxidação a principal causa de deterioração (ADHVARYU *et al.*, 2000; SHEN *et al.*, 2021; WALT KING; SEERY; BLEFFERT, 1975; ZHENG *et al.*, 2021).

O óleo vegetal isolante difere do óleo mineral isolante convencional e de outros fluidos resistentes ao fogo, por ser um produto agrícola derivado de óleos vegetais ao invés de refinado de reservas de petróleo ou sintetizado a partir de precursores orgânicos (MOHAN RAO *et al.*, 2019; SHEN *et al.*, 2021; TOKUNAGA *et al.*, 2019).

Apesar de os transformadores de potência mundialmente utilizarem óleo mineral isolante como sistema de isolamento, os óleos minerais não são biodegradáveis e apresentam baixos pontos de fulgor e combustão, apesar de alta rigidez dielétrica e estabilidade a altas temperaturas (CHRONIS; KALOGEROPOULOU; PSOMOPOULOS, 2020; MADAVAN *et al.*, 2022; MOHAN RAO *et al.*, 2019; RAFIQ, M. *et al.*, 2015; ROUSE, 1998). OVI's são mais seguros ao ambiente e à saúde, atendem às propriedades dielétricas e refrigerantes e têm capacidade de aumentar a vida útil do papel isolante (BANDARA *et al.*, 2016; CARCEDO *et al.*, 2015; FERNÁNDEZ *et al.*, 2016; FOX; STACHOWIAK, 2007; LIAO *et al.*, 2011; NEGRI *et al.*, 2021; PIOTR PRZYBYLEK, HUBERT MORANDA, HANNA MOSCICKA-GRZESIAK, 2019; RAFIQ, M. *et al.*, 2015; SHEN *et al.*, 2021; TCHAMDJIO NKOUETCHA; MENGATA MENGOUNOU; MOUKENGUE IMANO, 2021).

1.2.2 Isolamento Sólido

O isolamento sólido de um transformador é geralmente constituído por papel isolante do tipo Kraft e é o principal responsável pelo funcionamento adequado de um equipamento elétrico, uma vez que está sujeito a estresses significativos e não é passível de regeneração, tornando-o determinante da vida útil de um transformador (KUMAR *et al.*, 2018; KUMARESH; MALLESWARAN, 2021; LUNDGAARD *et al.*, 2004; RAO; KUMAR; JARIAL, 2018).

1.2.2.1 Papel Kraft Isolante

O papel mais utilizado em transformadores é constituído, principalmente, por celulose e hemicelulose (90%), possuindo também em sua estrutura a lignina (7 a 8%) e pentosanas em quantidades residuais (SCHAUT; AUTRU; EECKHOUDT, 2011). Esse material é proveniente de madeira e produzido usualmente pelo processo Kraft, no qual a madeira é tratada com hidróxido de sódio e sulfato de sódio (BATISTA *et al.*, 2008).

A celulose tem sido largamente utilizada nos transformadores como isolante sólido, por ser de baixo custo e fácil obtenção, além de apresentar boas propriedades elétricas e mecânicas quando imersa no óleo isolante (KUMARESH; MALLESWARAN, 2021; SCHAUT; AUTRU; EECKHOUDT, 2011).

A celulose, principal constituinte do papel isolante, é um polímero formado por longas cadeias de anéis de glucose, conectadas umas às outras por ligações glicosídicas. A presença de oxigênio e umidade, além da operação sob condições de altas temperaturas, promove a degradação deste material, com a quebra das ligações glicosídicas, abertura dos anéis e consequente diminuição do grau de polimerização. A degradação química da celulose, que pode ser pirolítica, hidrolítica e oxidativa, produz compostos furânicos, principalmente o 2-furfuraldeído (2-FAL), produto mais estável e solúvel no óleo, entre outras substâncias (GENG *et al.*, 2022; MARTINS, M., 2007; MARTINS, M. A., 2010; OSHIMA *et al.*, 2022).

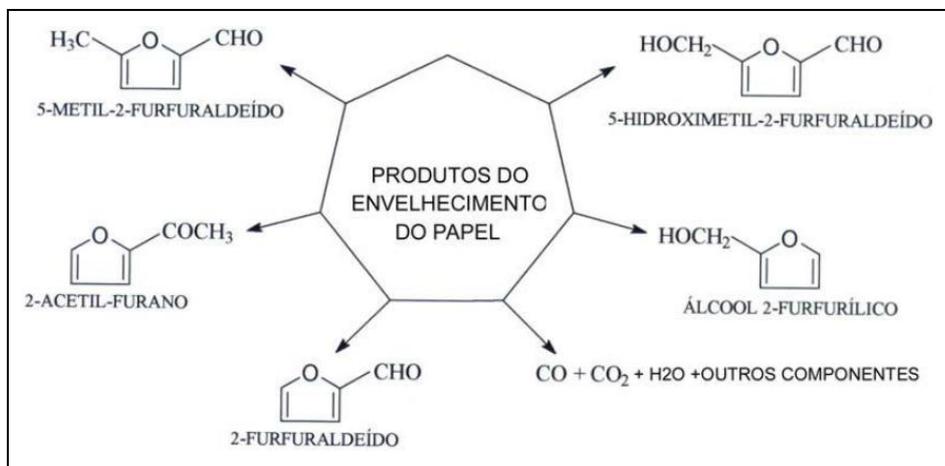
Uma das causas mais comuns que origina defeitos graves em transformadores elétricos é a degradação química do papel isolante, devido a redução do grau de polimerização da celulose e devido à destruição das ligações interfibras do isolamento sólido (FERNÁNDEZ *et al.*, 2016; VILLARROEL *et al.*, 2015). Estes processos, que envolvem a cisão das cadeias poliméricas, diminuem a resistência mecânica do papel e produzem diversas substâncias, como gases (hidrogênio, metano, etileno, monóxido e dióxido de carbono, entre outros), água e compostos furânicos, em especial o 2-FAL e o 5-hidroximetil-2-furfuraldeído (5-HMF)

(JALBERT *et al.*, 2012; MARTINS, M., 2007; MARTINS, M. A., 2010; TOKUNAGA; HIKOSAKA, 2022).

McShane *et al.* (2002) reportaram que papel kraft imerso em óleo vegetal envelhecido a 150 °C por 4000 horas apresentou teor de compostos furânicos 10 vezes menor quando comparado ao óleo mineral. E ainda menor quantidade de água, resultando apenas 55 % de deformação da força de tensão em relação ao papel original (MCSHANE *et al.*, 2002).

Na Figura 1.5 estão apresentadas as estruturas químicas dos compostos furânicos produzidos na degradação do papel isolante.

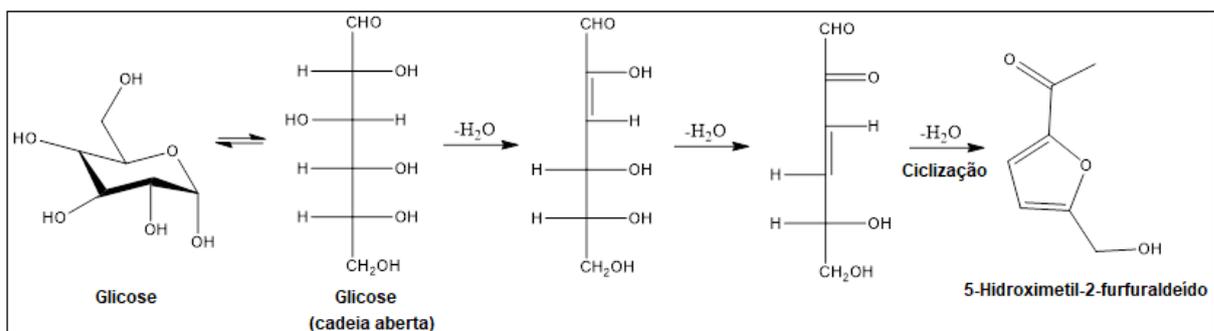
Figura 1.5 – Estruturas químicas dos compostos furânicos produtos da degradação do papel isolante.



Fonte: (UNSWORTH, J.; MITCHELL, 1990).

O mecanismo de degradação da glicose a 5-hidroximetil-2-furfuraldeído está apresentado na Figura 1.6.

Figura 1.6 – Reações de degradação da glicose a 5-hidroximetil-2-furfuraldeído.



Fonte: Própria autora (Chemdraw) baseada em Unsworth, J; Mitchell, F., 1990.

A degradação do papel isolante por pirólise é influenciada por fatores físicos, como temperatura, atmosfera local, cristalinidade da celulose e presença de metais ou outras

impurezas; essa reação produz três moléculas de água e uma de formaldeído, ou ainda, uma molécula de monóxido de carbono e outra de hidrogênio (TOKUNAGA; HIKOSAKA, 2022; UNSWORTH, J.; MITCHELL, 1990).

A degradação oxidativa do papel produz compostos furânicos e é catalisada por radicais, tipo hidroxila, produzidos devido à decomposição do peróxido de hidrogênio, que é formado pela reação com o oxigênio dissolvido em água, que entra no equipamento devido a falhas de vedação dos elastômeros que unem as diferentes partes do transformador (TOKUNAGA; HIKOSAKA, 2022; UNSWORTH, J.; MITCHELL, 1990).

A degradação hidrolítica do papel, causada pela presença de umidade no interior do transformador elétrico, devido ao aumento da concentração de prótons. Essa reação promove a ionização de ácidos carboxílicos e a consequente hidrólise ácida de ligações internas da molécula polimérica. Esta hidrólise é seguida de uma série de outras reações de desidratação catalisadas pela presença de ácido, sendo produzidas cerca de três moléculas de água, para cada unidade de glicose rompida (TOKUNAGA; HIKOSAKA, 2022; UNSWORTH, J.; MITCHELL, 1990).

Como não é possível a coleta do papel isolante para ensaio de equipamentos em operação, o método de análise utilizado para verificar o estado de degradação do isolamento sólido é a análise de compostos furânicos por cromatografia líquida de alta performance e alta eficiência (HPLC) ou por métodos colorimétricos (MARTINS, M., 2007).

A verificação exata da qualidade do papel pode ser realizada apenas com o desenvolvimento de ensaios no próprio material, como o ensaio de grau de polimerização, que verifica a degradação por meio da quantificação das cadeias celulósicas. Porém, ensaios na isolação sólida podem ser realizados apenas com a parada da máquina, sendo utilizados principalmente para verificação de motivos de uma falha, e não como monitoramento periódico das condições de operação do equipamento (JACOB; KORDI; SHERIF, 2020; LI, S. *et al.*, 2017; MOHAN RAO; JARIAL, 2019; RAO; SOOD; JARIAL, 2017).

1.3 Descargas Parciais em Transformadores

Diversos fatores são responsáveis por falhas em transformadores, como umidade, descargas atmosféricas, impulsos de tensão e corrente, falta de manutenção, erros de operação, incêndio, sobrecarga, erros de projeto ou fabricação e desgaste do sistema de isolação, que é a principal causa (BEHJAT; VAHEDI, 2013; HAMDI; FOFANA; DJILLALI, 2017; HAO *et al.*, 2019; KATIM *et al.*, 2018; SAFIDDINE *et al.*, 2019).

Segundo a norma IEC-60270:2000 intitulada “High-voltage test techniques - Partial discharge measurements”, descarga parcial (DP) é “uma descarga elétrica localizada que atravessa parcialmente o isolamento entre condutores e que pode ou não ocorrer próxima ao condutor”. Essas descargas elétricas são acompanhadas pela emissão de som, luz, calor e reações químicas (“IEC 60270:2000 - High-voltage test techniques. Partial discharge measurements”, 2000) e são descargas de natureza impulsiva de duração inferior a $1\mu\text{s}$ (BEHJAT; VAHEDI, 2013).

Normalmente a descarga parcial é resultado de uma concentração de tensão elétrica local no interior ou na superfície do sistema isolante. As DPs podem ocorrer quando descargas elétricas são formadas devido à diferença de potencial elétrico em bolhas de gases, trincas ou materiais isolantes degradados, o que resulta em um canal ionizado incompleto com o surgimento de elétrons livres ou quando os valores limites do campo elétrico em que o transformador está submetido são ultrapassados (WANG, XIAODONG *et al.*, 2006).

A descarga parcial ocorre em regiões com perdas dielétricas, pois tem constante dielétrica diferente do material elétrico que as rodeia. Quando este material é submetido a um campo elétrico intenso que se distribui pelo material, força a região de imperfeição a um aumento de tensão superior à máxima suportada pela mesma. Isso vai originar pequenas descargas no interior da região de imperfeição, ocasionando aceleração de processo de deterioração do sistema isolante e possivelmente a falha do equipamento (SILVA, 2011; WANG, XIAODONG *et al.*, 2006).

Os transformadores de potência trabalham sobrecarregados por períodos de tempo longos por causa do aumento da demanda do consumo de energia elétrica. Esse aumento de períodos de tempo de sobrecarga acelera os riscos de falhas, sobreaquecimento e degradação dos materiais isolantes, causando a perda acelerada das propriedades elétricas e mecânicas do sistema isolante. O consumo de energia elétrica atinge seus valores máximos no horário do pico, então, nesse horário há sobrecarga de transformadores por causa do aumento de consumo da energia elétrica que aumenta intensamente os fatores que contribuem para possível formação de descargas parciais (SILVA, 2011; WANG, XIAODONG *et al.*, 2006).

O isolamento de grandes transformadores de potência normalmente é constituído por papel impregnado em óleo isolante. A baixa qualidade de óleo isolante devido às impurezas leva ao mecanismo de geração de descargas parciais. Não só o envelhecimento do sistema isolante contribui para o mecanismo de geração de descargas parciais nos transformadores, mas também erros de fabricação ou na operação do equipamento podem causar danos, como a contaminação por sujeira ou umidade (SILVA, 2011).

A degradação por descarga elétrica no óleo vegetal é menor, em comparação ao óleo mineral isolante, devido ao potencial de ionização das moléculas que constituem o óleo vegetal ser maior que o das substâncias constituintes do óleo mineral (WANG, Y. *et al.*, 2018).

1.4 Manutenção de Transformadores

O monitoramento e a manutenção da qualidade do fluido isolante são essenciais para garantir a operação confiável dos equipamentos elétricos preenchidos com óleo. Os procedimentos para esta finalidade foram estabelecidos por agências reguladoras do setor elétrico, concessionárias de energia e indústrias em vários países.

As orientações fornecidas nas normas reguladoras, ao mesmo tempo tecnicamente recomendáveis, são principalmente direcionadas a servir de base comum para a preparação de procedimentos mais completos e específicos pelos usuários com base nas condições locais.

Mesmo sob condições ideais de serviço em um transformador, os fluidos isolantes são submetidos a aquecimento, água, oxigênio e outros catalisadores, prejudiciais às propriedades do óleo. Ao longo do tempo de uso, os fluidos são contaminados por material do transformador e por produtos de oxidação do papel isolante e do próprio óleo, alterando suas propriedades físico-químicas e elétricas, o que pode levar a perdas de qualidade das características dielétrica e refrigerante (SHEN *et al.*, 2021; WALKING; SEERY; BLEFFERT, 1975). Um óleo de má qualidade traz sérios danos ao transformador, afetando a vida útil do equipamento.

As concessionárias de energia necessitam de equipamentos confiáveis, de maneira a proporcionar segurança e evitar prejuízos financeiros aos usuários, já que a retirada de um ou mais desses equipamentos gera transtornos na linha de produção e no consumo (DANIKAS; SARATHI; MORSALIN, 2020).

Os transformadores elétricos possuem vários parâmetros indicativos de normalidade de funcionamento, quando em operação, sendo que um dos principais é o estado da isolação interna do conjunto óleo-papel isolante (RAFIQ, M. *et al.*, 2015; RAO; PULLURI; KUMAR, 2018; SHEN *et al.*, 2021; WANG, XIAOBO *et al.*, 2018). Devido ao alto custo desses equipamentos e o prejuízo que causam quando falham, surgem cada vez mais estudos e métodos de avaliação do sistema de isolamento, que permitem detectar problemas no estágio inicial ou ainda, prever possíveis danos possibilitando uma intervenção, antes que o equipamento pare de funcionar (WANG, Q. *et al.*, 2017).

As técnicas de análise do óleo isolante fazem parte do processo de manutenção de transformadores há décadas e são aplicadas em âmbito mundial, a fim de garantir a qualidade

desses fluidos de acordo com os padrões de qualidade regulamentados (SHEN *et al.*, 2021; WANG, XIAOBO *et al.*, 2018).

A análise físico-química determina a capacidade de isolamento e o estado de envelhecimento do fluido isolante. Os resultados são comparados aos valores pré-estabelecidos em normas técnicas. Valores fora dos limites especificados indicam necessidade de tratamento termo-vácuo, substituição ou regeneração do óleo. Dentre os parâmetros físico-químicos do óleo isolante, estão cor e aparência, rigidez dielétrica, teor de água, acidez, tensão interfacial, fator de perdas dielétricas, estabilidade à oxidação, ponto de fulgor, ponto de fluidez, densidade e viscosidade (ADEBOWALE; PHAN, 2017; KANAGBARA *et al.*, 2010).

Uma das análises de monitoramento do papel isolante é a análise de compostos furânicos, produtos da degradação da celulose. A análise, realizada por meio da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), permite a detecção e quantificação de compostos furânicos no óleo, como 2-furfuraldeído, 5-hidroximetil-2-furfuraldeído, 5-metil-2-furfuraldeído, 2-acetil-furano, ácido 2-furóico e álcool 2-furfurílico. O composto 2-furfuraldeído (2-FAL) é o produto furânico mais estável e solúvel no óleo.

A análise de gases dissolvidos (DGA) no óleo isolante tem se mostrado eficiente na detecção e identificação de defeitos em transformadores elétricos isolados a óleo (CHEN, Y. *et al.*, 2021; KIRAN *et al.*, 2022). A análise é realizada por meio da técnica de cromatografia gasosa e permite a detecção e quantificação de gases dissolvidos no óleo, como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, etano, metano, etileno, acetileno, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O tipo de gás detectado e sua concentração permitem identificar o tipo (térmica, elétrica) e a origem (papel, óleo) da falha do transformador e informar as condições de operação do equipamento (HAMID *et al.*, 2017; LOISELLE, L.; MOHAN RAO; FOFANA, 2020; LOISELLE, LUC; RAO; FOFANA, 2020; WILHELM *et al.*, 2013; ZYLKA; MAZUREK, 2002).

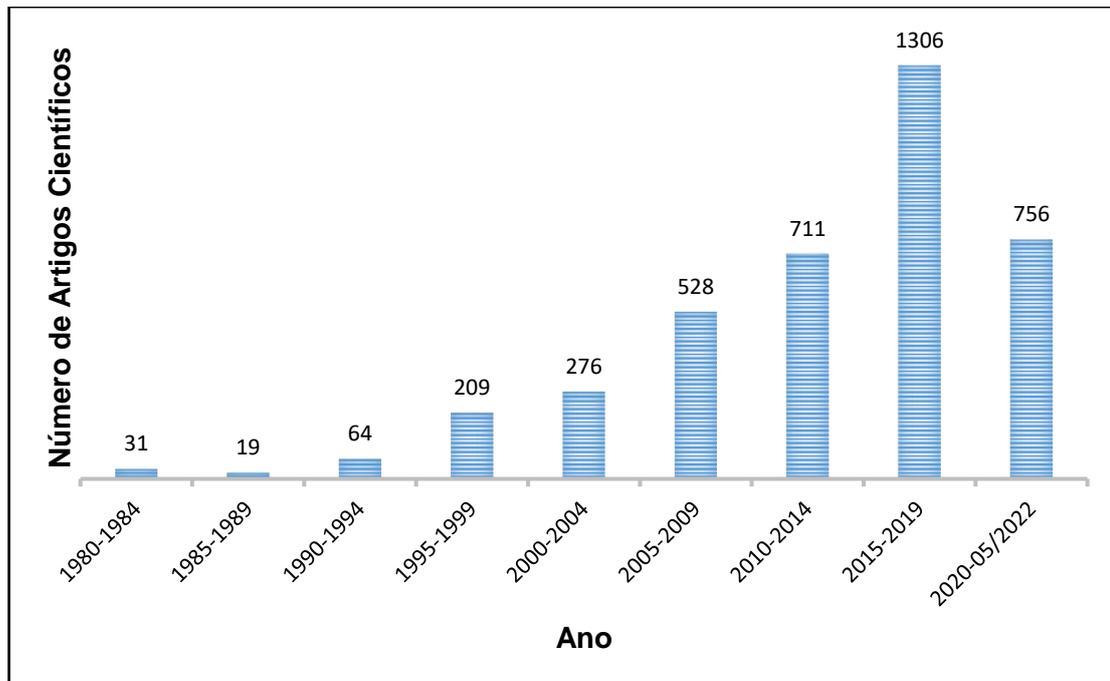
1.5 Justificativa da Tese

Devido à preocupação com questões ambientais e à necessidade de instalações empregando fluidos dielétricos de segurança, fabricantes e empresas de energia têm investido na substituição do óleo mineral por óleos vegetais em transformadores (AB GHANI *et al.*, 2017; ALMEIDA, L. S.; MUNIZ, 2021; CARGILL, [S.d.]; MARTINS, M. A. G., 2015; MOHAMAD *et al.*, 2018; NOR *et al.*, 2017; R. THANIGAISELVAN, 2015; SBRAVATI, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2018; YADAV *et al.*, 2021; ZDANOWSKI, 2020). Esse fato faz com que estudos sobre óleos vegetais isolantes estejam sempre em desenvolvimento

(BELTRÁN; PALACIOS; BLASS, 2017; DAS; SHILL; CHATTERJEE, 2020; FANG; LUO; YU, 2016; GARCÍA *et al.*, 2017; LIANG *et al.*, 2019; LINGVAY; PATRU; *et al.*, 2018; LOISELLE, L. *et al.*, 2020; ZDANOWSKI; MALESKA, 2019).

Os estudos sobre óleos isolantes de transformadores continuam em desenvolvimento, conforme demonstrado na Figura 1.7, na qual está apresentado o número de artigos científicos por ano de publicação. Essa pesquisa realizada na *Web of Science* em 22/05/2022 revelou um total de 3900 artigos científicos sobre fluidos isolantes, publicados no período de 1980 a maio de 2022, utilizando como palavra-chave “*insulating oil*”.

Figura 1.7 – Distribuição do número de artigos científicos sobre óleos isolantes por ano de publicação. Pesquisa realizada em 22/05/2022 na *Web of Science*, referente ao período de 1980 a maio de 2022, utilizando palavra-chave “*insulating oil*”.



Fonte: Própria autora.

É possível observar na Figura 1.7, o aumento crescente de publicações sobre óleos isolantes ao longo dos anos, sendo o período de 2015 a 2019, aquele com maior número de publicações. Além disso, dos 756 artigos publicados sobre o tema nos últimos 2 anos, 116 são referentes ao período de janeiro a maio de 2022, o que demonstra que os estudos sobre fluidos isolantes continuam em desenvolvimento.

Embora as características e as variações das propriedades físico-químicas e elétricas dos óleos vegetais isolantes em função do tempo de envelhecimento térmico sejam bem

consolidadas, menos atenção tem sido dada ao nível molecular para entender a natureza dos processos de envelhecimento térmico e elétrico desses fluidos.

A escassez de trabalhos nessa área, justifica o estudo do óleo vegetal isolante, por meio de técnicas espectroscópica e cromatográfica, para avaliar a evolução de compostos químicos formados durante a degradação do OVI submetido a estresses elétrico e térmico e a influência destes esforços nas propriedades físico-químicas empregadas como pré-requisitos de isolamento e segurança que constam nas normas reguladoras, comparando com o óleo mineral isolante.

Apesar da ampla utilização dos métodos de análise já estabelecidos para fluidos isolantes, eles apresentam algumas desvantagens consideráveis, como a utilização de grandes quantidades de amostra, solventes e reagentes, o alto custo relativo e o longo tempo de análise requerido para alguns procedimentos (CHEN, S. *et al.*, 2019; MEIRA *et al.*, 2019). Assim, a busca por novas metodologias de manutenção de fluidos de máquinas elétricas de potência empregando tecnologia ambientalmente amigável está cada vez mais pronunciada. Neste sentido, a técnica espectroscópica na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é simples, rápida, confiável, mais ecológica, não destrutiva, não invasiva, de baixo custo, não necessita de preparo da amostra e possui equipamento portátil, o que permite análise em campo. E métodos quimiométricos combinados com técnicas espectroscópicas têm sido propostos como estratégia de controle de qualidade de diversos tipos de amostras, como alimentícias, farmacêuticas, biodiesel, entre outras (ALMEIDA, M. R. *et al.*, 2017; BARBOSA *et al.*, 2020; BOTELHO; MENDES; SENA, 2013; CONCEIÇÃO *et al.*, 2019; GODINHO *et al.*, 2014; GOH *et al.*, 2019; LI, Y. *et al.*, 2021; MARGARITIS *et al.*, 2020; MEDEGHINI *et al.*, 2016; MORRO; SCHNITZLER, 2021; NUNES *et al.*, 2019, 2020; SITOE *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2015).

Essas vantagens justificam o desenvolvimento, neste trabalho, de um método rápido, simples e baseado nos princípios da química verde, para avaliação e monitoramento da qualidade do óleo vegetal isolante de transformadores por meio da espectroscopia FTIR em conjunto com carta de controle multivariada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a evolução de compostos químicos formados durante a degradação do óleo vegetal isolante submetido a esforços elétrico e térmico, simulando o ambiente interno do transformador elétrico, e comparar com o óleo mineral isolante sob as mesmas condições.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar os efeitos do envelhecimento elétrico acelerado dos óleos vegetal e mineral isolantes;
- Estudar os efeitos do envelhecimento térmico acelerado dos óleos vegetal e mineral isolantes em estufa a 130 °C por diferentes tempos de aquecimento, que variaram de 24 a 1080 horas;
- Avaliar a composição química das amostras de OVI e OMI novos e degradados por meio das técnicas analíticas de GC-MS e FTIR;
- Avaliar a qualidade dos óleos vegetal e mineral isolantes, por meio de propriedades físico-químicas, como índice de neutralização, viscosidade e densidade;
- Comparar os dados obtidos por GC-MS e FTIR para OVI e OMI;
- Desenvolver um método de avaliação e monitoramento da qualidade do OVI para aplicação na manutenção de transformadores, utilizando espectroscopia FTIR em conjunto com ferramentas quimiométricas.

3 MATERIAL E MÉTODOS

A seguir, estão descritos os materiais, reagentes, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Material

Os fluidos isolantes utilizados neste trabalho foram Óleo Vegetal Isolante Envirotemp FR3 obtido a partir do óleo de soja, fabricado pela Cargill, e Óleo Mineral Isolante de base naftênica, composto de 70-90% de hidrocarboneto naftênico e 10-30% de hidrocarboneto parafínico, ERGON-HYVOLT II, ambos adquiridos da Brastrafo do Brasil Ltda. Os óleos isolantes foram utilizados conforme recebidos. O óleo Envirotemp FR3 é um dos óleos isolantes à base de plantas mais utilizados como fluidos em transformadores, nos mercados nacional e internacional (SHEN *et al.*, 2021).

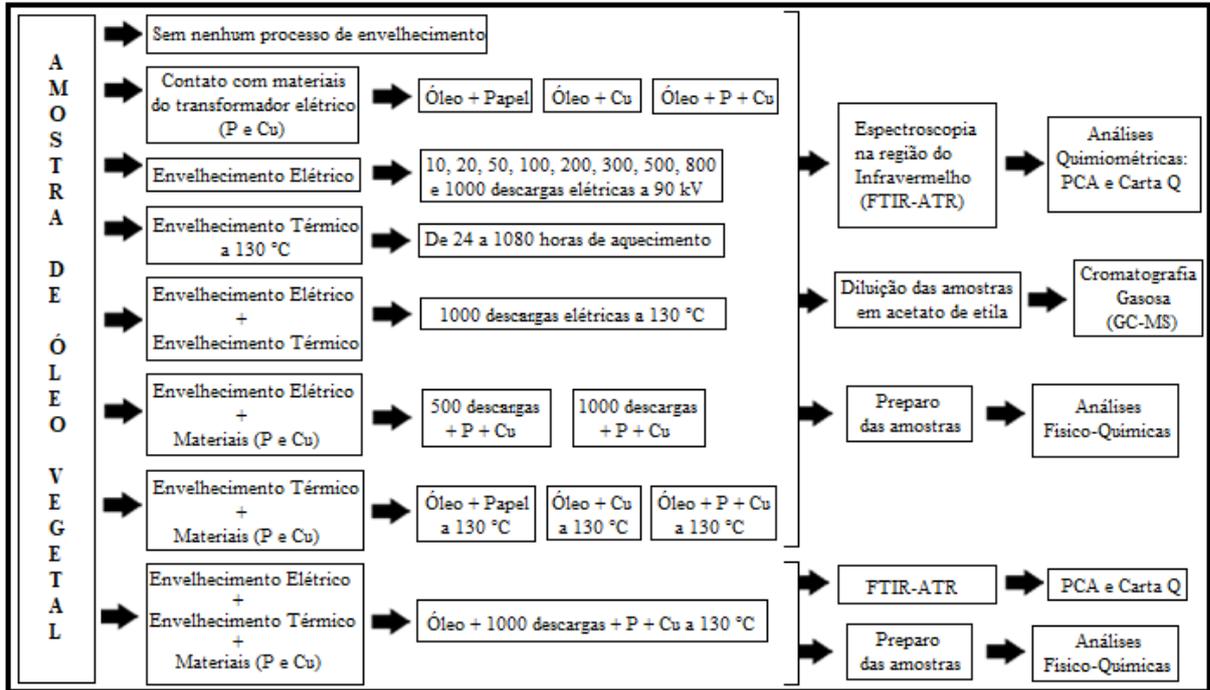
O papel isolante do tipo Kraft nas dimensões 2,0 cm de largura e 0,1 mm de espessura foi adquirido da Ahlstrom-Munksjö. As tiras de papel foram, previamente, secas em estufa a 100 °C por duas horas. As placas de cobre metálico nas dimensões 7,0 cm x 1,4 cm foram adquiridas no comércio local da cidade de Itajubá/MG. As placas de cobre foram previamente polidas, lavadas com acetona e secas em estufa a 100 °C por duas horas.

Todos os solventes utilizados, como acetona, diclorometano, etanol e acetato de etila, foram de grau UV/HPLC e os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

3.2 Amostras

A avaliação dos óleos vegetal e mineral isolantes, antes e após os tratamentos elétrico e térmico, foi realizada por meio de técnicas analíticas. Os dados obtidos com o OVI também foram avaliados por ferramentas quimiométricas. A metodologia utilizada neste projeto está ilustrada na forma de fluxograma nas Figuras 3.1 (para OVI) e 3.2 (para OMI).

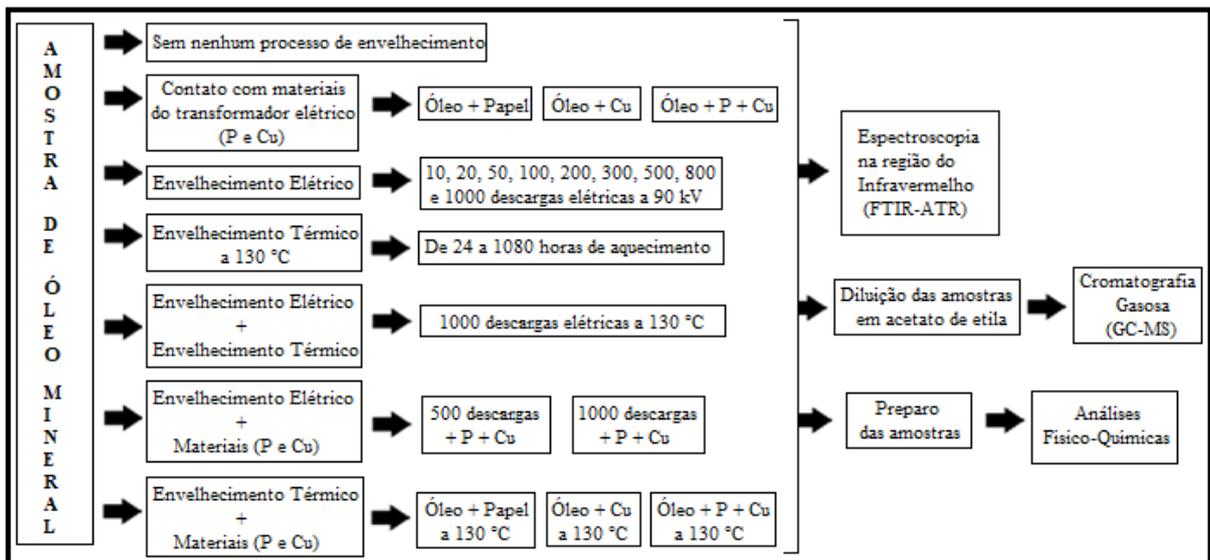
Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia utilizada para OVI.



P = Papel kraft isolante; Cu = Cobre.

Fonte: Própria autora.

Figura 3.2 – Fluxograma da metodologia utilizada para OMI.



P = Papel kraft isolante; Cu = Cobre.

Fonte: Própria autora.

3.3 Caracterização dos Fluidos Isolantes

A caracterização dos óleos vegetal e mineral isolantes novos quanto às propriedades físico-químicas foi realizada pela empresa Brastrafo, fornecedora dos óleos.

Neste trabalho, a caracterização dos óleos vegetal e mineral isolante novos quanto à composição química foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, a fim de determinar os perfis espectroscópico e cromatográfico desses óleos.

3.4 Ensaios de Envelhecimento Elétrico Acelerado

O envelhecimento elétrico acelerado dos óleos foi realizado por meio da aplicação de descargas disruptivas utilizando um gerador de impulsos de 450 kV – 1,6 kJ (Haefely), Figura 3.3. Impulsos de tensão de 90 kV foram aplicados em eletrodos semi-esféricos inseridos em um recipiente cerâmico (Figura 3.4) contendo óleo e distanciados de 1 mm, garantindo a ruptura dielétrica no óleo.

Figura 3.3 – Gerador de impulsos utilizado nos ensaios elétricos.



Fonte: Própria autora.

Figura 3.4 – Compartimento de cerâmica com eletrodos para os ensaios elétricos.



Fonte: Própria autora.

A utilização das descargas disruptivas teve por objetivo simular o efeito de fenômenos que possam gerar a carbonização do óleo no transformador, tais como a ruptura dielétrica ou o efeito cumulativo de descargas parciais (DP). No caso das descargas disruptivas, embora a descarga aplicada seja de maior intensidade, seu padrão é semelhante à DP. Neste caso, para cada impulso aplicado, produziu-se uma corrente com padrão oscilatório com duração da ordem de nanossegundos e valor máximo da ordem de 1 kA. Ao se fazer uma comparação entre a energia associada à descarga disruptiva e uma descarga parcial, observa-se que cada descarga disruptiva aplicada no óleo equivale a aproximadamente dez dias de operação do transformador sob o efeito de uma descarga parcial de 100 pC (“ABNT NBR 5356-3, Transformadores de potência – Parte 3: Níveis de isolamento, ensaios dielétricos e espaçamentos externos em ar”, 2007), ocorrendo de maneira isolada a cada semiciclo (YOSHIOKA, 2020). Esta é uma comparação conservativa, visto que, na prática, existe uma tendência de aumento do nível de DP ao longo do tempo, assim como o aumento do número de descargas por ciclo de tensão, o que agravaria o efeito cumulativo da carbonização gerada pela DP no óleo, reduzindo significativamente a correlação entre uma descarga disruptiva e o intervalo de tempo correspondente para que a ocorrência de DP causasse o mesmo efeito.

Para os ensaios elétricos, mediu-se aproximadamente 450 mL de óleo em um béquer e, em seguida, transferiu-se para o recipiente de cerâmica previamente limpo e seco. Aterrou-se o sistema elétrico, conectou-se os terminais do gerador de impulsos aos do recipiente, retirou-se o aterramento e acionou-se o gerador. As temperaturas do óleo e do ambiente local foram medidas.

O número de descargas disruptivas aplicadas nos óleos isolantes foi 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000, sendo escolhido aleatoriamente. Aplicou-se também 500 e 1000 descargas disruptivas nos fluidos na presença de papel Kraft e cobre.

Nos sistemas em que as descargas elétricas foram aplicadas na presença de papel Kraft e cobre, colocou-se 450 mL de óleo dentro do compartimento de cerâmica e adicionou-se uma

tira de papel Kraft de 6,0 m de comprimento e três placas de cobre. Esse material foi mantido em contato com o óleo durante a aplicação das 500 e 1000 descargas elétricas.

As proporções de óleo/papel isolante e óleo/cobre utilizadas nos ensaios foram conforme as normas técnicas brasileiras ABNT NBR-16431 e ABNT NBR-14274. (“ABNT NBR 16431, Equipamento elétrico – Determinação da compatibilidade de materiais empregados com óleo vegetal isolante”, 2015).

Durante os ensaios de envelhecimento elétrico observou-se que ocorre a carbonização do óleo ao redor dos eletrodos, então, a amostra foi homogeneizada, com bastão de vidro, a cada aplicação de 10 descargas elétricas para as amostras que contêm de 10 a 100 descargas e para as amostras contendo de 200 a 1000 descargas, a homogeneização foi realizada a cada 50 descargas aplicadas. Ao final de cada etapa do ensaio, homogeneizou-se o óleo novamente, armazenando-o em recipiente previamente limpo, seco e identificado.

Todo esse procedimento foi realizado para os dois tipos de óleo, mineral e vegetal. No total, foram preparadas onze amostras com diferentes números de descargas elétricas em cada tipo de óleo estudado. Os ensaios elétricos foram realizados em duplicata.

As amostras de óleo vegetal submetidas a aplicação de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 descargas elétricas foram designadas como OVI + 10, OVI + 20, OVI + 50, OVI + 100, OVI + 200, OVI + 300, OVI + 500, OVI + 800 e OVI + 1000, respectivamente. E as amostras de OVI submetidas a aplicação de 500 e 1000 descargas elétricas na presença de papel Kraft e placas de cobre, foram designadas, respectivamente, como OVI + 500 + P + Cu e OVI + 1000 + P + Cu.

Os sistemas do OMI, no estudo do envelhecimento elétrico, foram designados como OMI + 10, OMI + 20, OMI + 50, OMI + 100, OMI + 200, OMI + 300, OMI + 500, OMI + 800 e OMI + 1000, que são as amostras de OMI nas quais foram aplicadas 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 descargas elétricas, respectivamente. E os sistemas OMI + 500 + P + Cu e OMI + 1000 + P + Cu são aqueles em que as amostras de OMI foram submetidas a 500 e 1000 descargas elétricas, respectivamente, e essas foram aplicadas na presença de papel Kraft e placas de cobre.

Os ensaios elétricos foram realizados no Laboratório de Alta Tensão (LAT) da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

3.5 Ensaio de Envelhecimento Térmico Acelerado

Com o intuito de promover o envelhecimento térmico acelerado dos óleos, estes foram aquecidos em estufa a 130 °C.

Segundo Wada e colaboradores (2013), na degradação do óleo acelerada por aquecimento, a lei de meia-vida de 7 °C é aplicada. Como a temperatura média de trabalho de um transformador elétrico é de 60 °C, um aquecimento a 130 °C é equivalente a uma aceleração de 755 vezes, conforme equações 1, 2 e 3:

$$60\text{ °C}/7\text{ °C} = 8,571 \quad (1)$$

$$130\text{ °C}/60\text{ °C} = 2,167 \quad (2)$$

$$2,167^{8,571} = 755 \quad (3)$$

Baseado nesse conceito, a degradação térmica acelerada do óleo corresponde à relação de que cada 24 horas de aquecimento a 130 °C equivale a dois anos de uso do óleo no transformador em operação (WADA *et al.*, 2013a).

Nesses ensaios, as amostras de óleo foram medidas em proveta e adicionadas em frascos de vidro previamente limpos e secos. Todos os procedimentos foram realizados da mesma forma com os dois tipos de óleo, mineral e vegetal, então, a descrição, a seguir, dos constituintes de cada sistema estudado será feita utilizando-se o termo OI para se referir aos óleos isolantes tanto vegetal quanto mineral.

O sistema OI é constituído de 110,0 mL de óleo puro; o sistema OI + 1000 é constituído de 110,0 mL de óleo previamente submetido ao estresse elétrico de 1000 descargas disruptivas; o sistema OI + P é constituído de 160,0 mL de óleo em contato com uma tira de papel de 2,0 m de comprimento; o sistema OI + Cu é constituído de 160,0 mL de óleo em contato com uma placa de cobre; e, finalmente, o sistema OI + P + Cu é constituído de 160,0 mL de óleo em contato com uma tira de papel de 2,0 m de comprimento e uma placa de cobre.

Para o óleo vegetal, o sistema OVI + 1000 + P + Cu é constituído de 160,0 mL de óleo previamente submetido à aplicação de 1000 descargas disruptivas na presença de papel e cobre e, posteriormente, mantido em contato com uma tira de papel de 2,0 m de comprimento e uma placa de cobre durante o aquecimento.

As proporções de óleo/papel isolante e óleo/cobre utilizadas nos ensaios foram conforme as normas técnicas brasileiras ABNT NBR-16431 e ABNT NBR-14274 (“ABNT NBR 16431, Equipamento elétrico – Determinação da compatibilidade de materiais empregados com óleo vegetal isolante”, 2015).

Após preparar os sistemas nos frascos de vidro, todas as amostras foram borbulhadas com nitrogênio gasoso (ABNT NBR-16431/2015) por 2 minutos para retirar o oxigênio dissolvido no óleo, a fim de evitar a influência de outros parâmetros no estudo. Os frascos foram fechados com filmes de plástico do tipo PVC transparente.

Após esses procedimentos, todas as amostras foram colocadas em estufa digital modelo TE-394/2 (TECNAL), previamente aquecida a 130 °C, e mantidas em aquecimento nesta temperatura por até 1080 horas. Os frascos foram mantidos fechados durante o aquecimento na estufa.

Alíquotas de 10,0 mL de todos os sistemas foram coletadas com micropipeta após diferentes intervalos de tempo. As coletas foram realizadas após manter os sistemas por 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360, 480 e 1080 horas na estufa a 130 °C (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Relação entre os tempos de aquecimento a 130 °C dos óleos, em horas, estudados no ensaio do envelhecimento térmico acelerado dos OVI e OMI, e o tempo equivalente, em anos, desses óleos dentro do transformador em operação.

Tempo de aquecimento a 130 °C (horas)	Tempo equivalente ao transformador em operação (anos)*
24	2
48	4
72	6
96	8
120	10
164	13,67
180	15
240	20
360	30
480	40
1080	90

* (WADA *et al.*, 2013a)

Após cada coleta das amostras, os frascos foram novamente fechados com um novo filme de plástico do tipo PVC. Os experimentos foram realizados em duplicata.

Amostras controle de cada um dos sistemas dos OVI e OMI também foram preparadas, com o objetivo de verificar a real influência do aquecimento. Essas amostras controle consistiram em amostras de mesmo volume e submetidas às mesmas condições que os sistemas em estudo, porém, foram mantidas em temperatura ambiente e sob o abrigo da luz. As amostras controle foram mantidas nessas condições por até 1080 horas. Foram recolhidas alíquotas das amostras controle nos mesmos intervalos de tempo que as amostras mantidas sob aquecimento.

No estudo do envelhecimento térmico acelerado, os sistemas do OVI foram designados como OVI (óleo vegetal puro), OVI + 1000 (OVI no qual foram aplicadas 1000 descargas elétricas), OVI + P (OVI em contato com papel isolante), OVI + Cu (OVI em contato com placas de cobre), OVI + P + Cu (OVI em contato com papel Kraft e cobre) e OVI + 1000 + P + Cu (OVI no qual foram aplicadas 1000 descargas elétricas na presença de papel isolante e cobre e depois mantido em contato com papel e cobre durante o aquecimento).

E os sistemas do OMI estudados foram designados como OMI (óleo mineral puro), OMI + 1000 (OMI no qual foram aplicadas 1000 descargas elétricas), OMI + P (OMI em contato com papel Kraft), OMI + Cu (OMI em contato com placas de cobre) e OMI + P + Cu (OMI em contato com papel Kraft e cobre)

Esses experimentos foram realizados no Laboratório de Análises de Água e no Laboratório de Análise de Solos do Centro de Estudos em Qualidade Ambiental (CEQUAM) da UNIFEI.

Ao final de cada coleta, as amostras coletadas foram armazenadas em frascos de vidro previamente limpos, secos e identificados para posteriormente serem analisadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, cromatografia gasosa e medidos os parâmetros físico-químicos.

As análises espectroscópicas foram realizadas nas amostras de OVI coletadas após 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360, 480 e 1080 horas e nas amostras de OMI coletadas após 24, 180, 240, 360, 480 e 1080 horas. E as análises cromatográficas foram realizadas nas amostras de OVI coletadas após 48, 120, 180, 240 e 480 horas e nas amostras de OMI coletadas após 240, 480 e 1080 horas.

3.6 Análises por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras dos óleos vegetal e mineral isolantes, antes e após os tratamentos elétrico e térmico, foram obtidos no espectrofotômetro modelo Spectrum 100 (Perkin Elmer), na região de 4000 a 650 cm^{-1} . Os experimentos foram realizados colocando-se a amostra diretamente sobre o cristal de Seleneto de Zinco. Os espectros foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR), à uma resolução de 4 cm^{-1} , em intervalos de 1 cm^{-1} , com acumulações de 16 varreduras por amostra, em % de transmitância, à temperatura ambiente. As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório Central Analítica da UNIFEI.

3.7 Análises por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas

3.7.1 Otimização da Metodologia Cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas baseando-se em metodologias de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas já descritas na literatura para óleo isolante (KAPLAN *et al.*, 2001; KAPLAN; RASCO; LU, 2010; SOUZA, 2018) e otimizando alguns parâmetros. A otimização de alguns parâmetros foi realizada com o intuito de obter um método com menor tempo de análise que os apresentados na literatura para tornar a análise mais viável e com resultados satisfatórios de detectabilidade das amostras dos óleos analisados.

Os parâmetros otimizados por meio do planejamento experimental Box-Behnken foram concentração do óleo, solvente e velocidade de aquecimento. Para o óleo mineral estudou-se as diluições de 15, 30, 60 e 120 μL de óleo em 1,5 mL de solvente; enquanto para o óleo vegetal estudou-se as diluições de 15, 120, 200 e 300 μL de óleo em 1,5 mL de solvente. Os solventes estudados foram acetona, diclorometano, etanol e acetato de etila e as velocidades de aquecimento foram 2, 4 e 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As condições cromatográficas otimizadas e utilizadas nesse trabalho foram acetato de etila como solvente, velocidade de aquecimento de 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e a diluição das amostras foi de 15 μL de óleo mineral para 1,5 mL de solvente e 200 μL de óleo vegetal para 1,5 mL de solvente. Esses parâmetros otimizados promoveram um método de 44,25 minutos, tempo viável para análise cromatográfica, e proporcionaram cromatogramas com boa resolução e detectabilidade dos picos. Os demais parâmetros da metodologia utilizada estão descritos no tópico 3.2.3.2.2 a seguir. O método cromatográfico utilizado foi o mesmo tanto para o óleo mineral quanto para o vegetal.

3.7.2 Análises Cromatográficas

A caracterização por cromatografia gasosa foi realizada para conhecer o perfil cromatográfico dos óleos vegetal e mineral novos e degradados e determinar alguns compostos marcadores da degradação desses fluidos.

Após a otimização da metodologia cromatográfica, as amostras foram preparadas diretamente em *vials*, diluindo-se o óleo isolante em acetato de etila.

As análises cromatográficas do OVI, antes e após os tratamentos elétrico e térmico, foram realizadas no Laboratório de Cromatografia do Grupo de Pesquisa GEAr (Grupo de Eletroanalítica de Araraquara) do Instituto de Química da Unesp em Araraquara/SP, utilizando um cromatógrafo a gás GC-2010 Plus acoplado a um espectrômetro de massas QP2020

(Shimadzu), equipado com um amostrador automático modelo AOC-6000. Uma coluna capilar SH-Rtx-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) (Shimadzu) foi utilizada para a separação cromatográfica dos compostos. O hélio (pureza 99,999%) foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 1,0 mL min⁻¹. A temperatura inicial do forno de 60 °C foi mantida por 3 minutos e então, aumentou-se para 310 °C a 8 °C min⁻¹, mantendo por 10 min, totalizando 44,25 minutos de análise. O volume de injeção foi de 1,0 μL da amostra líquida. A temperatura de injeção foi de 310 °C e a injeção no modo *split* com razão 20:1 foi empregada. O espectrômetro de massas, equipado com uma fonte de interação eletrônica (EI), foi operado no modo SCAN a 70 eV de energia eletrônica. As temperaturas da fonte de íons e da interface foram de 300 °C e 315 °C, respectivamente. O *solvente cut* foi de 3 minutos. A faixa de fragmentos de massas selecionada para a identificação dos compostos foi de *m/z* entre 50 e 500.

Enquanto as análises cromatográficas do OMI, antes e após os tratamentos elétrico e térmico, foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas do Instituto de Química da Unesp em Araraquara/SP utilizando um cromatógrafo a gás 7890B acoplado a um espectrômetro de massas MSD 5977A (Agilent), equipado com um amostrador automático. Uma coluna capilar DB-5 (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) (Agilent) foi utilizada para a separação cromatográfica dos compostos. Os parâmetros do método cromatográfico foram os mesmos utilizados para o OVI.

A identificação dos compostos presentes nos óleos vegetal e mineral isolantes foi realizada por meio da comparação dos espectros de massas dos compostos analisados com os sugeridos pela biblioteca espectral do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), presente nos softwares dos cromatógrafos, com similaridade superior a 75 %. As áreas dos picos dos compostos identificados nos cromatogramas foram determinadas utilizando o programa *Origin 9*.

3.8 Análises Físico-Químicas dos Fluidos Isolantes

Os parâmetros físico-químicos, índice de acidez, viscosidade e densidade, das amostras de OVI e OMI, novos e degradados, foram medidos segundo as normas técnicas ABNT NBR-14248, ABNT NBR-10441 e ABNT NBR-7148, respectivamente (“ABNT NBR 10441, Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica”, 2014; “ABNT NBR 14248, Produtos de petróleo – Determinação do número de acidez e basicidade – Método do indicador”, 2009).

O índice de acidez (mg KOH por g de óleo) foi determinado por titulação clássica, utilizando alíquotas de 3,0 g de cada amostra, em triplicata. As medidas de viscosidade

cinemática a 40 °C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) e densidade (g cm^{-3}) foram realizadas em viscosímetro (SVM 3000, Anton Paar) utilizando 5,0 mL de cada amostra.

As análises de acidez foram realizadas no Laboratório de Análises de Água do Centro de Estudos em Qualidade Ambiental (CEQUAM) e as análises de viscosidade e densidade foram realizadas no Laboratório de Núcleo de Separadores Compactos (NUSEC), ambos da UNIFEI.

3.9 Estudo Quimiométrico do OVI

Doze conjuntos de amostras foram preparados, conforme descrito na Tabela 3.2, para a construção das cartas de controle multivariadas (carta Q e carta T^2 de *Hotelling*) baseadas na Análise de Componentes Principais (PCA). As amostras do conjunto controle foram coletadas após 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360, 480 e 1080 horas e apresentaram ensaios físico-químicos dentro dos padrões estabelecidos nas normas reguladoras do setor elétrico.

A análise quimiométrica consistiu na construção de cartas de controle multivariadas, carta Q e carta T^2 de *Hotelling*, baseadas na análise de componentes principais com os dados obtidos por FTIR-ATR. Primeiramente, a PCA foi aplicada às 123 amostras para uma análise exploratória dos dados, sendo que para a construção da PCA e das cartas de controle multivariadas foram empregadas duas regiões do espectro, a região de *fingerprint*, de 650 a 1900 cm^{-1} , e a região entre 2700 e 4000 cm^{-1} .

A construção dos modelos de PCA e das cartas de controle foi realizada utilizando MATLAB 7.10 (The MathWorks, Natick, MA, USA) com pacote PLS Toolbox 5.2.2 (Eigenvector Research, Manson, WA, USA). Os espectros dos óleos vegetais novo e degradados foram pré-processados empregando correção da linha de base, correção de espalhamento multiplicativo (*Multiple Scattering Correction-MS-C*) para a remoção de desvios de linha de base, alisamento *Savitzky-Golay* com janela de 9 pontos e, depois, centragem na média. O espectro de FTIR com as regiões selecionadas consistiu em 2552 variáveis, formando uma matriz 123 x 2552. Para a construção das cartas de controle, os dados espectrais foram divididos em dois conjuntos, sendo um conjunto controle com 44 amostras e um conjunto teste com 79 amostras. As amostras constituintes do conjunto controle são as que simulam o transformador antes da energização, no qual o óleo entra em contato com materiais do transformador, como papel isolante e cobre, e atendem aos valores limites estabelecidos nas normas reguladoras (amostras dos conjuntos 1 a 4 - Tabela 3.2). Já as amostras do conjunto teste são aquelas que simulam o transformador após a energização, ou seja, o óleo está em

contato com papel isolante, cobre e submetido a aquecimento e descargas elétricas (amostras dos conjuntos 5 a 12 - Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Composição das amostras do conjunto controle e conjunto teste em relação aos processos de envelhecimento aos quais foram submetidas.

Conjunto	Nº de amostras	Legenda	Descrição
Conjunto Controle			
1	11	OVI puro (▼)	OVI puro sem tratamento
2	11	OVI + P (*)	OVI em contato com papel Kraft isolante (P)
3	11	OVI + Cu (■)	OVI em contato com cobre (Cu)
4	11	OVI + P + Cu (+)	OVI em contato com papel e cobre
Conjunto Teste			
5	9	OVI + DE (◆)	OVI submetido a diferentes quantidades de descargas elétricas
6	10	OVI + T (▲)	OVI puro submetido a aquecimento a 130 °C
7	10	OVI + P + T (★)	OVI em contato com papel e submetido a aquecimento a 130 °C
8	10	OVI + Cu + T (●)	OVI em contato com cobre e submetido a aquecimento a 130 °C
9	10	OVI + P + Cu + T (▼)	OVI em contato com papel, cobre e submetido a aquecimento a 130 °C
10	10	OVI + DE + T (*)	OVI submetido a descargas elétricas e aquecimento a 130 °C
11	10	OVI + P + Cu + DE (■)	OVI submetido a descargas elétricas na presença de papel e cobre
12	10	OVI + P + Cu + DE + T (+)	OVI submetido a descargas elétricas na presença de papel e cobre e aquecimento a 130 °C

As cartas de controle multivariadas baseadas na PCA consistem na carta T^2 de *Hotelling* e na carta Q residual. A carta T^2 de *Hotelling* é construída a partir dos escores mais importantes das componentes principais, e determina se uma amostra tem um desvio sistemático em relação às amostras controle. A carta Q residual calcula os resíduos de uma amostra prevista no modelo PCA construído com as amostras controle (TÓRRES *et al.*, 2018). De forma geral, a carta T^2 acompanha a variância sistemática incluída no modelo, enquanto a carta Q residual monitora variações não sistemáticas não explicadas pelo modelo PCA das amostras controle.

Os valores de Q residual são calculados pela Equação 4 e seus limites de confiança podem ser estabelecidos de acordo com as Equações 5-7, como mostrado a seguir:

$$Q = e_i e_i^T = x_i (I - P_k P_k^T) x_i^T \quad (4)$$

em que e_i é a i -ésima linha da matriz de resíduo, P_k é a matriz dos k vetores de *loadings* retidos no modelo da PCA, I é a matriz identidade e x_i é a i -ésima linha da matriz contendo as amostras.

$$Q_\alpha = \Theta_1 \left[\frac{c_\alpha \sqrt{2\Theta_2 h_0^2}}{\Theta_1} + 1 + \frac{\Theta_2 h_0 (h_0 - 1)}{\Theta_1^2} \right]^{\frac{1}{h_0}} \quad (5)$$

sendo:

$$\Theta_i = \sum_{j=k+1}^n \lambda_j^i \text{ para } i = 1, 2, 3 \quad (6)$$

$$h_0 = 1 - \frac{2\Theta_1 \Theta_3}{3\Theta_2^2} \quad (7)$$

em que c_α é o desvio padrão correspondente à parte superior $(1 - \alpha)$ e k é o número de componentes principais do modelo (WISE *et al.*, 2006).

Já os valores de T^2 são calculados de acordo com Equação 8 e os limites de confiança, calculados por meio da distribuição F, como mostrado na Equação 9:

$$T^2 = (x - \bar{x})^T S^{-1} (x - \bar{x}) \quad (8)$$

em que x é o vetor da amostra e S a matriz de covariância dos escores do modelo construído.

$$T^2_{k,m,\alpha} = \frac{k(m-1)}{m-k} F_{k,m-k,\alpha} \quad (9)$$

onde m é o número de amostras utilizadas no modelo da PCA, k é o número de componentes principais escolhidas para os modelos e α é o desvio normal correspondente (ÁVILA *et al.*, 2012).

Os limites estatísticos de 95 e 99 % de confiança foram calculados utilizando as amostras controle que não foram submetidas a estresses térmico e elétrico e que atendem aos valores limites aceitáveis pelas normas técnicas. O limite de 95 % foi estabelecido como limite de alerta e o limite de 99 % como limite de ação (MILLER, J.N.; MILLER, 2005).

Para corroborar com os dados de FTIR, a PCA foi aplicada aos dados obtidos por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas. Os dados cromatográficos consistiram das áreas dos picos dos 20 compostos identificados por GC-MS de 32 amostras dos conjuntos 1 a 12 (Tabela 3.2), formando uma matriz 32 x 20. Nessa matriz foi realizado o autoescalamamento dos dados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, são apresentados os resultados obtidos:

- i) na caracterização dos óleos vegetal e mineral isolantes novos por meio das técnicas de FTIR-ATR e GC-MS;
- ii) nos estudos de envelhecimentos elétrico e térmico das amostras de OVI e OMI por meio das técnicas de FTIR-ATR e GC-MS;
- iii) nas análises físico-químicas (índice de acidez, viscosidade e densidade) desses fluidos; e
- iv) na análise quimiométrica do OVI.

4.1 Resultados das Análises do Óleo Vegetal Isolante

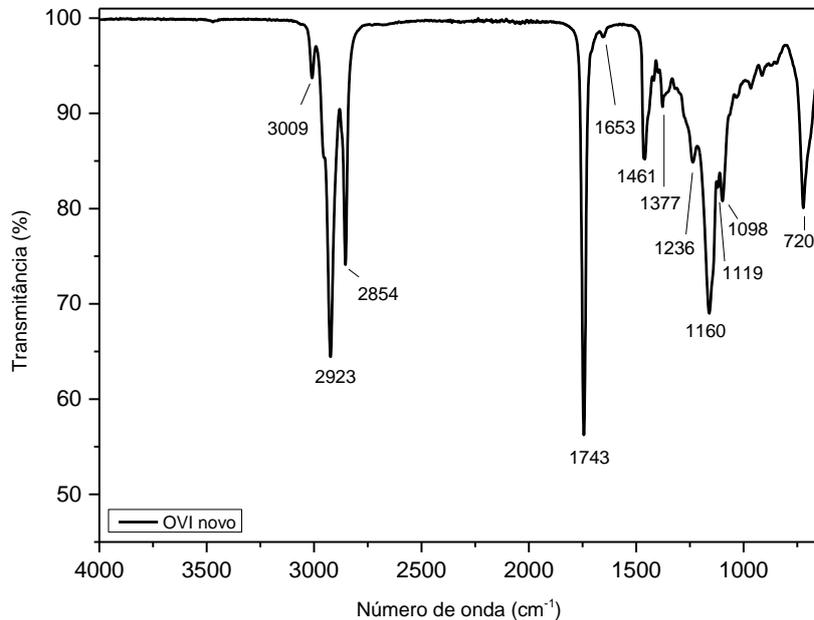
4.1.1 Caracterização do OVI Novo

A caracterização do óleo vegetal isolante novo quanto às propriedades físico-químicas foi realizada pela empresa Brastrafo, fornecedora do óleo. Os resultados dos ensaios físico-químicos do OVI Envirotemp FR3 novo estão apresentados na Tabela A.1 em Anexos.

Os parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela A.1 (Anexos) revelaram um óleo vegetal de boa qualidade isolante e em acordo com os valores de referência estabelecidos na norma técnica ABNT NBR-15422 para óleo vegetal novo, qualificando-o como propício para utilização neste trabalho.

A caracterização do óleo vegetal isolante novo quanto a composição química foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia de absorção vibracional na região do infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Na Figura 4.1 está apresentado o espectro de FTIR da amostra de OVI novo.

Figura 4.1 - Espectro de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do óleo vegetal isolante Envirotemp FR3 novo.



Fonte: Própria autora.

No espectro do óleo vegetal não oxidado (Figura 4.1), observa-se que as principais bandas foram em 3009 cm^{-1} atribuída a estiramento da ligação dupla cis de olefinas ($=\text{CH}$); 2923 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} características de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo metileno, respectivamente; a banda intensa em 1743 cm^{-1} atribuída a estiramento do grupo C=O de éster dos triglicerídeos; 1653 cm^{-1} referente a estiramento de ligação dupla de olefinas (C=C); 1461 cm^{-1} característica de deformação simétrica no plano do grupo metileno; 1377 cm^{-1} referente a deformação simétrica no plano do grupo metila; as bandas em 1236 , 1160 , 1119 e 1098 cm^{-1} atribuídas a estiramentos acoplados do grupo C-O-C de éster; e em 720 cm^{-1} que pode ser atribuída a deformação simétrica fora do plano de ligação dupla cis e deformação assimétrica no plano do grupo metileno (CUCOS *et al.*, 2018; HERCULANO *et al.*, 2021; MUIK *et al.*, 2007; TUDORACHI; MUSTATA, 2015; VLACHOS *et al.*, 2006).

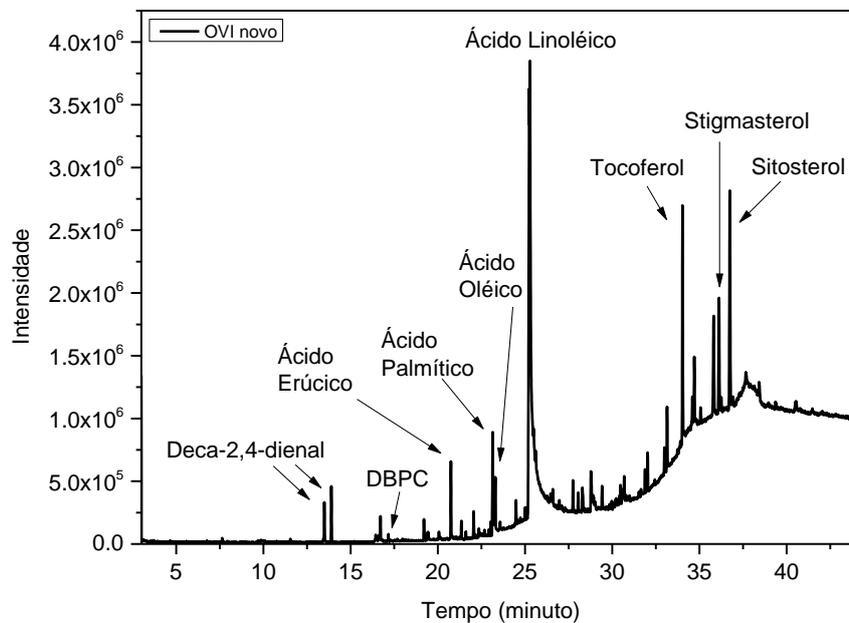
Sendo assim, a caracterização do óleo vegetal isolante novo por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR-ATR) permitiu determinar as bandas de absorção dos grupos químicos constituintes do óleo.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) abrange a faixa de comprimento de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} . A técnica

baseia-se no fato de que ligações e grupamentos químicos vibram em frequências específicas do comprimento de onda da radiação. Se a molécula receber luz na mesma energia de uma dessas vibrações, então a radiação será absorvida. Sendo assim, a análise dos óleos vegetal e mineral isolantes, novos e degradados, por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier permite determinar as bandas de absorção dos grupos químicos constituintes dos óleos (CUCOS *et al.*, 2018; VLACHOS *et al.*, 2006).

O perfil cromatográfico obtido por GC-MS do óleo vegetal novo diluído em acetato de etila está apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Perfil cromatográfico do óleo vegetal isolante Envirotemp FR3 novo obtido por GC-MS.



Fonte: Própria autora.

No cromatograma apresentado na Figura 4.2 estão presentes os picos das principais substâncias constituintes do óleo vegetal, como ácidos graxos e antioxidantes identificados com base em pesquisa de similaridade do espectro de massa com a Biblioteca Espectral de Massa NIST e subsequente interpretação manual.

Os ácidos graxos constituintes do óleo vegetal identificados por GC-MS (Figura 4.2) foram Z-ácido erúcido (C22:1) em 20,85 min, ácido palmítico (C16:0) em 23,14 min, Z-ácido oleico (C18:1) em 23,30 min e Z,Z-ácido linoleico (C18:2) em 25,20 minutos. E os antioxidantes identificados no óleo vegetal novo foram 2,6-di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC)

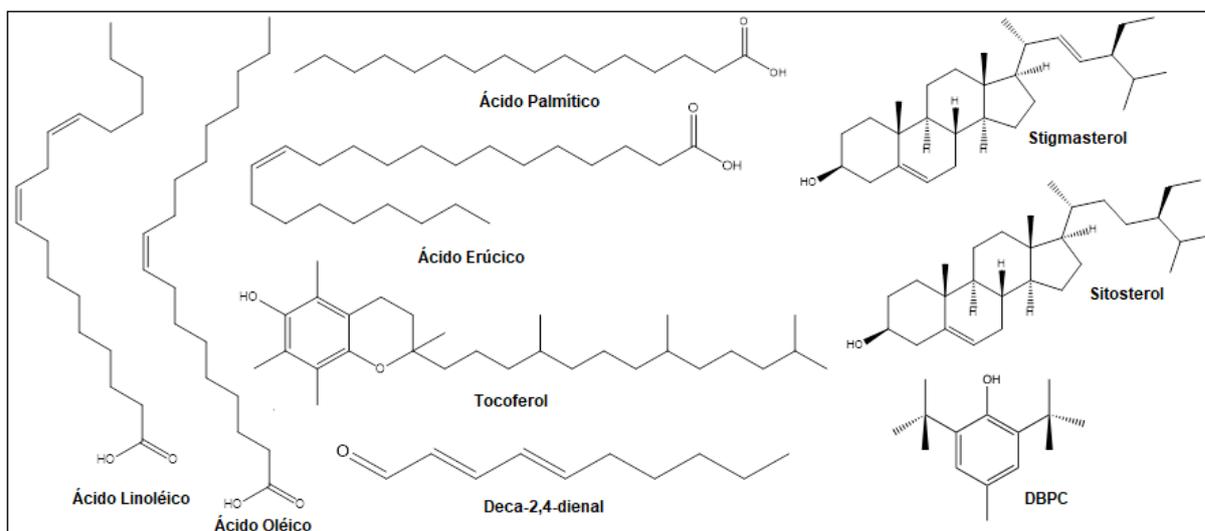
($t_R=17,16$ min), que é adicionado ao óleo, e tocoferol ($t_R=34,03$ min), estigmasterol ($t_R=36,13$ min) e sitosterol ($t_R=36,75$ min), que são antioxidantes naturais do óleo vegetal.

Além disso, observou-se a presença de E,Z-dec-2,4-dienal em 13,60 min e E,E-dec-2,4-dienal em 14,00 minutos. Esses compostos são resultantes da degradação do ácido linoleico e podem estar presentes no OVI novo devido ao contato com oxigênio do ar por meio da estocagem incorreta do óleo, uma vez que os óleos deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto oxidação.

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de substâncias voláteis ou volatilizáveis, sendo que a partir do tempo de retenção ao longo da análise pode-se provisoriamente identificar os compostos comparando-os com padrões pré-analisados. Os resultados não são totalmente conclusivos, pois em alguns casos dois componentes podem ter o mesmo tempo de retenção em determinadas condições de análise, entretanto, o acoplamento desta técnica à espectrometria de massas permite identificar esses compostos com precisão e confiabilidade, por meio da análise dos espectros de massas dos picos dos cromatogramas (MEHMOOD *et al.*, 2019).

As estruturas químicas dos compostos do óleo vegetal isolante novo identificados por GC-MS estão apresentadas na Figura 4.3, os espectros de massas desses compostos estão apresentados nas Figuras 4.4 a 4.13 e os produtos da oxidação do ácido linoleico estão apresentados na Figura 4.14.

Figura 4.3 - Estruturas químicas dos compostos do óleo vegetal isolante Envirotemp FR3 novo identificados por GC-MS.

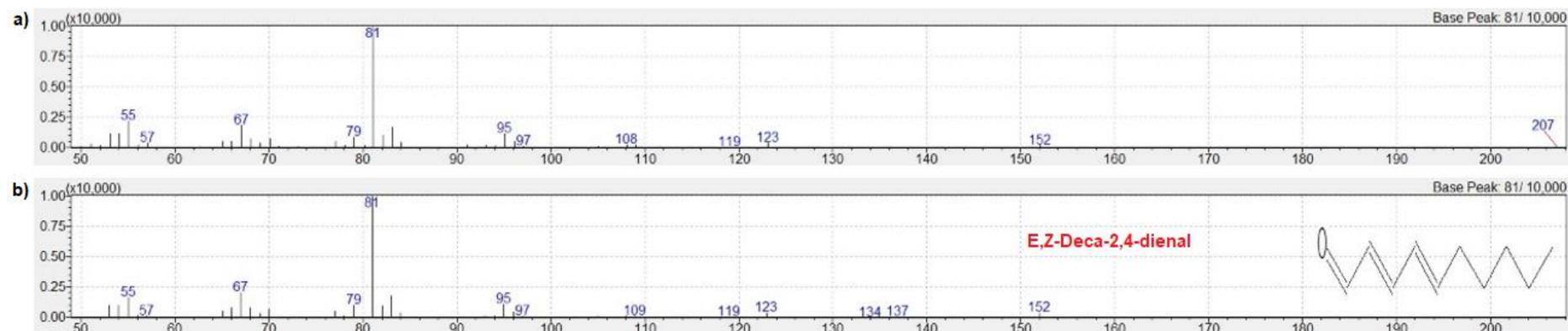


Fonte: Própria autora (Chemdraw).

Os compostos dos demais picos presentes no cromatograma não estão identificados por terem sido determinados no espectro de massas com probabilidade inferior a 75 %, então, as análises deste trabalho foram realizadas apenas em função dos compostos apresentados nos cromatogramas.

Os compostos identificados no cromatograma de GC-MS do OVI novo (Figura 4.2) e as bandas de absorção presentes no espectro de FTIR deste óleo (Figura 4.1) estão em acordo com o descrito na literatura, uma vez que os óleos vegetais contêm, além dos triacilgliceróis, diversos componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferol, proteínas, vitaminas, fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol), esteróis (estigmasterol), ceras (palmitato de cetila), hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno), carotenóides, clorofila, lactonas e metilcetonas (FOX; STACHOWIAK, 2007).

Figura 4.4 – a) Espectro de massas do composto E,Z-dec-2,4-dienal ($t_R=13,60$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



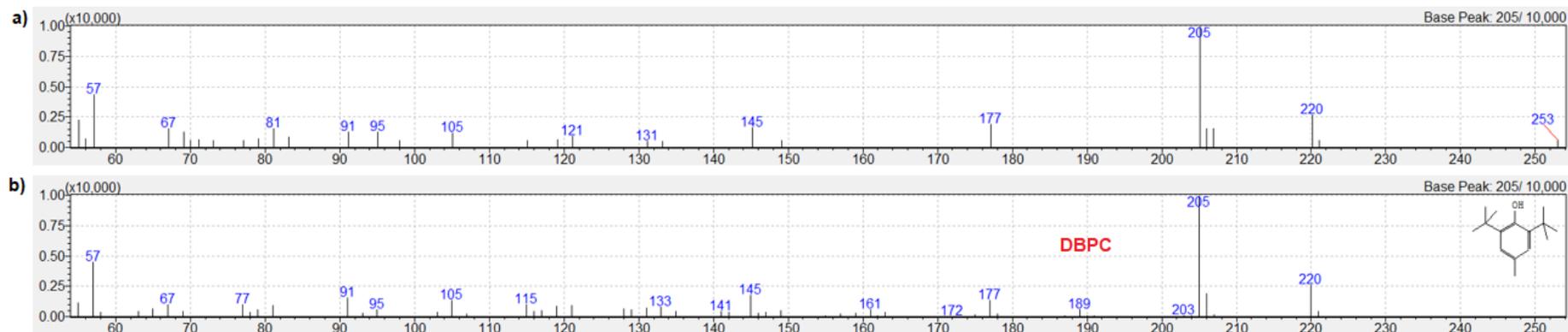
Fonte: Própria autora.

Figura 4.5 – a) Espectro de massas do composto E,E-dec-2,4-dienal ($t_R=14,00$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



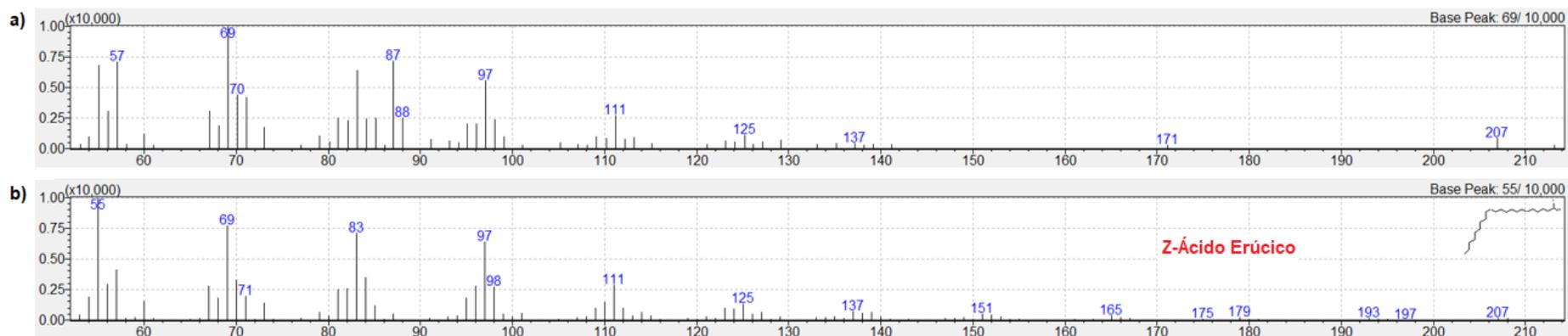
Fonte: Própria autora.

Figura 4.6 – a) Espectro de massas do composto 2,6-di-*tert*-butil-*p*-cresol (DBPC) ($t_{R}=17,16$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



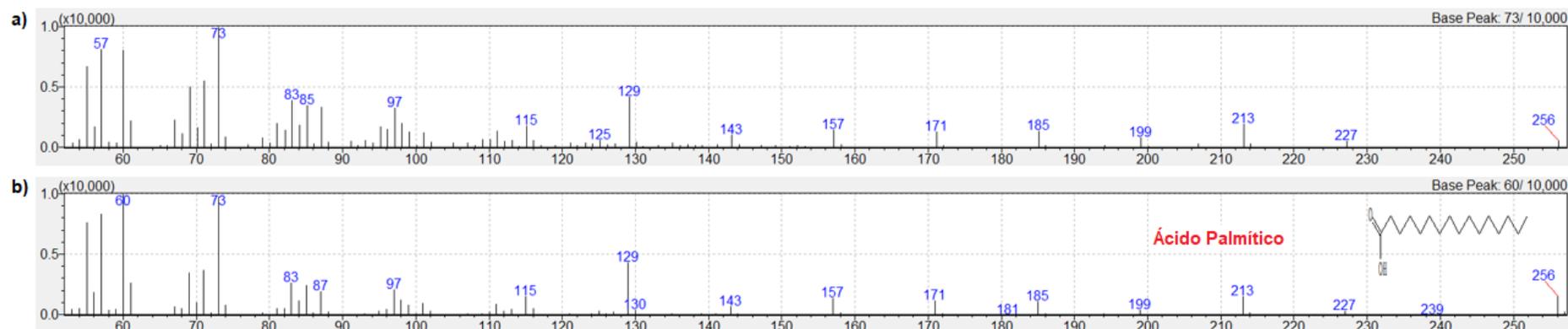
Fonte: Própria autora.

Figura 4.7 – a) Espectro de massas do composto Z-ácido erúcido ($t_{R}=20,85$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



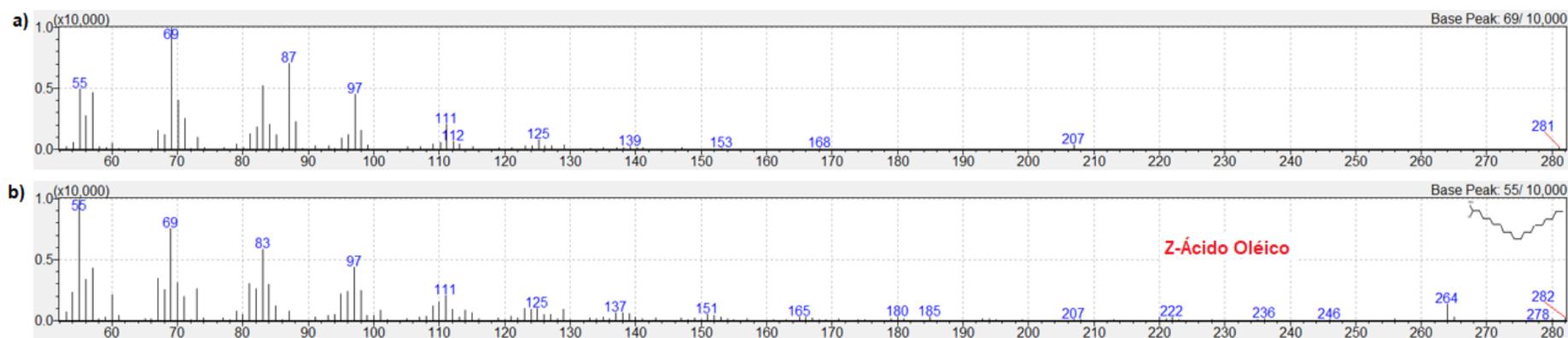
Fonte: Própria autora.

Figura 4.8 – a) Espectro de massas do composto ácido palmítico ($t_R=23,14$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



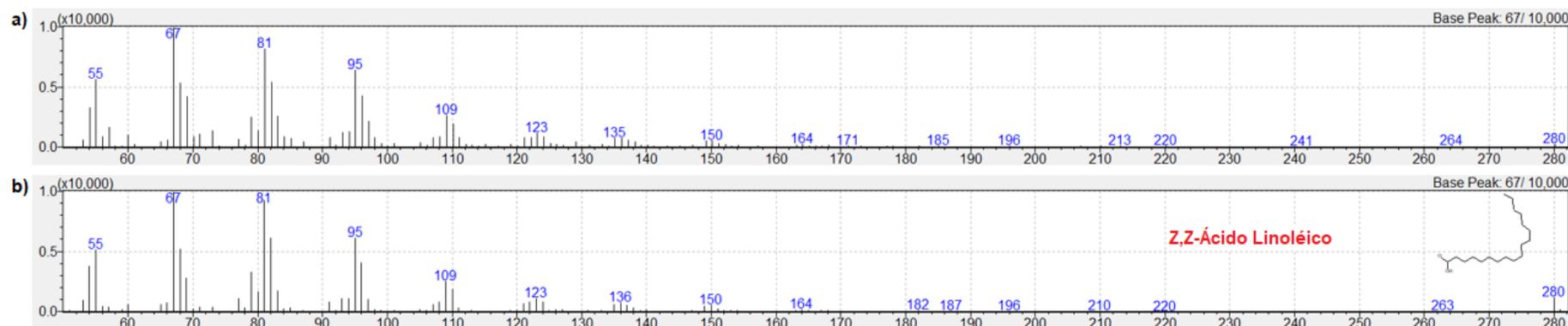
Fonte: Própria autora.

Figura 4.9 – a) Espectro de massas do composto Z-ácido oleico ($t_R=23,30$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



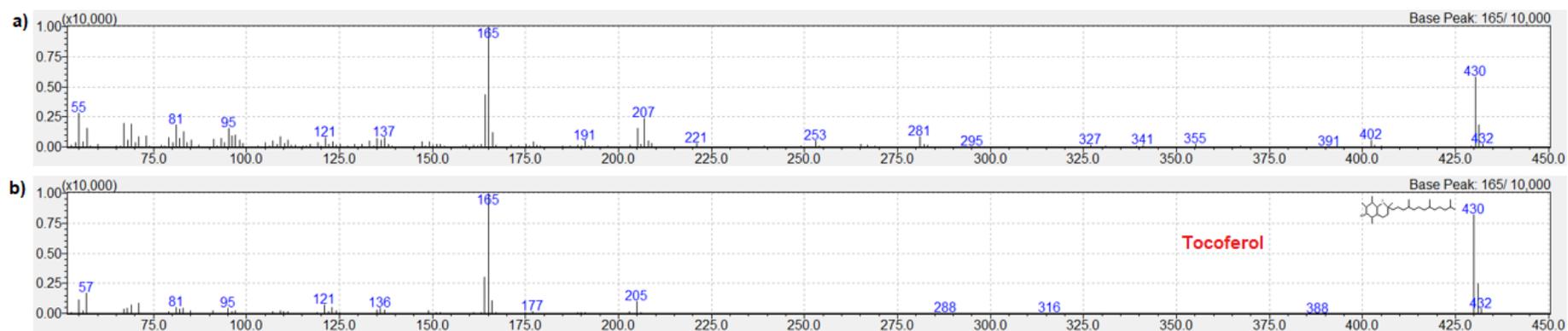
Fonte: Própria autora.

Figura 4.10 – a) Espectro de massas do composto Z,Z-ácido linoleico ($t_R=25,20$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



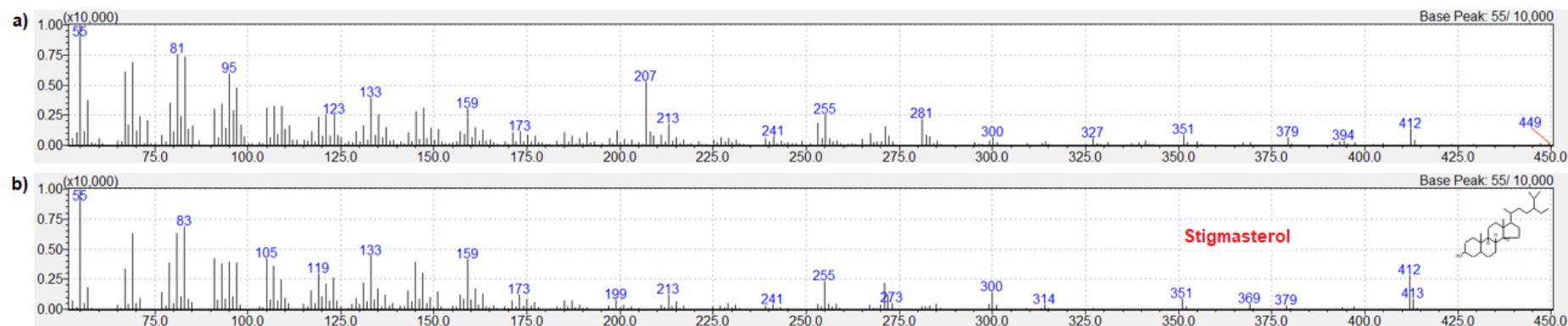
Fonte: Própria autora.

Figura 4.11 – a) Espectro de massas do composto tocoferol ($t_R=34,03$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



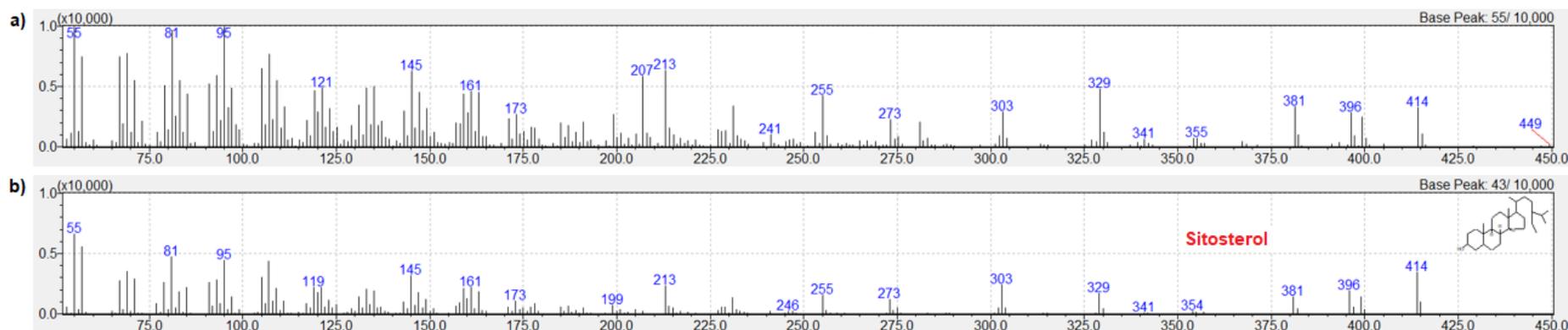
Fonte: Própria autora.

Figura 4.12 – a) Espectro de massas do composto estigmasterol ($t_R=36,13$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



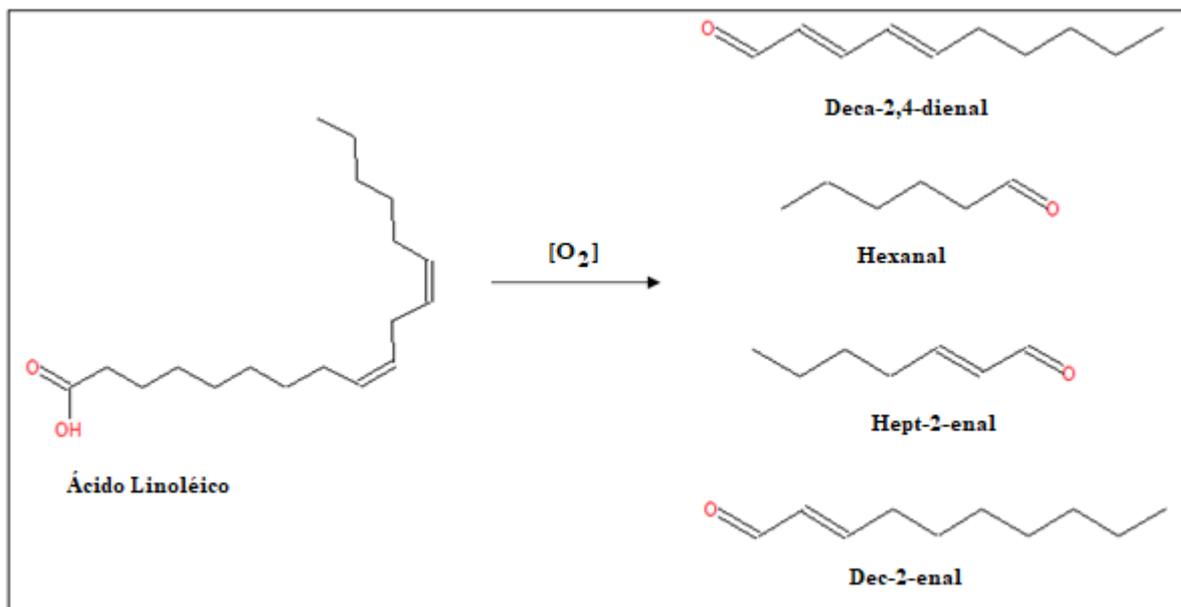
Fonte: Própria autora.

Figura 4.13 – a) Espectro de massas do composto sitosterol ($t_R=36,75$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OVI e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



Fonte: Própria autora.

Figura 4.14 - Produtos da termo-oxidação do ácido linoleico (18:2).



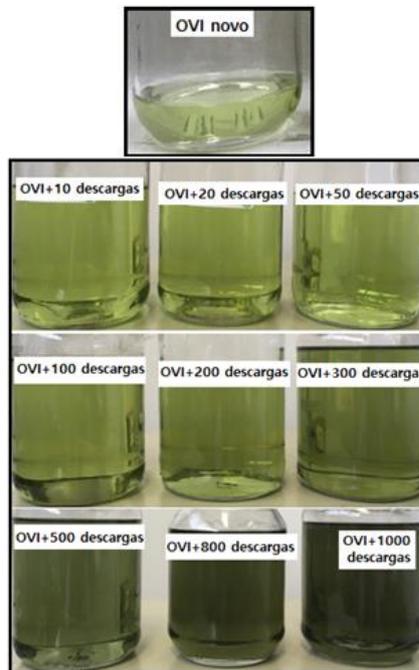
Fonte: Adaptado de FOX; STACHOWIAK, 2007; KESZLER; KRISKA; NÉMETH, 2000.

4.1.2 Resultados do Estudo do Envelhecimento Elétrico Acelerado do OVI

Após a caracterização do óleo vegetal isolante novo realizou-se o estudo do envelhecimento elétrico do OVI a fim de avaliar a influência das descargas parciais na degradação do óleo e a influência da aplicação dessas descargas na presença dos materiais utilizados no transformador, papel e cobre, no processo de degradação do óleo isolante.

Na Figura 4.15 estão apresentadas fotos do OVI novo e das amostras de OVI submetidas ao envelhecimento elétrico pela aplicação de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 descargas elétricas de 90 kV.

Figura 4.15 – Fotos do OVI novo e das amostras de OVI submetidas ao envelhecimento elétrico pela aplicação de 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 descargas elétricas de 90 kV.



Fonte: Própria autora.

Durante os ensaios de envelhecimento elétrico acelerado do OVI observou-se a carbonização do óleo ao redor dos eletrodos, sendo que tal carbonização já ocorreu após a aplicação de uma única descarga elétrica no óleo.

Com o aumento do número de descargas elétricas aplicadas, foi possível observar, visualmente, a alteração da cor do óleo vegetal, que mudou de verde amarelado para verde escuro, o que mostra que o estresse elétrico modificou a cor das amostras de OVI devido a carbonização do óleo, conforme apresentado na Figura 4.15.

4.1.2.1 Estudo do Envelhecimento Elétrico Acelerado do OVI por FTIR e GC-MS

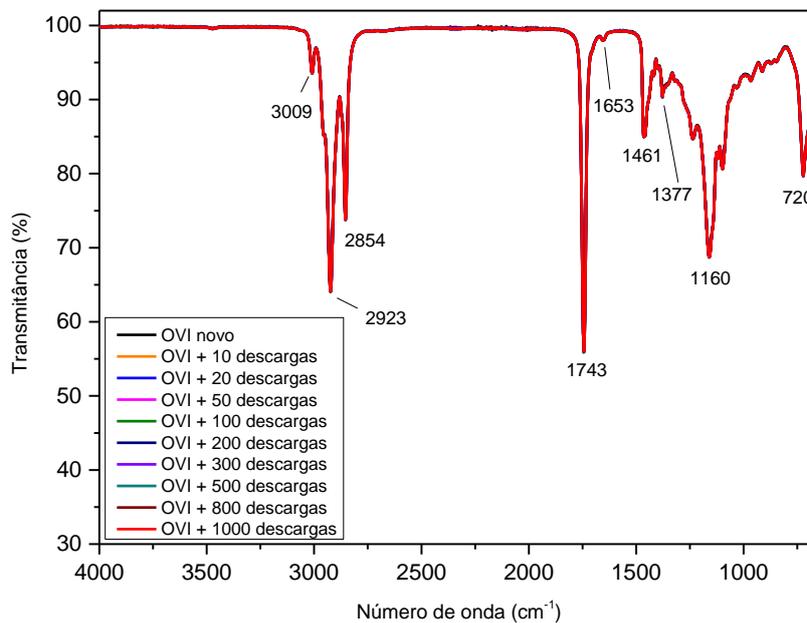
O aparecimento de compostos que não estavam presentes no óleo quando novo, demonstra a degradação do mesmo (WADA *et al.*, 2013b). A confirmação da degradação do OVI por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada investigando, nos espectros das amostras, o aparecimento de bandas de absorção atribuídas a compostos difundidos na literatura como sendo oriundos da degradação do óleo vegetal (FOX; STACHOWIAK, 2007; VASKOVA; BUCKOVA, 2015). Enquanto por meio da análise cromatográfica por GC-MS, a confirmação da degradação se deu pelo desaparecimento ou

diminuição dos picos de compostos constituintes do óleo e/ou pelo surgimento de novos compostos oriundos da degradação do OVI.

Estudou-se, primeiramente, o efeito somente das descargas parciais e, posteriormente, o efeito da aplicação das descargas na presença de papel isolante e cobre.

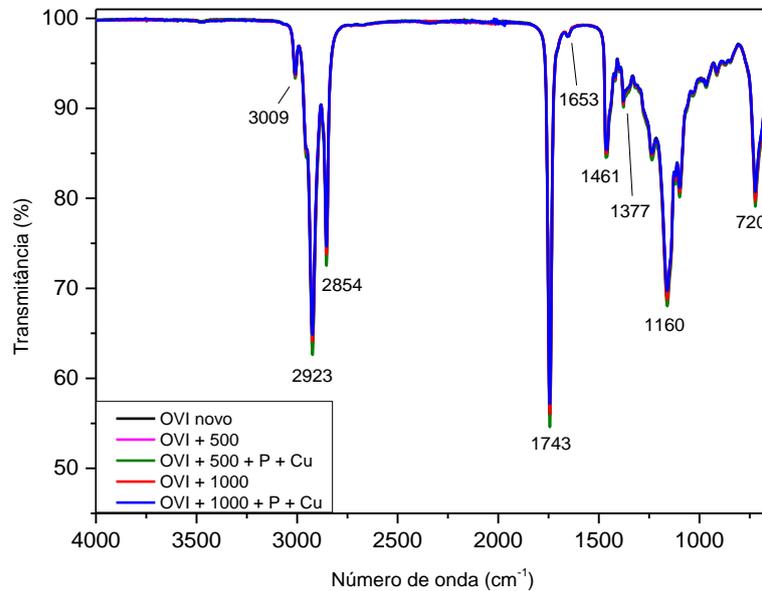
As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas nas amostras do OVI submetido ao envelhecimento elétrico na ausência e presença de papel isolante e cobre. Os espectros de FTIR dos sistemas OVI + 10, OVI + 20, OVI + 50, OVI + 100, OVI + 200, OVI + 300, OVI + 500, OVI + 800 e OVI + 1000 estão apresentados na Figura 4.16 e os espectros dos sistemas OVI + 500 + P + Cu e OVI + 1000 + P + Cu estão apresentados na Figura 4.17.

Figura 4.16 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI submetidas ao envelhecimento elétrico com diferentes números de descargas elétricas (de 10 a 1000).



Fonte: Própria autora.

Figura 4.17 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI submetidas ao envelhecimento elétrico com 500 e 1000 descargas na ausência e presença de papel isolante e cobre.

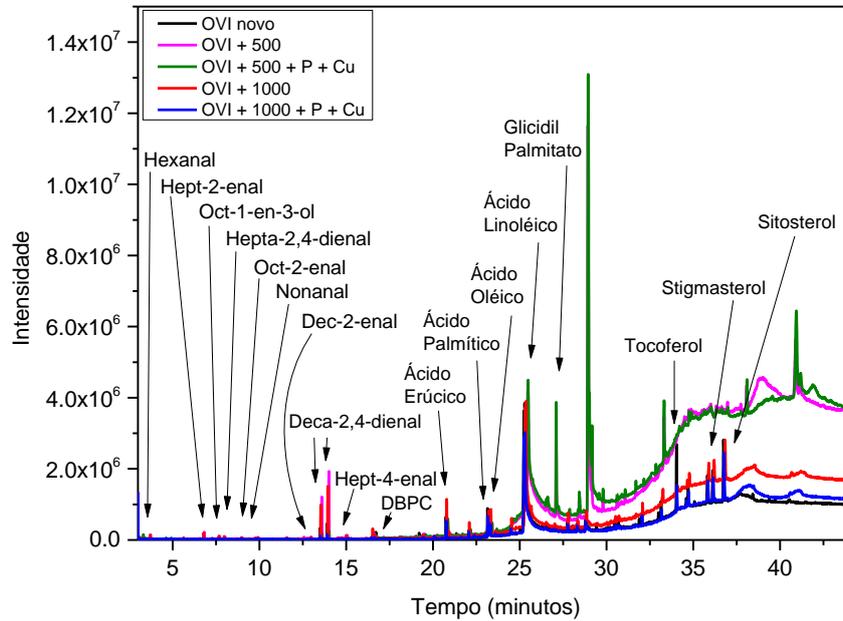


Fonte: Própria autora.

Na Figura 4.16 pode-se observar que os espectros dos nove sistemas estudados se sobrepõem ao espectro do OVI novo, apresentando bandas similares às do óleo vegetal novo e com intensidades semelhantes. O óleo vegetal, quando submetido somente a descargas elétricas (de 10 a 1000), não apresenta alteração no espectro no infravermelho. O mesmo se observa para os sistemas OVI + 500 + P + Cu e OVI + 1000 + P + Cu (Figura 4.17). Isso mostra que somente descargas elétricas não são suficientes para degradar o óleo vegetal a nível de formar compostos em concentração acima do limite de detecção da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. E ainda, que a presença de papel e cobre na aplicação das descargas elétricas não provocou surgimento de novas bandas de absorção no espectro no infravermelho, demonstrando que essas condições também não são suficientes para degradar o óleo vegetal a nível de formar compostos em concentração acima do limite de detecção da técnica de FTIR.

Como não foram observadas alterações nos espectros de FTIR das amostras de OVI submetidas a até 1000 descargas elétricas, realizou-se análise cromatográfica por GC-MS apenas das amostras de OVI submetidas a 500 e 1000 descargas elétricas na ausência e presença de papel e cobre, cujos cromatogramas estão apresentados na Figura 4.18.

Figura 4.18 – Cromatogramas obtidos por GC-MS do OVI novo e das amostras dos sistemas OVI + 500, OVI + 500 + P + Cu, OVI + 1000 e OVI + 1000 + P + Cu.



Fonte: Própria autora.

Diferentes regiões dos cromatogramas obtidos por GC-MS da Figura 4.18 foram expandidas e estão apresentadas na Figura A.1, em Apêndice A, para melhor visualização e comparação dos perfis cromatográficos das amostras.

Nas Figuras 4.18 e A.1 é possível observar alterações nos cromatogramas do OVI submetido a descargas elétricas, como o surgimento e/ou desaparecimento de compostos, demonstrando a degradação do óleo vegetal com o estresse elétrico.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os compostos identificados nesses quatro sistemas do estudo do envelhecimento elétrico acelerado do OVI, extraídos dos cromatogramas obtidos por GC-MS (Figura 4.18 e Figura A.1 no Apêndice A).

Tabela 4.1 – Compostos identificados nos sistemas, por GC-MS, após estudo do envelhecimento elétrico acelerado do OVI.

Sistema*	Composto/Alteração da área do pico			
	Aumenta	Diminui	Surge	Desaparece
OVI + 500	E,Z-Dec-2,4-dienal ($t_R=13,60$ min) E,E-Dec-2,4-dienal ($t_R=14,00$ min)	Z-Ácido erúcido ($t_R=20,85$ min) Ácido palmítico ($t_R=23,15$ min) Z-Ácido oleico ($t_R=23,30$ min) Z,Z-Ácido linoleico ($t_R=25,20$ min)	Hexanal ($t_R=3,70$ min) E-Hept-2-enal ($t_R=6,80$ min) Oct-1-en-3-ol ($t_R=7,30$ min) E,E-Hept-2,4-dienal ($t_R=8,00$ min) E-Oct-2-enal ($t_R=9,00$ min) Nonanal ($t_R=9,90$ min) E-Dec-2-enal ($t_R=12,98$ min) Hept-4-enal ($t_R=15,00$ min) Glicidil Palmitato ($t_R=27,09$ min)	DBPC ($t_R=17,16$ min) Tocoferol ($t_R=34,03$ min) Estigmasterol ($t_R=36,13$ min) Sitosterol ($t_R=36,75$ min)
OVI + 500 + P + Cu	X	E,Z-Dec-2,4-dienal ($t_R=13,60$ min) E,E-Dec-2,4-dienal ($t_R=14,00$ min) Z-Ácido erúcido ($t_R=20,85$ min) Ácido palmítico ($t_R=23,15$ min) Z-Ácido oleico ($t_R=23,30$ min) Z,Z-Ácido linoleico ($t_R=25,20$ min)	Glicidil Palmitato ($t_R=27,09$ min)	DBPC ($t_R=17,16$ min) Tocoferol ($t_R=34,03$ min) Estigmasterol ($t_R=36,13$ min) Sitosterol ($t_R=36,75$ min)
OVI + 1000	E,Z-Dec-2,4-dienal ($t_R=13,60$ min) E,E-Dec-2,4-dienal ($t_R=14,00$ min) Z-Ácido erúcido ($t_R=20,85$ min)	Ácido palmítico ($t_R=23,15$ min) Z-Ácido oleico ($t_R=23,30$ min) Z,Z-Ácido linoleico ($t_R=25,20$ min) Estigmasterol ($t_R=36,13$ min) Sitosterol ($t_R=36,75$ min)	Hexanal ($t_R=3,70$ min) E-Hept-2-enal ($t_R=6,80$ min) Oct-1-en-3-ol ($t_R=7,30$ min) E,E-Hept-2,4-dienal ($t_R=8,00$ min) E-Oct-2-enal ($t_R=9,00$ min) Nonanal ($t_R=9,90$ min) E-Dec-2-enal ($t_R=12,98$ min) Hept-4-enal ($t_R=15,00$ min)	DBPC ($t_R=17,16$ min) Tocoferol ($t_R=34,03$ min)
OVI + 1000 + P + Cu	Z-Ácido oleico ($t_R=23,30$ min) Z,Z-Ácido linoleico ($t_R=25,20$ min)	E,Z-Dec-2,4-dienal ($t_R=13,60$ min) E,E-Dec-2,4-dienal ($t_R=14,00$ min) Z-Ácido erúcido ($t_R=20,85$ min) Ácido palmítico ($t_R=23,15$ min) Tocoferol ($t_R=34,03$ min) Estigmasterol ($t_R=36,13$ min) Sitosterol ($t_R=36,75$ min)	X	DBPC ($t_R=17,16$ min)

*OVI + 500 = OVI submetido a 500 descargas elétricas; OVI + 500 + P + Cu = OVI submetido a 500 descargas elétricas na presença de papel e cobre; OVI + 1000 = OVI submetido a 1000 descargas elétricas; OVI + 1000 + P + Cu = OVI submetido a 1000 descargas elétricas na presença de papel e cobre.

Pode-se observar na Tabela 4.1 que a aplicação de 1000 descargas elétricas no OVI na ausência de papel isolante (OVI + 1000) provocou o aumento da área dos picos referentes ao composto dec-2,4-dienal e ácido erúxico; a diminuição da área dos picos referentes aos ácidos palmítico, oleico e linoleico e dos antioxidantes estigmasterol e sitosterol; a formação dos compostos hexanal, hept-2-enal, oct-1-en-3-ol, hept-2,4-dienal, oct-2-enal, nonanal, dec-2-enal e hept-4-enal; e o desaparecimento dos picos dos antioxidantes DBPC e tocoferol. No cromatograma do sistema OVI + 500 observou-se o aumento da área dos picos referentes ao composto dec-2,4-dienal; a diminuição da área dos picos referentes aos ácidos erúxico, palmítico, oleico e linoleico; a formação dos compostos hexanal, hept-2-enal, oct-1-en-3-ol, hept-2,4-dienal, oct-2-enal, nonanal, dec-2-enal, hept-4-enal e glicidil palmitato; e o desaparecimento dos picos dos quatro antioxidantes DBPC, tocoferol, estigmasterol e sitosterol.

Essas alterações nos cromatogramas são evidências da degradação do óleo vegetal, visto que a ausência dos antioxidantes acelerou o processo de degradação do óleo vegetal, uma vez que os radicais livres reagiram com o óleo ao invés de reagir com os antioxidantes. O aumento dos picos do dec-2,4-dienal e a formação de novos aldeídos (hexanal, hept-2-enal e dec-2-enal) estão relacionados com a diminuição do teor de ácido linoleico, uma vez que os produtos da degradação desse ácido são os referidos aldeídos (FOX; STACHOWIAK, 2007). Portanto, somente as descargas elétricas são suficientes para iniciar o processo de degradação do OVI.

No cromatograma do sistema OVI + 1000 + P + Cu observou-se o aumento da área dos picos dos ácidos oleico e linoleico; a diminuição da área dos dois picos referentes ao dec-2,4-dienal, dos ácidos erúxico e palmítico e dos antioxidantes tocoferol, estigmasterol e sitosterol; e o desaparecimento do pico do antioxidante DBPC. Para o sistema OVI + 500 + P + Cu, observou-se no cromatograma a diminuição da área dos dois picos referentes ao dec-2,4-dienal, dos ácidos erúxico, palmítico, oleico e linoleico; a formação do composto glicidil palmitato; e o desaparecimento dos picos dos antioxidantes DBPC, tocoferol, estigmasterol e sitosterol.

É possível observar que os sistemas OVI + 500 e OVI + 1000 apresentam um maior número de compostos oriundos da degradação do ácido linoleico e de reações posteriores no processo de envelhecimento do óleo, em comparação com outros dois sistemas, visto que a formação dos compostos hexanal, hept-2-enal, oct-1-en-3-ol, hept-2,4-dienal, oct-2-enal, nonanal, dec-2-enal e hept-4-enal, produtos da oxidação do OVI, ocorreu somente nos sistemas OVI + 500 e OVI + 1000. Além disso, os sistemas OVI + 1000 e OVI + 1000 + P + Cu ainda

possuem ação antioxidante, visto que houve conservação dos antioxidantes estigmasterol e sitosterol, e o tocoferol ainda estava presente neste último sistema; e a presença do composto glicidil palmitato, oriundo de reações com o ácido palmítico, indicativo da degradação do óleo vegetal, foi identificada somente nos sistemas OVI + 500 e OVI + 500 + P + Cu.

A formação do composto glicidil palmitato pode ser explicada pela ocorrência de reações de oxidação da cadeia lateral do ácido linoleico que podem formar o álcool prop-2-enol; este reage com ácido palmítico presente no meio formando éster que, posteriormente, epoxida formando o glicidil palmitato na presença de oxigênio.

Assim, na análise dos cromatogramas obtidos por GC-MS dos sistemas OVI + 500, OVI + 500 + P + Cu, OVI + 1000 e OVI + 1000 + P + Cu é possível observar que as descargas parciais acumuladas alteram a composição química do óleo vegetal formando compostos de degradação na presença e ausência de papel isolante, os quais não puderam ser detectados por FTIR. Wang e colaboradores (2018) determinaram que a degradação por descarga elétrica no OVI é menor que no OMI (WANG, Y. *et al.*, 2018), o que é mais uma vantagem do OVI em relação ao OMI.

Porém, comparando os cromatogramas dos sistemas nos quais as descargas elétricas foram aplicadas na ausência e presença de papel, é possível observar que nos sistemas OVI + 500 e OVI + 1000 ocorreu o aumento da área dos picos do composto dec-2,4-dienal juntamente com a formação de novos compostos (hexanal, hept-2-enal e dec-2-enal), enquanto nos sistemas OVI + 500 + P + Cu e OVI + 1000 + P + Cu ocorreu a diminuição da área dos picos do dec-2,4-dienal e não houve formação desses novos compostos. Uma vez que dec-2,4-dienal, hexanal, hept-2-enal e dec-2-enal são produtos da oxidação do ácido linoleico, uma menor formação desses compostos pode estar associada a um menor nível de degradação do óleo vegetal, sugerindo que o papel Kraft tem influência nas diferenças entre os perfis cromatográficos desses sistemas.

Ressalta-se que o aspecto benéfico da celulose sobre a degradação do óleo vegetal deve ser conhecido para a indústria de transformadores, pois poderá alterar o projeto dos mesmos, face estes resultados.

O processo de envelhecimento do óleo vegetal, assim como do óleo mineral, é devido, principalmente, à oxidação que é uma reação progressiva. A oxidação do óleo vegetal inicia-se com a formação de radicais livres pela remoção de um átomo de hidrogênio fracamente ligado localizado próximo a uma ligação dupla entre carbonos do ácido graxo (FOX; STACHOWIAK, 2007). Portanto, as regiões de insaturação nas moléculas do óleo vegetal são mais suscetíveis à oxidação.

Outra reação de degradação que ocorre concomitantemente com a oxidação, nos óleos vegetais, é a hidrólise. Esta é uma reação autocatalítica, porque as próprias moléculas de ácidos graxos livres aceleram a reação de hidrólise (BANDARA *et al.*, 2016).

O óleo vegetal, devido a sua composição química, tem maior afinidade com a água quando comparado ao óleo mineral (NAIDU; RAO; SURESH, 2022; QIU; ZHANG; YANG; DU; *et al.*, 2021; QIU; ZHANG; YANG; ZHANG; *et al.*, 2021), o que favorece a reação de hidrólise da celulose imersa no OVI, no início do processo de contato entre óleo e papel. Como o papel possui região amorfa porosa que adsorve água, ele fica mais vulnerável à hidrólise (VELOSO; NORONHA; SILVA, 2011).

A degradação do óleo vegetal inicia-se com a saturação das cadeias carbônicas dos triglicerídeos, que posteriormente, se quebram em ácidos graxos e glicerol. Os ácidos graxos formados no OVI migram para o papel, atraídos pelos sítios de ligação que foram formados na hidrólise da celulose. Esses ácidos vão esterificar com os grupos hidroxila da celulose e essa esterificação vai promover uma interação apolar que vai fortalecer as ligações C-C e C-O da celulose. Além disso, forma-se uma camada apolar que impede a migração de água do óleo para o papel, protegendo-o (BANDARA *et al.*, 2016).

Dessa forma, no óleo vegetal, o papel conserva o óleo pelo processo de esterificação que ocorre entre moléculas de celulose e moléculas de ácido graxo. E o óleo vegetal conserva o papel por ser capaz de dissolver mais moléculas de água, quando comparado ao OMI, diminuindo as reações de hidrólise da celulose ao longo do tempo (BANDARA *et al.*, 2016).

Sendo assim, os dados obtidos para as amostras submetidas ao envelhecimento elétrico acelerado sugerem que o papel atua protegendo o óleo vegetal da degradação, por meio do processo de esterificação entre as moléculas de ácido graxo e de celulose.

A umidade atua como agente catalisador na decomposição da celulose, diminuindo, conseqüentemente, a vida útil do transformador elétrico. A grande afinidade do OVI com a água contribui para o aumento da vida útil do isolamento sólido do transformador. Estudos de envelhecimento mostram que o papel isolante tem sua vida estendida na presença de óleos vegetais em comparação aos transformadores isolados com óleo mineral (FOX; STACHOWIAK, 2007; WILHELM *et al.*, 2011).

Os efeitos de partículas de metal, como cobre e ferro, nas propriedades elétricas de óleos isolantes, minerais e vegetais, foram estudados por Wang e colaboradores (2018), que concluíram que essas partículas de metal não apenas aceleram a oxidação, como também reduzem a tensão de ruptura dos óleos isolantes. Além disso, verificaram que o efeito das

partículas na tensão de ruptura do OMI é ligeiramente maior que o efeito no óleo vegetal, o que deve ser atribuído à menor viscosidade do óleo mineral (WANG, K. *et al.*, 2018).

4.1.3 Resultados do Estudo do Envelhecimento Térmico Acelerado do OVI

Os ensaios de envelhecimento térmico acelerado do OVI permitiram estudar a influência da temperatura na degradação do óleo isolante. Para isso, estudou-se o óleo sob efeito somente da temperatura, da temperatura juntamente com as descargas parciais e da temperatura simultaneamente com os materiais papel isolante e cobre.

Fotos dos sistemas OVI puro e OVI + 1000 após envelhecimento térmico acelerado a 130°C por 96 e 480 horas estão apresentadas nas Figuras 4.19 e 4.20, respectivamente.

Figura 4.19 – Fotos dos sistemas OVI puro e OVI + 1000 após 96 horas do envelhecimento térmico acelerado a 130°C.



Fonte: Própria autora.

Figura 4.20 – Fotos dos sistemas OVI puro e OVI + 1000 após 480 horas do envelhecimento térmico acelerado a 130°C.



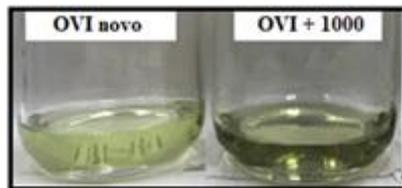
Fonte: Própria autora.

Ao longo do processo de envelhecimento térmico foi possível observar, visualmente, que as amostras de OVI, além do escurecimento, apresentaram-se no estado gelatinoso. A cor das amostras de OVI passou de verde claro para amarelo escuro e depois o óleo ficou marrom e na forma gelatinosa, conforme apresentado nas Figuras 4.19 e 4.20 para o sistema OVI + 1000.

Com 96 horas de aquecimento os sistemas OVI + 1000, OVI + Cu e OVI + P + Cu apresentaram alteração da coloração para amarelo e com 480 horas de aquecimento (Figura 4.20) apresentaram coloração marrom e ocorreu a polimerização do óleo; enquanto os sistemas OVI puro e OVI + P apresentaram coloração amarelada e permaneceram na forma líquida mesmo após 480 horas de aquecimento na estufa (Figura 4.20).

Enquanto as amostras controle, que não foram submetidas ao aquecimento, não apresentaram alterações na coloração após 1080 horas, permanecendo da mesma cor do óleo vegetal novo, conforme apresentado na Figura 4.21.

Figura 4.21 – Foto das amostras controle (sem aquecimento) dos sistemas OVI puro e OVI + 1000 após 1080 horas sob o abrigo da luz e em temperatura ambiente.



Fonte: Própria autora.

Quando os óleos vegetais são aquecidos a altas temperaturas, o processo de oxidação é acelerado, ocorrendo reações de decomposição termooxidativa e oxipolimerização. Durante o aquecimento do óleo, uma série complexa de reações produz compostos altamente reativos como os radicais livres de ácidos graxos, que por sua vez originam aldeídos, dienos conjugados, hidroperóxidos, monômeros cíclicos e compostos poliméricos de alta massa molecular que degradam o óleo alterando suas propriedades físico-químicas e elétricas.

A temperatura em que o processo ocorre causa mudanças na estrutura química do óleo, resultando em alterações como isomerização e reações de cisão (aldeídos e cetonas), formando diversos produtos de degradação, como epóxidos e hidroperóxidos (ADHVARYU *et al.*, 2000; WALT KING; SEERY; BLEFFERT, 1975).

A estabilidade térmica dos óleos depende da sua estrutura química, sendo que óleos com ácidos graxos insaturados são menos estáveis que os saturados. Nos óleos vegetais, as insaturações presentes na cadeia carbônica são um alvo importante de ataques de agentes oxidantes como radicais livres e metais que atuam como catalisadores de processos oxidativos. Os radicais livres, compostos resultantes da quebra de peróxidos e hidroperóxidos formados durante o processo de oxidação dos óleos, dão origem a compostos de oxidação secundária

como aldeídos e cetonas. A reação de oxidação pode ser acelerada pelo calor, umidade, luz e traços de metais, como cobre e ferro (ADHVARYU *et al.*, 2000).

Outros indicativos da degradação dos óleos vegetais são a formação de polímeros e de monômeros cíclicos de ácidos graxos, que são compostos resultantes da oxidação dos óleos vegetais e fazem parte dos resíduos não-voláteis. Os monômeros mais comuns provêm de ácidos graxos com 18 carbonos, poli-insaturados, que ciclizam e sofrem uma dupla substituição no anel. A formação de monômeros cíclicos é mais pronunciada nos aquecimentos intermitentes dos óleos vegetais (WALTKING; SEERY; BLEFFERT, 1975).

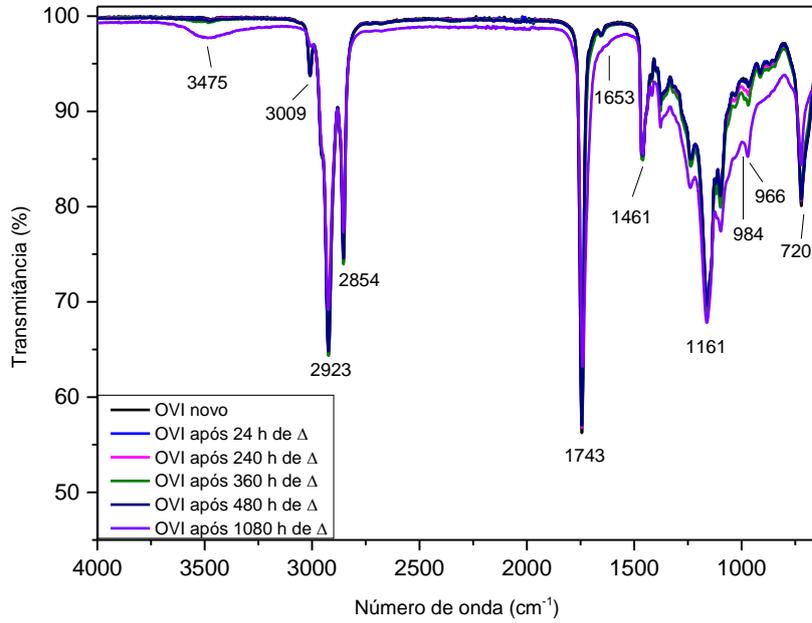
Além disso, os hidroperóxidos são formados em óleos vegetais que possuem alto teor de ácidos graxos poli-insaturados durante a estocagem, na presença de traços de oxigênio. A formação de hidroperóxidos e dienos conjugados está relacionada à queda da concentração de α -tocoferóis. Logo, a formação de hidroperóxidos e dienos conjugados, alvos fáceis de ataques por radicais livres, formados sob altas temperaturas, deterioram o óleo (ADHVARYU *et al.*, 2000).

A formação desses compostos muda a coloração do óleo, tornando-o escuro dependendo do nível de degradação, e pode ocorrer a polimerização do óleo no estágio final da degradação.

4.1.3.1 Estudo do Envelhecimento Térmico Acelerado do OVI por FTIR-ATR

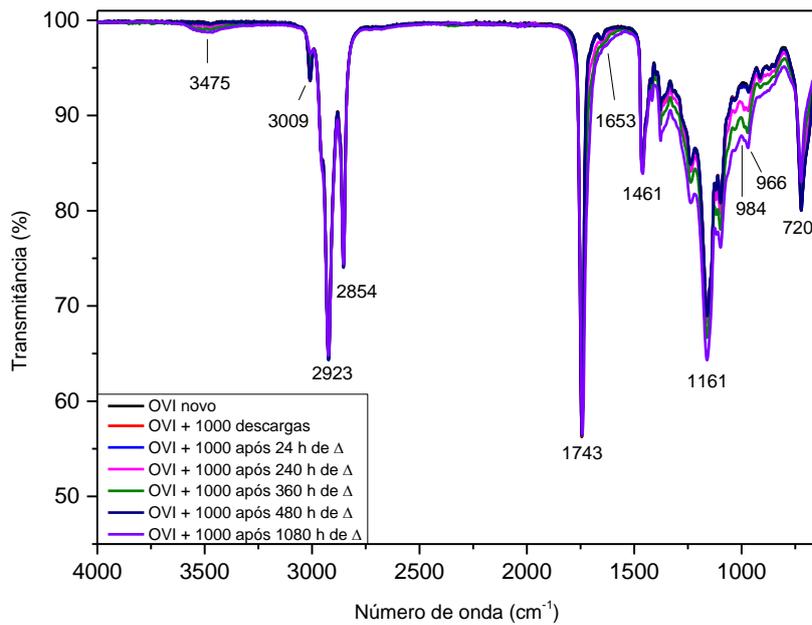
Os espectros de absorção na região do infravermelho dos seis sistemas estudados com o óleo vegetal, que foram OVI, OVI + 1000, OVI + P, OVI + Cu, OVI + P + Cu e OVI + 1000 + P + Cu, submetidos ao envelhecimento térmico acelerado a 130 °C por até 1080 horas estão apresentados nas Figuras 4.22 a 4.27.

Figura 4.22 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e do sistema OVI após 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



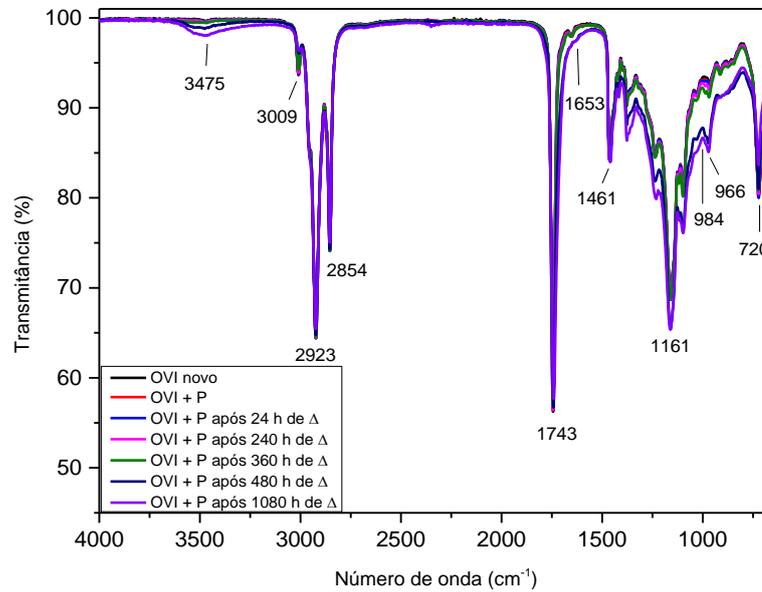
Fonte: Própria autora.

Figura 4.23 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI submetidas a 1000 descargas elétricas após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



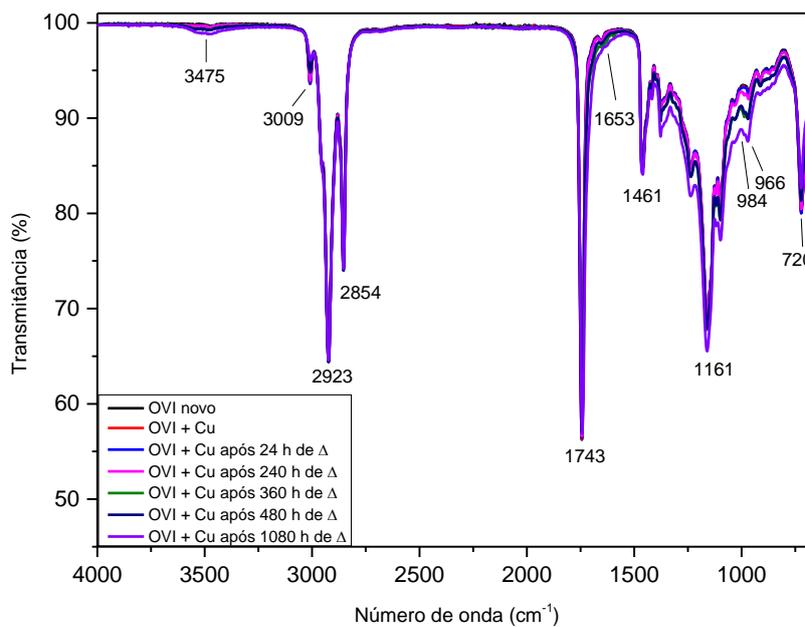
Fonte: Própria autora.

Figura 4.24 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI em contato com papel isolante após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 $^{\circ}\text{C}$.



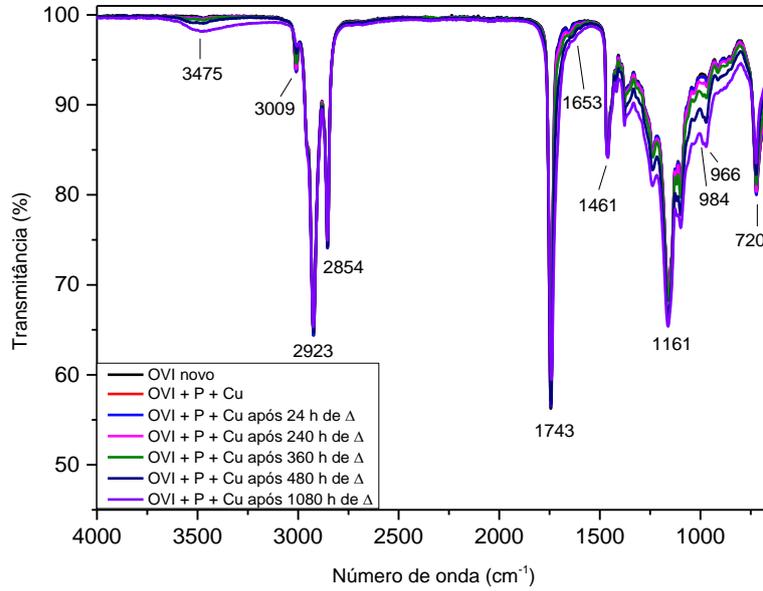
Fonte: Própria autora.

Figura 4.25 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI em contato com cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 $^{\circ}\text{C}$.



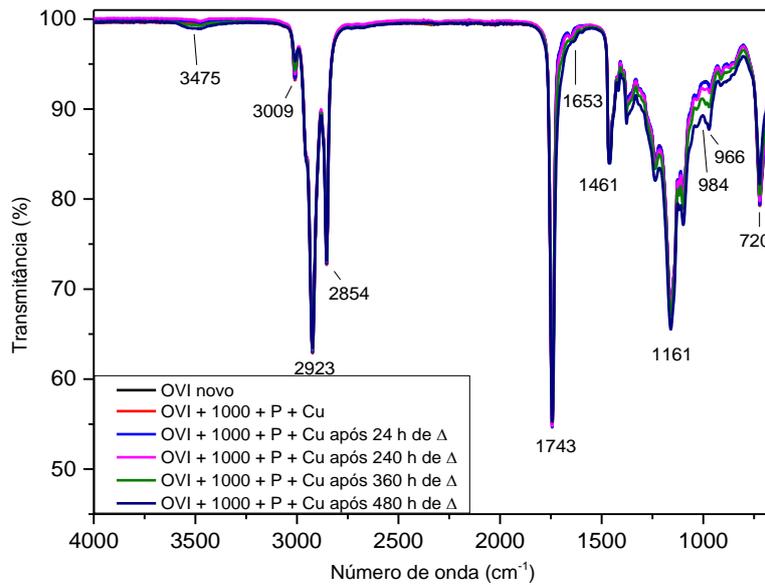
Fonte: Própria autora.

Figura 4.26 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI em contato com papel e cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

Figura 4.27 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OVI novo e das amostras de OVI submetidas a 1000 descargas elétricas e contato com papel isolante e cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

Analisando-se os espectros das Figuras 4.22 a 4.27 é possível observar que todos os sistemas estudados com OVI apresentaram comportamento semelhante frente à técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Porém, pequenas alterações nas bandas são observadas em todos os sistemas, mostrando que a temperatura altera a composição do óleo, uma vez que a temperatura provocou as reações de degradação e oxidação.

No processo de degradação dos óleos vegetais são formados compostos altamente reativos, como os radicais livres de ácidos graxos, que por sua vez originam aldeídos, dienos conjugados, hidroperóxidos, monômeros cíclicos e compostos poliméricos de alta massa molecular.(FOX; STACHOWIAK, 2007; MOHAN RAO *et al.*, 2019; RAFIQ, M. *et al.*, 2015)

Durante o processo de oxidação do óleo vegetal, observou-se nos espectros de FTIR (Figuras 4.22 a 4.27) a diminuição da banda em 720 cm^{-1} , o que está de acordo com a quebra das ligações duplas cis; o aumento das bandas em 966 cm^{-1} e 984 cm^{-1} pode ser atribuído à formação de ligações duplas trans; as bandas em 1161 cm^{-1} e 1461 cm^{-1} permanecem praticamente inalteradas; a diminuição da banda em 1653 cm^{-1} pode ser atribuída à quebra de ligações duplas, enquanto, o alargamento da banda em torno de 1743 cm^{-1} para valores de menor frequência, pode ser atribuído à sobreposição de bandas de C=O dos compostos carbonílicos formados durante a oxidação, como aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas. Além disso, as bandas em 2854 cm^{-1} e 2923 cm^{-1} , atribuídas a vibrações do grupo metileno, apresentaram variações muito pequenas; observou-se a diminuição da banda em 3009 cm^{-1} , que é atribuída à diminuição das ligações duplas cis e, finalmente, um pequeno aumento na absorbância em torno de 3475 cm^{-1} foi observado, o que pode ser atribuído a estiramento da ligação OH em hidroperóxidos e álcoois, que são formados durante a oxidação do óleo (CUCOS *et al.*, 2018; GUILLÉN; CABO, 1997; HERCULANO *et al.*, 2021; MUIK *et al.*, 2007; TUDORACHI; MUSTATA, 2015).

A diminuição da intensidade das bandas atribuídas às ligações C=C e =C-H está associada à diminuição da insaturação da cadeia dos ácidos graxos; enquanto a banda em torno de 3009 cm^{-1} está relacionada com a presença dos ácidos graxos linoleico, linolênico e oleico, sendo que esta banda de absorção tem maior frequência em óleos com maior teor dos ácidos linoleico e linolênico, e tem menor frequência em óleos com maior teor de ácido oleico (RAMPAZZO, 2015; ZAHIR *et al.*, 2017). Todas essas alterações observadas nos espectros estão diretamente relacionadas ao processo de degradação do óleo vegetal.

À medida que o tempo de aquecimento aumenta, observa-se o aumento da variação do comportamento dessas bandas, demonstrando o aumento do nível de degradação do óleo vegetal com o aquecimento.

A diferença entre os sistemas está no tempo de aquecimento necessário para que essas evidências da degradação do óleo sejam observadas nos espectros, que está relacionado com a formação dos compostos de degradação em concentração detectável por FTIR.

No sistema OVI puro essas evidências surgiram no espectro após 360 horas de aquecimento, enquanto nos sistemas OVI + 1000 e OVI + 1000 + P + Cu essas evidências surgiram com 240 horas de aquecimento e nos sistemas OVI + Cu e OVI + P + Cu apareceram com 360 horas de aquecimento.

No sistema OVI + P essas evidências da degradação do óleo surgiram somente com 480 horas de aquecimento a 130 °C. Esses resultados reforçam a ideia de que o papel Kraft retarda o envelhecimento do óleo vegetal.

Essas alterações observadas nos espectros obtidos por FTIR dos sistemas nos quais o OVI foi submetido ao aquecimento, demonstram que o aquecimento tem maior efeito sobre o processo de degradação do óleo vegetal, pois não foram observadas alterações nos espectros do OVI submetido apenas às descargas elétricas.

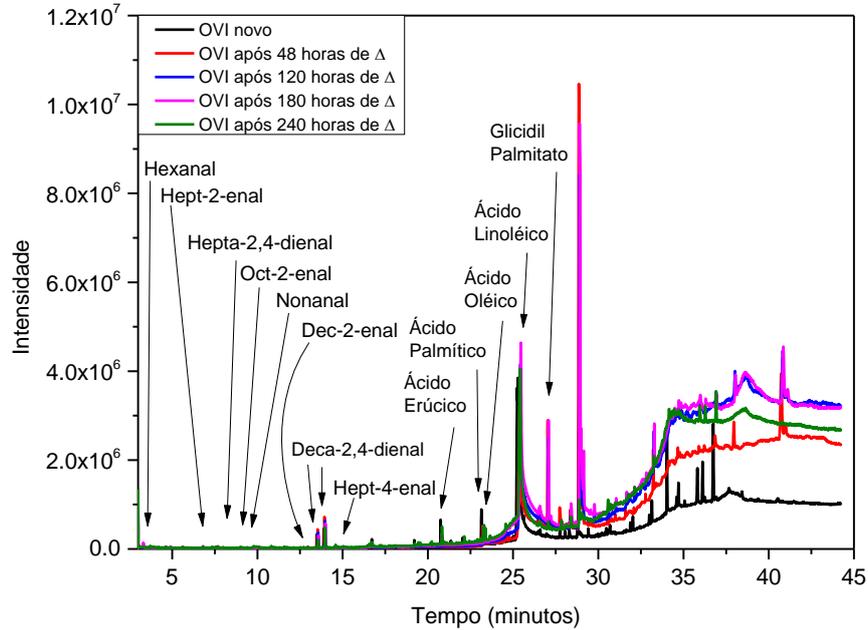
Observa-se que a técnica de espectroscopia na região do infravermelho é capaz de identificar a degradação de óleos vegetais. Porém, a fim de obter informações sobre a composição do OVI ao longo do processo de degradação, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa para determinar os compostos formados durante a degradação do óleo vegetal isolante de transformadores nas condições estudadas. Os resultados das análises cromatográficas por GC-MS estão apresentados a seguir.

4.1.3.2 Estudo do Envelhecimento Térmico Acelerado do OVI por GC-MS

No estudo do envelhecimento térmico acelerado, amostras de cinco dos sistemas estudados com o óleo vegetal foram analisadas por cromatografia gasosa. Os cromatogramas obtidos por GC-MS dos sistemas estudados com o óleo vegetal submetido a aquecimento a 130 °C por 48, 120, 180 e 240 horas, que foram OVI, OVI + 1000, OVI + P, OVI + Cu e OVI + P + Cu, estão apresentados nas Figuras 4.28 a 4.32, respectivamente.

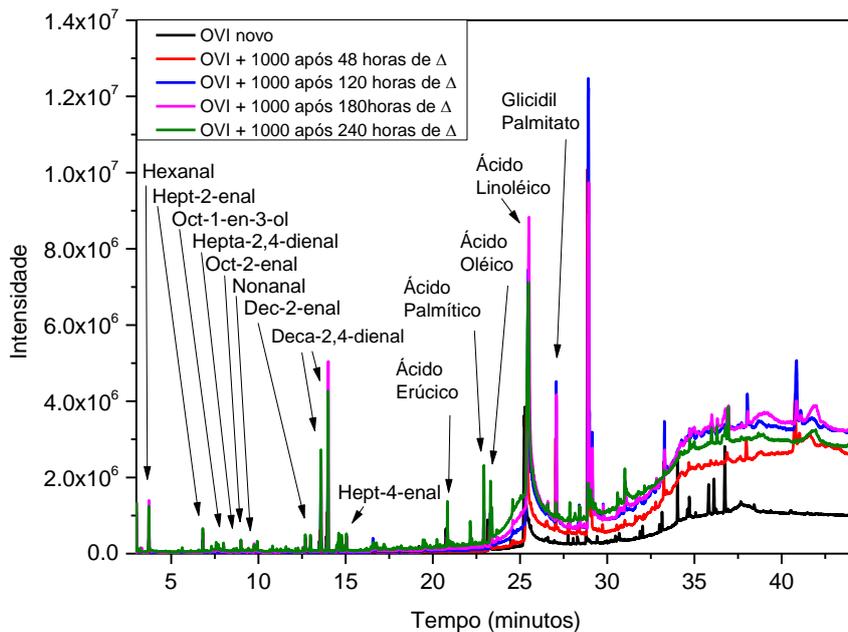
Diferentes regiões dos cromatogramas de GC-MS das Figuras 4.28 a 4.32 foram expandidas e estão apresentadas nas Figuras A.2 a A.6 no Apêndice A, para melhor visualização e comparação dos perfis cromatográficos das amostras.

Figura 4.28 – Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do OVI puro após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.



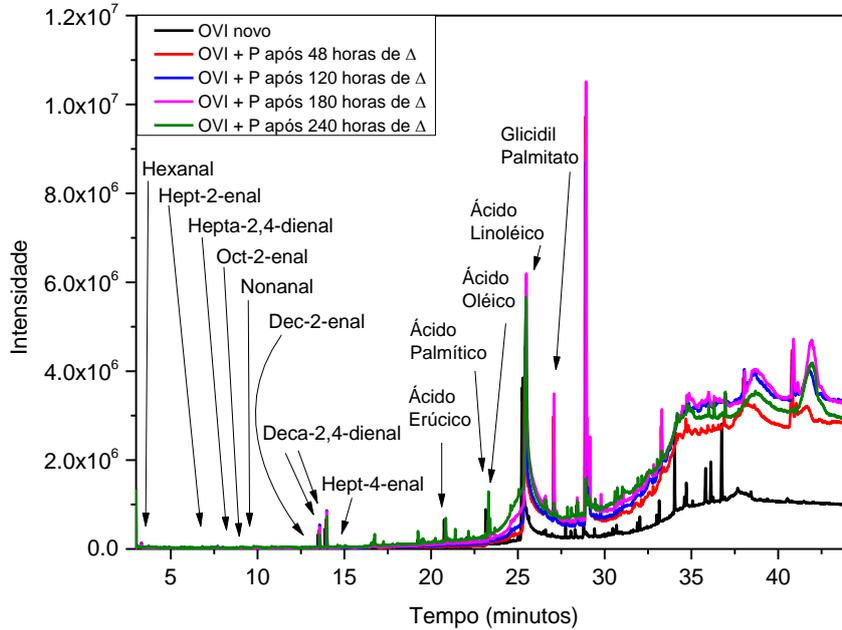
Fonte: Própria autora.

Figura 4.29 – Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + 1000 após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.



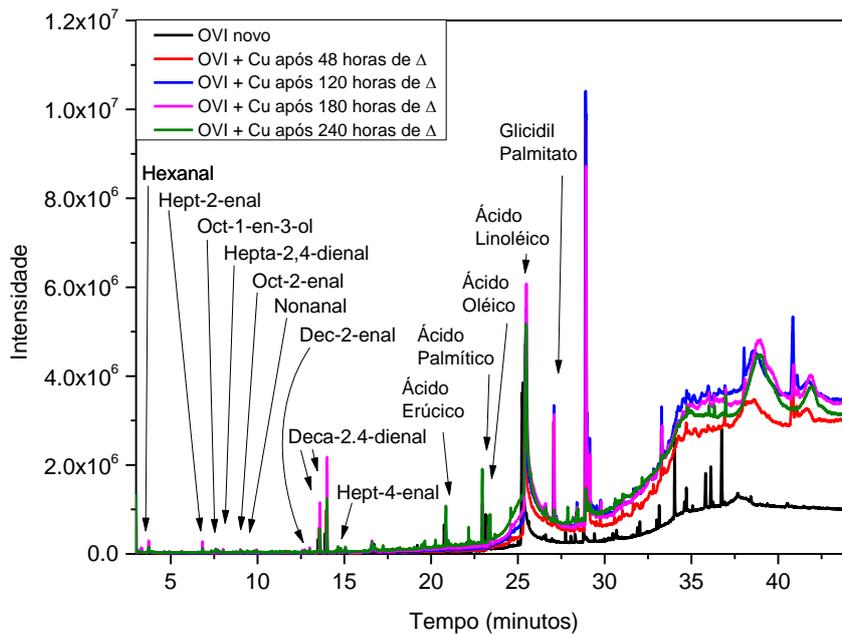
Fonte: Própria autora.

Figura 4.30 – Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + P após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.



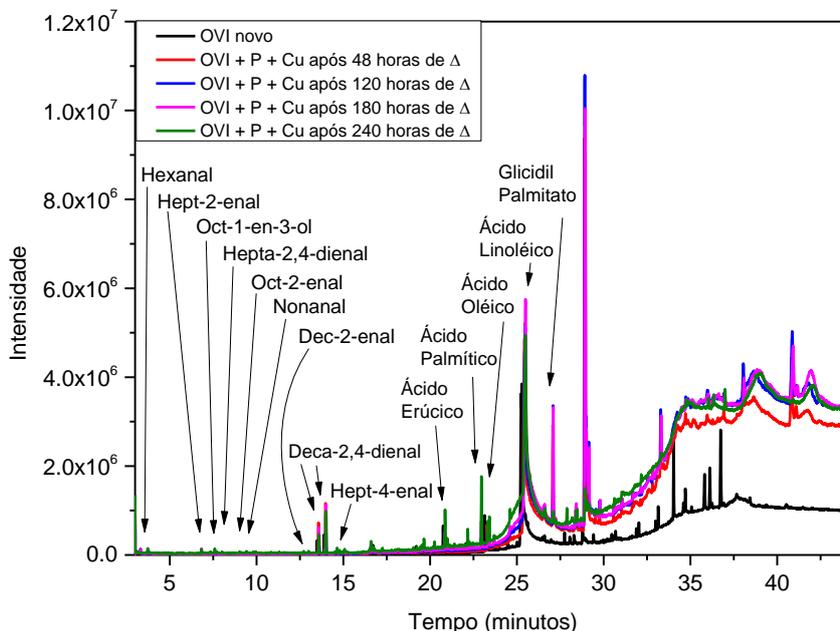
Fonte: Própria autora.

Figura 4.31 – Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + Cu após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

Figura 4.32 – Cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + P + Cu após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

Os dados extraídos dos cromatogramas das Figuras 4.28 a 4.32 e A.2 a A.6 (Apêndice A) foram dispostos em tabelas (Tabelas 4.2 a 4.6), permitindo avaliar a contribuição de cada sistema na degradação térmica do OVI.

Na Tabela 4.2 estão apresentados os compostos identificados, por GC-MS, em todos os sistemas estudados com OVI após aquecimento a 130 °C por 48 horas. Os dados apresentados na Tabela 4.2 foram extraídos das Figuras 4.28 a 4.32 e A.2 a A.6 (Apêndice A).

Tabela 4.2 – Compostos identificados, por GC-MS, nos sistemas após 48 horas de aquecimento a 130°C.

Sistema*	Composto/Alteração da área do pico			
	Aumentou	Diminuiu	Surgiu	Desapareceu
OVI após 48 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min)	Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min)	Hexanal (tr=3,70 min)	DBPC (tr=17,16 min)
	E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min)	Ácido palmítico (tr=23,15 min)	E-Hept-2-enal (tr=6,80 min)	Tocoferol (tr=34,03 min)
		Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min)	Estigmasterol (tr=36,13 min)
		Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Nonanal (tr=9,90 min)	Sitosterol (tr=36,75 min)
			E-Dec-2-enal (tr=12,98 min)	
			Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	

*OVI = somente OVI; OVI + 1000 = OVI submetido a 1000 descargas elétricas; OVI + P = OVI em contato com papel kraft durante o aquecimento; OVI + Cu = OVI em contato com cobre durante o aquecimento; OVI + P + Cu = OVI em contato com papel kraft e cobre durante o aquecimento; 48 horas de aquecimento a 130 °C = 4 anos do óleo no transformador em operação.

De maneira geral, as alterações comuns a todos os sistemas foram o aumento da área dos picos do composto dec-2,4-dienal em todos os tempos de aquecimento estudados e o desaparecimento dos picos dos antioxidantes DBPC, tocoferol, estigmasterol e sitosterol desde o início do aquecimento. Além disso, o composto glicidil palmitato surgiu após 48 horas de aquecimento e foi degradado após 240 horas na estufa; após 240 horas de aquecimento ocorreu a formação do composto acetato de Z-(13,14-epoxi)-tetradec-11-en-1-ol; e a formação de compostos de degradação do óleo vegetal, como hexanal, hept-2-enal, oct-1-en-3-ol, hept-2,4-dienal, oct-2-enal, nonanal, dec-2-enal e hept-4-enal, foi observada em todos os sistemas estudados.

O composto glicidil palmitato é produto da degradação térmica de triacilgliceróis, sendo temperatura e tempo de aquecimento fatores cruciais, tanto para a formação, quanto para a degradação de compostos dessa classe (CHENG, W.; LIU; LIU, 2016; CHENG, W. W. *et al.*, 2017; HAINES *et al.*, 2011).

Pôde-se observar que 48 horas de aquecimento a 130 °C, que correspondem a quatro anos de uso desse óleo em um transformador em operação, são suficientes para provocar alterações na composição química do OVI, uma vez que se observou o aumento e diminuição da área dos picos dos compostos identificados, além do surgimento de compostos de degradação do OVI e o desaparecimento dos antioxidantes, em todos os sistemas estudados.

Em todos os tempos de aquecimento estudados (48, 120, 180 e 240 horas), o sistema OVI + 1000 foi o que apresentou o maior número de compostos de degradação do óleo vegetal, como hexanal, hept-2-enal, oct-1-en-3-ol, hept-2,4-dienal, oct-2-enal, nonanal, dec-2-enal e hept-4-enal; seguido dos dois sistemas no qual o óleo está em contato com cobre (OVI + Cu e OVI + P + Cu). Isso evidencia a ação catalisadora do cobre na degradação do óleo vegetal.

Além disso, em todos os sistemas a área do pico referente ao ácido linoleico aumentou desde o início do aquecimento, com exceção do sistema OVI puro que somente apresentou essa alteração após 180 horas de aquecimento a 130 °C; e a área do pico dos ácidos erúico, palmítico e oleico diminuiu desde o início do aquecimento na maioria dos sistemas estudados. Os aldeídos identificados nos cromatogramas dos sistemas estudados com OVI, como dec-2,4-dienal, hexanal, hept-2-enal e dec-2-enal são produtos oriundos da degradação do ácido linoleico (FOX; STACHOWIAK, 2007) e de reações posteriores que ocorrem durante o

processo de envelhecimento do óleo. O aumento da concentração do ácido linoleico com o aquecimento sugere que mais triglicerídeos estão sendo hidrolisados, produzindo ácido linoleico que degrada formando tais compostos (FOX; STACHOWIAK, 2007; KESZLER; KRISKA; NÉMETH, 2000).

A degradação dos antioxidantes DBPC, tocoferol, estigmasterol e sitosterol deixa o óleo mais vulnerável à oxidação, uma vez que a formação de compostos oriundos da degradação do óleo está acompanhada do desaparecimento dos antioxidantes, em todos os sistemas estudados.

Giuffré et al. (2018) relataram que o antioxidante tocoferol em óleo vegetal proveniente da soja quando submetido a aquecimento de 220 °C por 120 minutos diminuiu mais de 70 % em relação ao óleo novo. Enquanto neste estudo, observou-se que o antioxidante tocoferol foi degradado em todos os sistemas estudados, ou seja, não somente a temperatura, mas também o acúmulo de descargas parciais degrada o tocoferol, favorecendo a oxidação do óleo vegetal.

O efeito do aquecimento provocou a polimerização do óleo vegetal nos sistemas OVI + 1000, OVI + Cu e OVI + P + Cu após 480 horas na estufa a 130 °C, tempo correspondente a quarenta anos de uso desse óleo em um transformador em operação, o que impossibilitou a análise por GC-MS dessas amostras. As descargas parciais aceleraram a polimerização do óleo, visto que o sistema OVI puro ainda se apresentou na forma líquida com coloração amarelada após 480 horas de aquecimento a 130 °C, enquanto o sistema OVI + 1000 se encontrou polimerizado neste mesmo momento.

Nos cromatogramas do sistema OVI + P observou-se que, em todos os tempos de aquecimento estudados, este sistema foi o que apresentou o menor número de compostos de degradação, em comparação aos demais sistemas estudados. E neste sistema, o hexanal, composto da degradação do ácido linoleico, surgiu apenas após 120 horas de aquecimento, enquanto nos outros sistemas surgiram diversos desses compostos após 48 horas de aquecimento. Isso é mais um indicativo de que o papel retarda o envelhecimento do óleo vegetal.

Em todos os sistemas observou-se o efeito do aquecimento sobre o processo de envelhecimento do óleo vegetal. À medida que o tempo de aquecimento aumenta, observa-se o aumento da área dos picos dos compostos de degradação do óleo vegetal, demonstrando a alteração da composição química do óleo e o aumento do nível de degradação do OVI com o aquecimento. Além disso, observa-se que as DPs atuam acelerando o processo de degradação do óleo vegetal e o aquecimento reforça esse efeito do estresse elétrico.

Os dados obtidos por GC-MS corroboram com os dados de FTIR no que tange à confirmação da degradação térmica do óleo vegetal, além de demonstrar a influência das

descargas parciais e do cobre na degradação desse fluido isolante, e a ação do papel de retardar o processo de envelhecimento do óleo. Sendo assim, a partir dos resultados obtidos, é possível garantir que ocorreu o processo de oxidação do OVI nas condições estudadas.

Essa discussão foi baseada nos dados das Tabelas 4.2 a 4.5, apresentadas a seguir.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os compostos identificados, por GC-MS, em todos os sistemas estudados com OVI após aquecimento a 130 °C por 120 horas. Os dados apresentados na Tabela 4.3 foram extraídos das Figuras 4.28 a 4.32 e A.2 a A.6 (Apêndice A).

Tabela 4.3–Compostos identificados, por GC-MS, nos sistemas após 120 horas de aquecimento a 130°C.

Sistema*	Composto/Alteração da área do pico			
	Aumentou	Diminuiu	Surgiu	Desapareceu
OVI após 120 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min)	Z-Ácido erúxico (tr=20,85 min)	Hexanal (tr=3,70 min)	DBPC (tr=17,16 min)
	E,E-Dea-2,4-dienal (tr=14,00 min)	Ácido palmítico (tr=23,15 min)	E-Hept-2-enal (tr=6,80 min)	Tocoferol (tr=34,03 min)
		Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min)	Estigmasterol (tr=36,13 min)
		Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Nonanal (tr=9,90 min)	Sitosterol (tr=36,75 min)
			E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	
OVI + 1000 após 120 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min)	Z-Ácido erúxico (tr=20,85 min)	Hexanal (tr=3,70 min)	DBPC (tr=17,16 min)
	E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min)		E-Hept-2-enal (tr=6,80 min)	Tocoferol (tr=34,03 min)
	Ácido palmítico (tr=23,15 min)		Oct-1-en-3-ol (tr=7,30 min)	Estigmasterol (tr=36,13 min)
	Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)		E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min)	Sitosterol (tr=36,75 min)
	Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)		E-Oct-2-enal (tr=9,00 min)	
			Nonanal (tr=9,90 min)	
			E-Dec-2-enal (tr=12,98 min)	
			Hept-4-enal (tr=15,00 min)	
			Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	
OVI + P após 120 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min)	Z-Ácido erúxico (tr=20,85 min)	Hexanal (tr=3,70 min)	DBPC (tr=17,16 min)
	E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min)	Ácido palmítico (tr=23,15 min)	E-Hept-2-enal (tr=6,80 min)	Tocoferol (tr=34,03 min)
	Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min)	Estigmasterol (tr=36,13 min)
			Nonanal (tr=9,90 min)	Sitosterol (tr=36,75 min)
			E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal	

			(tr=15,00 min) Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	
OVI + Cu após 120 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Z-Ácido erúxico (tr=20,85 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) E-Oct-2-enal (tr=9,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min) Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmasterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)
OVI + P + Cu após 120 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Z-Ácido erúxico (tr=20,85 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) E-Oct-2-enal (tr=9,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min) Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmasterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)

*OVI = somente OVI; OVI + 1000 = OVI submetido a 1000 descargas elétricas; OVI + P = OVI em contato com papel kraft durante o aquecimento; OVI + Cu = OVI em contato com cobre durante o aquecimento; OVI + P + Cu = OVI em contato com papel kraft e cobre durante o aquecimento; 120 horas de aquecimento a 130 °C = 10 anos do óleo no transformador em operação.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os compostos identificados, por GC-MS, em todos os sistemas estudados com OVI após aquecimento a 130 °C por 180 horas. Os dados apresentados na Tabela 4.4 foram extraídos das Figuras 4.28 a 4.32 e A.2 a A.6 (Apêndice A).

Tabela 4.4—Compostos identificados, por GC-MS nos sistemas após 180 horas de aquecimento a 130°C.

Sistema*	Composto/Alteração da área do pico			
	Aumentou	Diminuiu	Surgiu	Desapareceu
OVI após 180 horas de Δ	E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) Z-Ácido erúxico (tr=20,85 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) E-Dec-2-enal	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmasterol (tr=36,13 min)

		Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	(tr=12,98 min) Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	Sitosterol (tr=36,75 min)
OVI + 1000 após 180 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) Oct-1-en-3-ol (tr=7,30 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) E-Oct-2-enal (tr=9,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min) Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmasterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)
OVI + P após 180 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min) Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmasterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)
OVI + Cu após 180 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) Oct-1-en-3-ol (tr=7,30 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) E-Oct-2-enal (tr=9,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min) Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmasterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)
OVI + P + Cu após 180 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min)	Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min)

Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min)	Estigmasterol (tr=36,13 min)
		E-Oct-2-enal (tr=9,00 min)	Sitosterol (tr=36,75 min)
		Nonanal (tr=9,90 min)	
		E-Dec-2-enal (tr=12,98 min)	
		Hept-4-enal (tr=15,00 min)	
		Glicidil Palmitato (tr=27,09 min)	

*OVI = somente OVI; OVI + 1000 = OVI submetido a 1000 descargas elétricas; OVI + P = OVI em contato com papel kraft durante o aquecimento; OVI + Cu = OVI em contato com cobre durante o aquecimento; OVI + P + Cu = OVI em contato com papel kraft e cobre durante o aquecimento; 180 horas de aquecimento a 130 °C = 15 anos do óleo no transformador em operação.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os compostos identificados, por GC-MS, em todos os sistemas estudados com OVI após aquecimento a 130 °C por 240 horas. Os dados apresentados na Tabela 4.5 foram extraídos das Figuras 4.28 a 4.32 e A.2 a A.6 (Apêndice A).

Tabela 4.5–Compostos identificados, por GC-MS, nos sistemas após 240 horas de aquecimento a 130°C.

Sistema*	Composto/Alteração da área do pico			
	Aumentou	Diminuiu	Surgiu	Desapareceu
OVI após 240 horas de Δ	Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) E-Oct-2-enal (tr=9,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min) Acetato de Z-(13,14-epoxi)-tetradec-11-en-1-ol (tr=27,09 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmasterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)
OVI + 1000 após 240 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	X	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) Oct-1-en-3-ol (tr=7,30 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) E-Oct-2-enal (tr=9,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmasterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)

			(tr=15,00 min) Acetato de Z-(13,14-epoxi)-tetradec-11-en-1-ol (tr=27,09 min)	
OVI + P após 240 horas de Δ	E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Ácido palmítico (tr=23,15 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min) Acetato de Z-(13,14-epoxi)-tetradec-11-en-1-ol (tr=27,09 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmaterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)
OVI + Cu após 240 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Ácido palmítico (tr=23,15 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) Oct-1-en-3-ol (tr=7,30 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) E-Oct-2-enal (tr=9,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min) Acetato de Z-(13,14-epoxi)-tetradec-11-en-1-ol (tr=27,09 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmaterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)
OVI + P + Cu após 240 horas de Δ	E,Z-Dec-2,4-dienal (tr=13,60 min) E,E-Dec-2,4-dienal (tr=14,00 min) Z-Ácido erúcico (tr=20,85 min) Z-Ácido oleico (tr=23,30 min) Z,Z-Ácido linoleico (tr=25,20 min)	Ácido palmítico (tr=23,15 min)	Hexanal (tr=3,70 min) E-Hept-2-enal (tr=6,80 min) Oct-1-en-3-ol (tr=7,30 min) E,E-Hept-2,4-dienal (tr=8,00 min) E-Oct-2-enal (tr=9,00 min) Nonanal (tr=9,90 min) E-Dec-2-enal (tr=12,98 min) Hept-4-enal (tr=15,00 min)	DBPC (tr=17,16 min) Tocoferol (tr=34,03 min) Estigmaterol (tr=36,13 min) Sitosterol (tr=36,75 min)

Acetato de Z-(13,14-
epoxi)-tetradec-11-
en-1-ol
($t_R=27,09$ min)

*OVI = somente OVI; OVI + 1000 = OVI submetido a 1000 descargas elétricas; OVI + P = OVI em contato com papel kraft durante o aquecimento; OVI + Cu = OVI em contato com cobre durante o aquecimento; OVI + P + Cu = OVI em contato com papel kraft e cobre durante o aquecimento; 240 horas de aquecimento a 130 °C = 20 anos do óleo no transformador em operação.

4.1.4 Análises Físico-Químicas do OVI

Neste estudo avaliou-se os parâmetros físico-químicos viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez e densidade do óleo vegetal isolante.

Na Tabela 4.6 estão apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos (viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez e densidade) medidos para o OVI novo e as amostras degradadas.

Os parâmetros viscosidade e índice de acidez são importantes porque podem afetar o resfriamento e o desempenho do equipamento. Os valores de acidez e viscosidade dos OVIs são naturalmente mais altos que os dos óleos minerais, mesmo quando novos (“ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2017).

É possível observar na Tabela 4.6 que os valores de viscosidade e acidez do OVI aumentaram com o tempo de aquecimento. As descargas elétricas também causaram o aumento da viscosidade e acidez do óleo vegetal.

Após 240 horas de aquecimento, o aumento da viscosidade dos sistemas foi de 191 % para o sistema OVI + 1000, 24,3 % para OVI + 1000 + P + Cu, 24,9 % para OVI + P, 78,5 % para OVI + Cu, 38,8 % para OVI + P + Cu e 46,1 % para OVI puro.

Além disso, as amostras submetidas a 1000 descargas disruptivas e aquecimento (OVI + 1000 após Δ) apresentaram os maiores valores de viscosidade e acidez, confirmando que as DPs degradam o óleo e o aquecimento reforça tal efeito. Em seguida, estão as amostras de OVI em contato com cobre (OVI + Cu e OVI + P + Cu), demonstrando a ação do cobre como catalisador da oxidação do óleo vegetal.

As amostras que estão em contato com papel (OVI + P), apresentaram as menores alterações da viscosidade e acidez, quando comparados aos demais sistemas, reforçando a ideia de que o papel retarda o envelhecimento do óleo vegetal.

Tabela 4.6 – Valores de viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez e densidade do OVI novo e das amostras degradadas.

Sistema		Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)	Densidade (g cm ⁻³)
1	OVI novo	33,02	0,01000	0,9069
2	OVI + 100	35,86	0,1273	0,9080
3	OVI + 300	36,75	0,2426	0,9086
4	OVI + 500	35,23	0,1005	0,9073
5	OVI + 800	41,31	0,5855	0,9114
6	OVI + 1000	38,01	0,3030	0,9096
7	OVI + 1000 após 48 h de Δ	41,30	0,4059	0,9095
8	OVI + 1000 após 120 h de Δ	49,68	0,9999	0,9148
9	OVI + 1000 após 180 h de Δ	64,79	1,853	0,9200
10	OVI + 1000 após 240 h de Δ	110,7	2,840	0,9289
11	OVI + 500 + P + Cu	34,30	0,08228	0,9066
12	OVI + 1000 + P + Cu	33,94	0,1290	0,9065
13	OVI + 1000 + P + Cu após 48 h de Δ	34,84	-	0,9071
14	OVI + 1000 + P + Cu após 120 h de Δ	35,90	-	0,9077
15	OVI + 1000 + P + Cu após 180 h de Δ	37,52	-	0,9088
16	OVI + 1000 + P + Cu após 240 h de Δ	42,20	-	0,9115
17	OVI + P	34,87	0,06037	0,9076
18	OVI + P após 48 h de Δ	35,81	0,07291	0,9077
19	OVI + P após 120 h de Δ	37,81	0,2054	0,9086
20	OVI + P após 180 h de Δ	39,76	0,3190	0,9095
21	OVI + P após 240 h de Δ	43,57	0,4518	0,9111
22	OVI + P + Cu	35,72	0,2244	0,9079
23	OVI + P + Cu após 48 h de Δ	36,82	0,2794	0,9088
24	OVI + P + Cu após 120 h de Δ	39,30	0,5253	0,9104
25	OVI + P + Cu após 180 h de Δ	40,09	0,6460	0,9105
26	OVI + P + Cu após 240 h de Δ	49,58	1,291	0,9153
27	OVI + Cu	36,70	0,3000	0,9101
28	OVI + Cu após 48 h de Δ	38,83	0,4083	0,9086
29	OVI + Cu após 120 h de Δ	38,24	0,5054	0,9095
30	OVI + Cu após 180 h de Δ	45,50	0,9113	0,9133
31	OVI + Cu após 240 h de Δ	65,49	1,719	0,9203
32	OVI após 48 h de Δ	38,23	0,1793	0,9089
33	OVI após 120 h de Δ	39,43	0,2951	0,9092
34	OVI após 180 h de Δ	42,53	0,4912	0,9105
35	OVI após 240 h de Δ	48,25	0,6566	0,9128

O índice de acidez é um parâmetro indicador do envelhecimento do óleo. Para óleos em serviço, é uma medida do conteúdo de constituintes ácidos presentes no fluido isolante. Quando comparado com o valor do produto novo, pode ser útil para detectar a contaminação por substâncias com as quais o óleo esteve em contato, revelar uma tendência de deterioração do óleo ou de alteração química. O índice de acidez pode ser usado como parâmetro para determinar quando o óleo deve ser regenerado ou substituído.

Embora o índice de acidez indique o conteúdo relativo de ácidos, os métodos utilizados para medir esse parâmetro não indicam a atividade química dos ácidos. Os ácidos graxos de cadeias longas, produzidos pelos OVI, são menos agressivos à celulose que os ácidos produzidos na degradação dos OMI, que são ácidos de cadeias curtas. Os ácidos formados no processo de oxidação do óleo vegetal podem se polimerizar, dificultando a transferência de calor para o meio ambiente. Os ácidos e outros produtos de oxidação do óleo afetam, em conjunto com contaminantes sólidos e a água, o dielétrico e outras propriedades do fluido. Os ácidos impactam a degradação dos materiais celulósicos e podem ser responsáveis pela corrosão de peças metálicas do transformador.

A viscosidade é um fator de controle importante na dissipação do calor. Aumentos na viscosidade ao longo do tempo de uso indicam oligomerização dos produtos de oxidação do óleo vegetal isolante, causados tipicamente pela exposição excessiva ao ar e ao calor, dificultando a circulação do fluido por convecção e, conseqüentemente, o resfriamento do equipamento (“ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2017).

Dessa forma, os resultados obtidos na análise dos parâmetros físico-químicos corroboraram com os dados obtidos por espectroscopia no infravermelho e cromatografia gasosa, no que tange a influência do aquecimento, das descargas parciais, do papel e cobre na degradação do óleo vegetal.

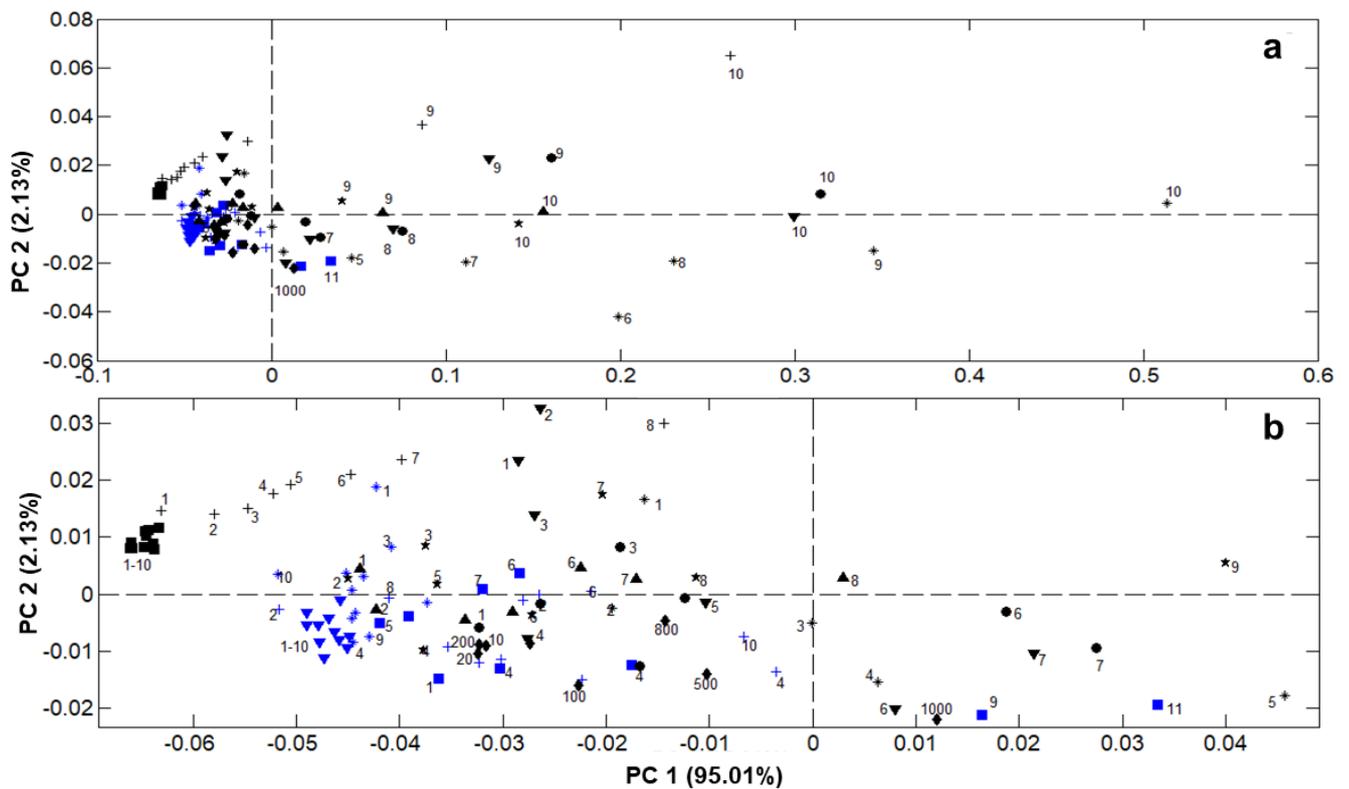
Os valores de densidade das amostras de OVI estudadas (Tabela 4.6) não apresentaram alterações significativas. A densidade não é um parâmetro significativo na determinação da qualidade de um fluido. Porém, ela pode ser pertinente para determinar a adequação para uso em aplicações específicas. Por exemplo, em climas frios, onde pode-se formar cristais de gelo nos equipamentos expostos a temperaturas abaixo de zero ($< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), podendo flutuar em óleos de alta densidade e conduzir a abertura do arco elétrico na fusão posterior. Embora as medições de densidade sejam muito pouco sensíveis para determinar problemas de contaminação do fluido isolante, resultados significativamente diferentes do valor especificado pelo fabricante devem ser investigados.

4.1.5 Aplicação da Quimiometria

4.1.5.1 Análise exploratória dos dados

Com os espectros de FTIR pré-processados construiu-se, primeiramente, o modelo de PCA com todas as amostras (matriz 123 x 2552) para análise exploratória dos dados. Na Figura 4.33 está apresentado o gráfico de escores do modelo de PCA com duas componentes principais, no qual estão contidas as 123 amostras de óleo vegetal, conforme legenda da Tabela 3.2.

Figura 4.33 - Gráfico de escores do modelo da PCA construído com os dados de FTIR: **a)** PC2 vs. PC1 e **b)** região central do gráfico da PC2 vs. PC1 ampliada, sendo OVI puro (\blacktriangledown), OVI + P ($*$), OVI + Cu (\blacksquare), OVI + P + Cu ($+$), OVI + DE (\blacklozenge), OVI + T (\blacktriangle), OVI + P + T (\blackstar), OVI + Cu + T (\bullet), OVI + P + Cu + T (\blacktriangledown), OVI + DE + T ($*$), OVI + P + Cu + DE (\blacksquare) e OVI + P + Cu + DE + T ($+$).



Fonte: Própria autora.

A primeira componente principal (PC1) foi capaz de explicar 95,01 % da variância dos dados, e a segunda componente, PC2, foi responsável por 2,13 % da variância. As duas primeiras componentes principais da PCA somaram 97,14 % da variância explicada, refletindo

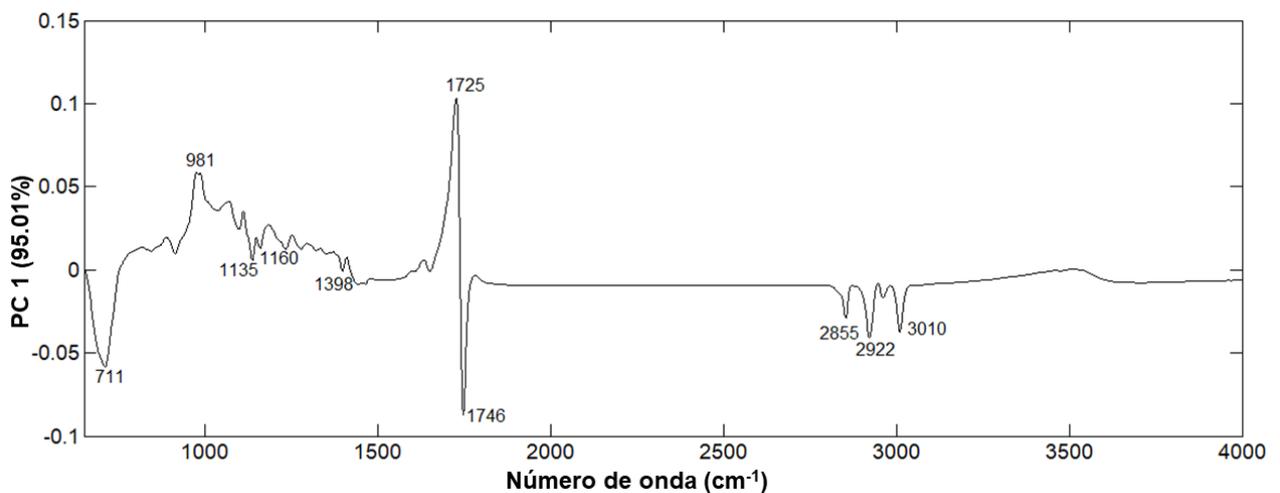
a contribuição dos constituintes do transformador (papel isolante, cobre, descarga elétrica e temperatura) na degradação do óleo vegetal. As PC's foram escolhidas com base no gráfico de autovalores, apresentado na Figura A.7 no Apêndice A, no qual foi possível avaliar a variância explicada dos dados em relação ao número de componentes. Uma detecção de *outliers* foi realizada e duas amostras que apresentaram valores de T^2 de *Hotelling* e Q residual acima do limite foram retiradas do conjunto de dados.

A numeração de 1 a 11 das amostras dos conjuntos 1 a 4 (Tabela 3.2), na Figura 4.33, corresponde aos tempos de 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360, 480 e 1080 horas, respectivamente, em que o óleo foi mantido em contato com os materiais (papel, cobre e ambos). Para as amostras dos conjuntos 5 a 12 (Tabela 3.2), a numeração de 1 a 10 corresponde ao tempo de aquecimento das amostras de 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360 e 480 horas, respectivamente, enquanto a numeração das amostras submetidas a apenas descargas elétricas (♦) corresponde ao número de descargas disruptivas aplicadas, sendo 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 descargas.

Nota-se que a maioria das amostras estão distribuídas na região negativa da PC1 e as amostras com maiores valores de escores na PC1 são aquelas submetidas a maior tempo de aquecimento, acima de 240 horas (amostras 8, 9 e 10).

Na Figura 4.34 é apresentado o gráfico de *loadings* da PC1 *versus* número de onda, mostrando a contribuição das bandas espectrais para a primeira componente principal.

Figura 4.34 - Gráfico de *loadings* de PC1 vs. número de onda do modelo de PCA dos dados de FTIR.



Fonte: Própria autora.

Por meio da análise do gráfico de *loadings* da PC1 (Figura 4.34), é possível observar que as regiões espectrais mais importantes para a distribuição das amostras na PC1 estão relacionadas com vibrações do grupo C=O e de ligações duplas trans, no lado positivo em 1725 cm^{-1} e 981 cm^{-1} , respectivamente, que estão associadas a degradação do óleo vegetal, como formação de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e isomerização (FOX; STACHOWIAK, 2007). No lado negativo da PC1, as bandas mais importantes para o modelo são em 3010, 1746, 1160, 1135 e 711 cm^{-1} , que podem ser atribuídas, respectivamente, a vibrações das ligações duplas cis, do grupo C=O de éster e as três últimas a vibrações da ligação C-O-C de éster, e estão associadas a óleo vegetal não oxidado, uma vez que são bandas relacionadas à insaturação da cadeia de ácidos graxos insaturados, como ácido oleico, e ao grupo éster do triglicerídeo, constituintes naturais do óleo vegetal (GUILLÉN; CABO, 1997).

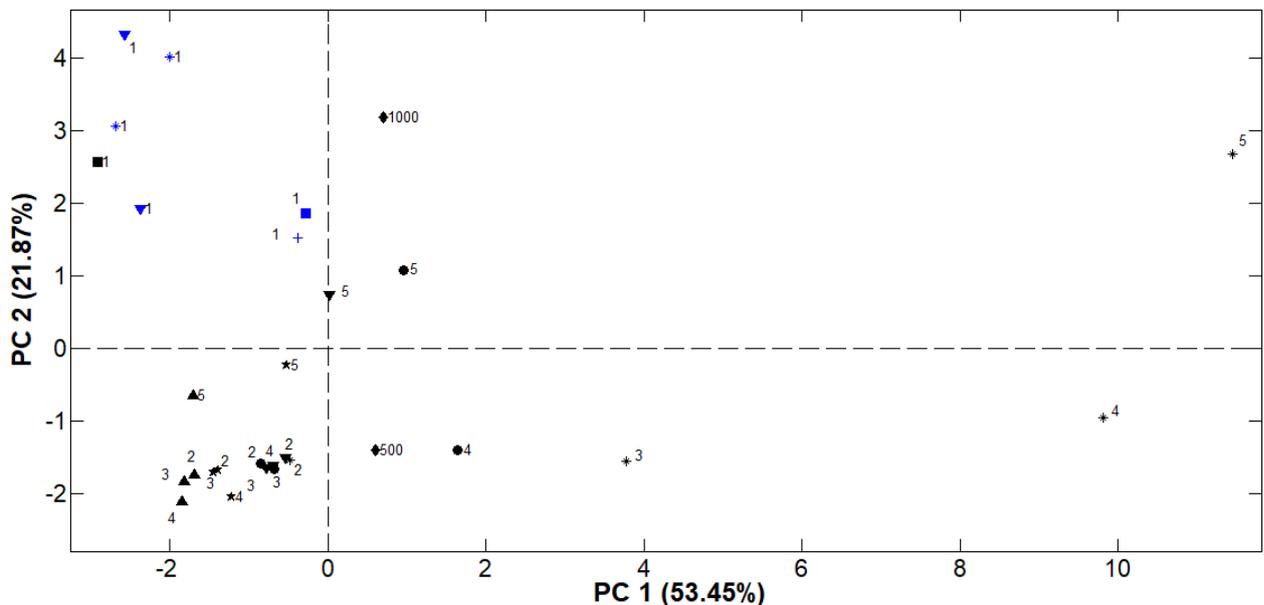
Analisando o gráfico de escores da PC2 (Figura 4.33), observa-se que as amostras que não foram submetidas a aquecimento estão distribuídas no lado negativo da PC2. O gráfico de *loadings* da PC2, apresentado na Figura A.8 no Apêndice A, forneceu resultados semelhantes aos da PC1, uma vez que a maior parte das amostras se distribuiu no lado negativo da PC1 e PC2.

A PCA mostra uma tendência de separação das amostras de acordo com o nível de degradação do óleo vegetal. As amostras sem aquecimento ($\blacktriangledown, *, \blacksquare, +, \blacksquare$) (Figura 4.33b) estão distribuídas no lado negativo da PC1, juntamente com as amostras aquecidas por menor tempo, até 120 horas (amostras de 1 a 5), sem a contribuição do cobre e das descargas elétricas (\blacktriangle, \star), de forma que essas amostras apresentam menor nível de degradação, como indicado pelas bandas em 3010, 1746, 1160, 1135 e 711 cm^{-1} no gráfico de *loadings* da PC1 que podem estar relacionadas a grupos constituintes do próprio óleo vegetal, como os triglicerídeos e ácidos graxos insaturados (SHEN *et al.*, 2021). No lado positivo da PC1 estão distribuídas as amostras submetidas a aquecimento ($\blacktriangle, \star, \bullet, \blacktriangledown, *, +$) e as que foram submetidas a diferentes quantidades de descargas elétricas (\blacklozenge); enquanto as amostras com maior tempo de aquecimento, acima de 240 horas (amostras 8, 9 e 10) juntamente com a ação do cobre ($\bullet, \blacktriangledown$) e das descargas elétricas ($*, +$) encontram-se mais afastadas no lado positivo da PC1, de forma que essas amostras apresentam maior nível de degradação, justificado pelas bandas em 1725 cm^{-1} e 981 cm^{-1} no gráfico de *loadings* da PC1 que podem estar relacionadas a produtos de degradação que foram sendo formados à medida que o óleo foi aquecido por um maior período, como epóxido (FOX; STACHOWIAK, 2007).

A tendência de separação das amostras observada na PCA de acordo com o nível de oxidação do óleo vegetal, pode ainda ser corroborada pelos compostos identificados nas amostras de óleo por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Para corroborar com os dados de FTIR, construiu-se o modelo de PCA com os dados cromatográficos. Os dados obtidos por GC-MS explicam o comportamento das amostras em relação a composição do óleo vegetal. A técnica de cromatografia gasosa, apesar de ser mais laboriosa, é mais sensível que a espectroscopia FTIR, assim, fornece mais informações sobre a composição da amostra e possibilita a identificação de compostos que estão presentes em menor concentração na amostra, o que a técnica de FTIR não permite. Para o modelo de PCA construído com os dados cromatográficos foram selecionados quatro componentes principais que explicam 89,79% da variância dos dados. Na Figura 4.35 é possível visualizar o gráfico de escores PC2 vs. PC1, em que PC1 explica 53,45 % da variância dos dados e PC2 foi responsável por 21,87 % da variância.

Figura 4.35 - Gráfico de escores do modelo da PCA dos dados da análise cromatográfica: PC2 versus PC1, sendo OVI puro (▼), OVI + P (*), OVI + Cu (■), OVI + P + Cu (+), OVI + DE (◆), OVI + T (▲), OVI + P + T (★), OVI + Cu + T (●), OVI + P + Cu + T (▼), OVI + DE + T (*) e OVI + P + Cu + DE (■).

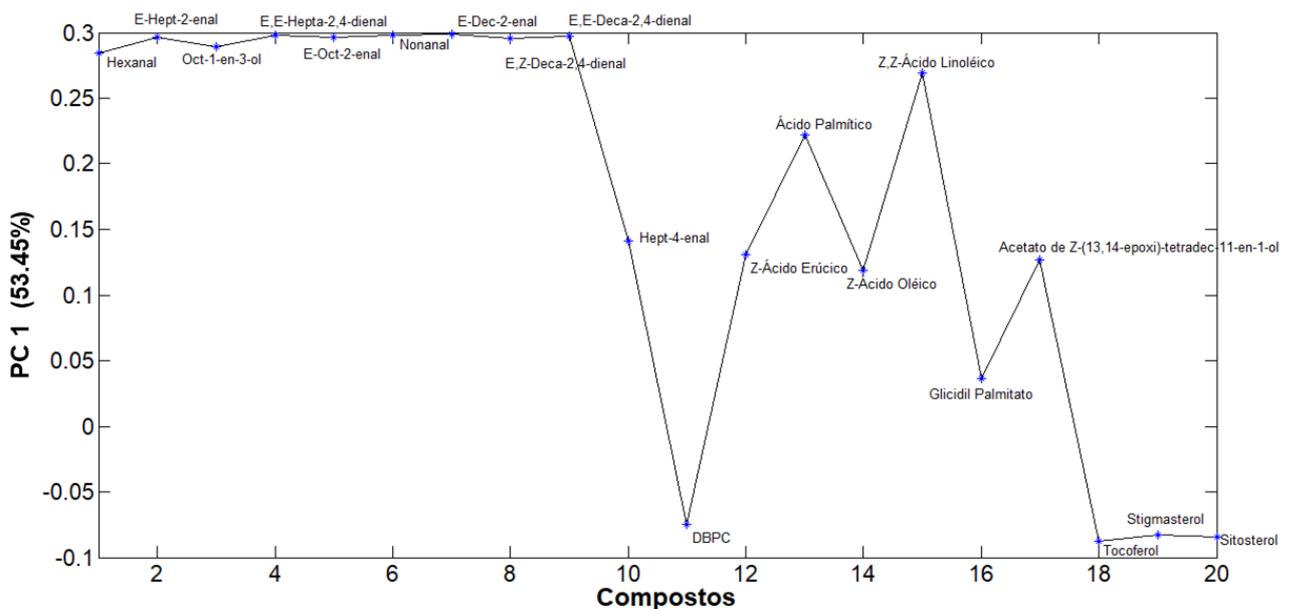


Fonte: Própria autora.

Na Figura 4.35, na qual está apresentado o gráfico de escores da PCA dos dados da análise cromatográfica, a descrição das amostras segue a legenda descrita na Tabela 3.2, quanto aos símbolos. Em relação aos números, as amostras de número 1 são as que não foram submetidas a aquecimento, enquanto a numeração de 2 a 5, corresponde aos tempos de aquecimento das amostras de 48, 120, 180 e 240 horas, respectivamente, e a numeração das amostras submetidas a descargas elétricas (♦) corresponde ao número de descargas disruptivas aplicadas, sendo 500 e 1000 descargas.

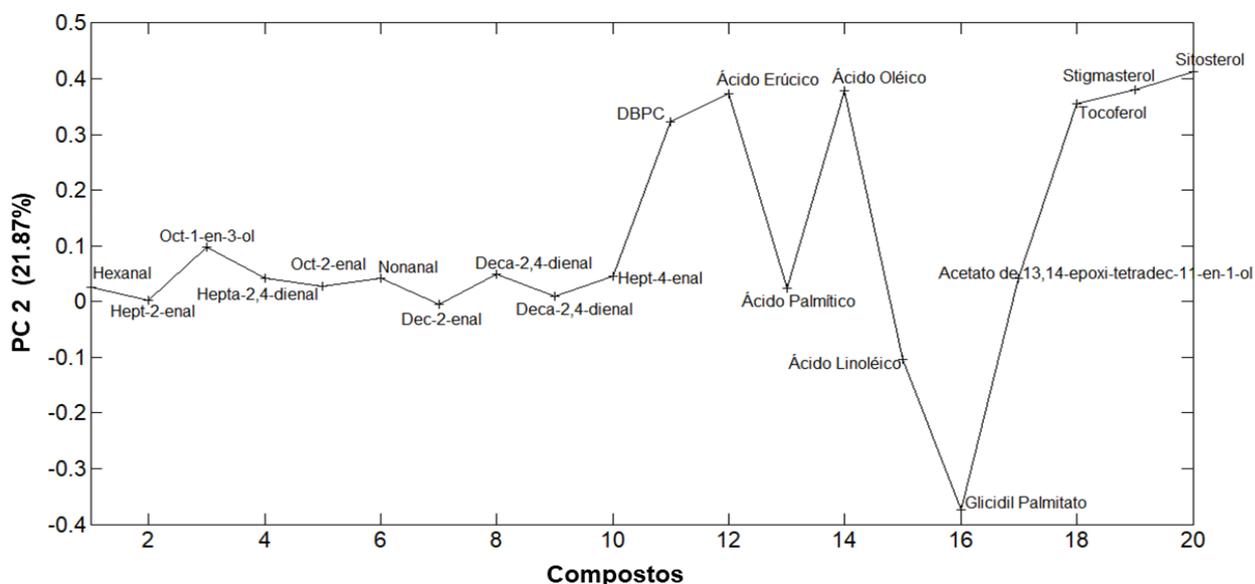
Nas Figuras 4.36 e 4.37, estão apresentados os gráficos de *loadings* das PC1 e PC2, respectivamente, que descrevem os compostos, identificados por GC-MS, que explicam a distribuição das amostras no modelo de PCA.

Figura 4.36 - Gráfico de *loadings* da PC1 versus compostos do modelo da PCA dos dados da análise cromatográfica.



Fonte: Própria autora.

Figura 4.37 - Gráfico de *loadings* da PC2 versus compostos do modelo da PCA dos dados da análise cromatográfica.



Fonte: Própria autora.

A partir da correlação entre os gráficos de escores e *loadings* da PCA (Figuras 4.35, 4.36 e 4.37), pode-se observar que amostras submetidas a maior tempo de aquecimento, 240 horas (amostras 5), juntamente com a ação das descargas elétricas (*) e do cobre (●), foram distribuídas no primeiro quadrante da PCA. Isso foi explicado pela formação dos compostos de degradação do óleo vegetal, como aldeídos, álcoois e epóxido, no lado positivo da PC1 no gráfico de *loadings*, sendo as amostras de óleo com maior nível de degradação (FOX; STACHOWIAK, 2007; WALKING; SEERY; BLEFFERT, 1975). As amostras distribuídas no segundo quadrante da PCA, que sofreram a ação do cobre (●), descargas elétricas (*) e aquecimento por 120 e 180 horas (amostras 3 e 4), foram explicadas pela formação dos compostos de degradação do óleo vegetal, como aldeídos, álcoois e glicidil, nos lados positivo de PC1 e negativo de PC2 no gráfico de *loadings*. As amostras distribuídas no terceiro quadrante da PCA, são as amostras com menor tempo de aquecimento, inferior a 120 horas (amostras 2 e 3), cuja distribuição foi explicada pelo composto glicidil (lado negativo da PC2 no gráfico de *loadings*), que é um produto da degradação térmica do óleo vegetal (CHENG, W.; LIU; LIU, 2016; CHENG, W. W. *et al.*, 2017; HAINES *et al.*, 2011). Por fim, as amostras distribuídas no quarto quadrante são as que não foram submetidas ao aquecimento (▼,*,■,+), cuja distribuição foi explicada pelos compostos antioxidantes do óleo, como 2,6-di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC), tocoferol, estigmasterol e sitosterol, pelas duas PC's, tanto pelo lado negativo da PC1 quanto pelo positivo de PC2 no gráfico de *loadings*; sendo, portanto, amostras não

oxidadas ou com baixo nível de degradação, uma vez que os antioxidantes não foram degradados.

As duas amostras mais distantes no lado positivo da PC1 são as que foram submetidas a descargas elétricas (*) juntamente com maior tempo de aquecimento, 180 e 240 horas (amostras 4 e 5), apresentando maior nível de degradação do óleo vegetal. Isso evidencia a ação das descargas elétricas e do aquecimento sobre a oxidação do óleo vegetal.

Os compostos identificados por GC-MS corroboraram com as bandas de absorção presentes nos espectros de FTIR das amostras de OVI para evidenciar que o aquecimento é o fator que exerce maior influência na degradação do óleo, e descargas elétricas e cobre reforçam tal degradação (WANG, K. *et al.*, 2018).

4.1.5.2 Seleção do conjunto controle e conjunto teste para as cartas de controle

Parte dos equipamentos elétricos é fornecida ao usuário final já preenchida com óleo isolante, o que faz com que o fluido entre em contato com o isolante sólido e outros materiais do transformador antes da energização (“ABNT NBR 10576, Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2006). A fim de estabelecer um modelo mais próximo da realidade, o conjunto controle é composto por amostras de fluido isolante que simulam o ambiente interno do transformador antes da energização. Para isso, utilizou-se amostras do óleo vegetal novo, juntamente com amostras do óleo em contato com materiais do transformador, como papel isolante e cobre, por até 1080 horas.

Uma vez dentro do transformador, o óleo não pode mais ser considerado um óleo novo conforme definido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) e suas propriedades são consideradas da mesma maneira que aquelas aplicáveis ao óleo usado, mesmo que o equipamento não tenha sido energizado (“ABNT NBR 10576, Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2006; “ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2017). Assim, a fim de certificar da normalidade dessas amostras quanto aos padrões aceitáveis estabelecidos nas normas reguladoras para OVI, para que pudessem constituir o conjunto controle das cartas Q e T², dois parâmetros utilizados para monitoramento do fluido vegetal, viscosidade e índice de acidez, foram avaliados. Esses dois parâmetros são importantes porque podem afetar o resfriamento e o desempenho do equipamento. Os valores de acidez e viscosidade dos OVIs são naturalmente mais altos que os dos óleos minerais. Os ácidos formados no processo de oxidação do óleo vegetal podem se polimerizar, dificultando a

transferência de calor para o meio ambiente; e aumentos na viscosidade do óleo ao longo do tempo de uso dificultam a circulação do fluido por convecção e, conseqüentemente, o resfriamento do equipamento (“ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2017). Daí a importância da análise desses parâmetros das amostras do conjunto controle.

O índice de acidez das amostras do conjunto controle apresentou valores entre 0,01 mg KOH g⁻¹ para o OVI novo e 0,3 mg KOH g⁻¹ para a amostra de OVI em contato com cobre por 1080 horas; enquanto a viscosidade apresentou valores entre 33,02 mm² s⁻¹ para o OVI novo e 36,70 mm² s⁻¹ para a amostra de OVI em contato com cobre por 1080 horas. De acordo com as diretrizes para supervisão e manutenção do óleo vegetal isolante de equipamentos elétricos (ABNT NBR-16518/2017), os valores de índice de acidez e viscosidade para provocar uma investigação do transformador são valores superiores a 0,3 mg KOH g⁻¹ para acidez e um aumento de viscosidade, a 40 °C, maior que 10 % em relação ao valor antes da energização; e valores de viscosidade acima de 50,0 mm² s⁻¹ indicam que o óleo vegetal necessita de ação corretiva, como regeneração ou substituição. Assim, de acordo com o estabelecido na norma técnica ABNT NBR-16518/2017, os valores de viscosidade e índice de acidez das amostras do conjunto controle estão dentro dos valores aceitáveis estabelecidos pela norma, podendo ser consideradas amostras que “atendem aos valores-limite” (“ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2017).

A PCA dos dados das análises cromatográficas mostrou similaridade do perfil cromatográfico das amostras do conjunto controle, uma vez que essas amostras foram distribuídas no quarto quadrante do gráfico de escores da PC2 *versus* PC1 (Figura 4.36). Essa distribuição no quarto quadrante é justificada pelos compostos antioxidantes DBPC, tocoferol, sitosterol e estigmasterol, tanto pela PC1 (parte negativa) quanto pela PC2 (parte positiva), conforme gráficos de *loadings* apresentados nas Figuras 4.37 e 4.38. Esses resultados corroboram com os dados dos parâmetros físico-químicos e, juntos, mostram que as amostras do conjunto controle são óleo vegetal não oxidado ou com baixo nível de oxidação.

O conjunto teste da carta de controle é composto por amostras que simulam o ambiente interno do transformador após a energização. Para isso, amostras de óleo foram mantidas em contato com papel isolante, cobre e submetidas a descargas elétricas e aquecimento por até 480 horas; o aquecimento do óleo por 480 horas a 130 °C corresponde a 20 anos de uso desse óleo no transformador em operação.

4.1.5.3 Construção das cartas Q residual e T² de *Hotelling*

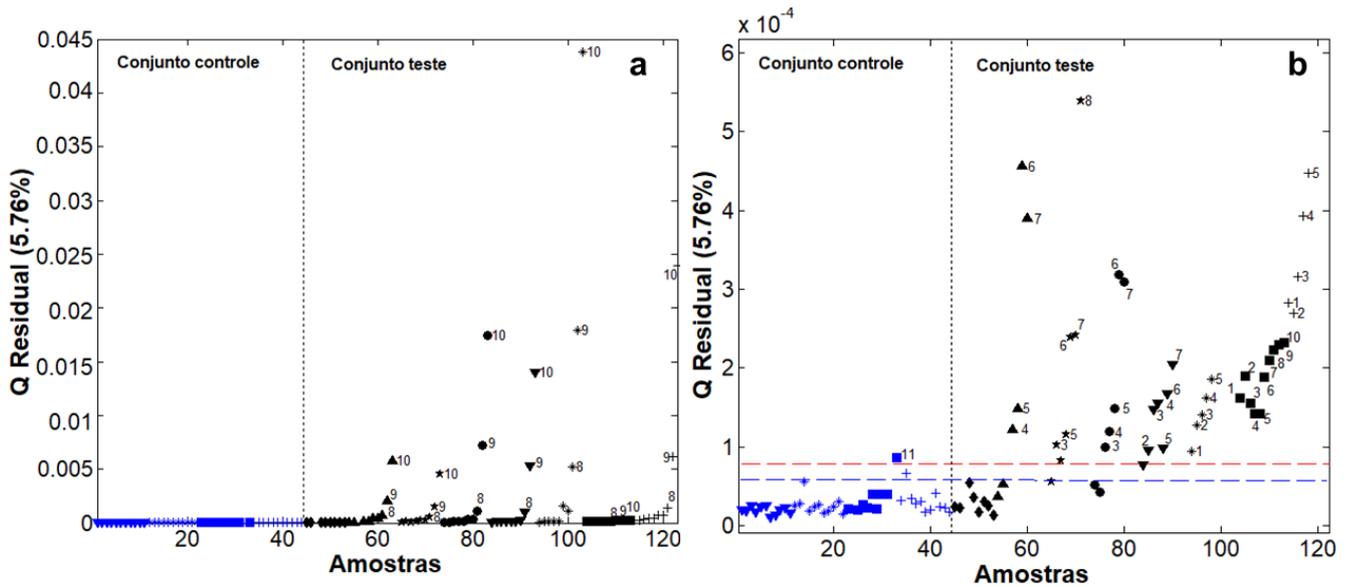
A espectroscopia FTIR foi utilizada para avaliar a composição do óleo vegetal e monitorar a qualidade do fluido isolante para utilização em transformadores, por meio da carta de controle multivariada.

O conjunto controle contém 44 amostras (conjuntos 1 a 4) que simulam o ambiente interno do transformador antes da energização, conforme legenda da Tabela 3.2. Todas as amostras do conjunto controle são amostras que atendem aos valores-limite estabelecidos pelas diretrizes para supervisão e manutenção de óleo vegetal isolante de equipamentos elétricos (ABNT NBR-16518/2017) (“ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2017).

O comportamento das outras 79 amostras (conjunto teste – 5 a 12) que simulam condições do ambiente interno do transformador após a energização, pode ser referenciado contra as amostras controle. A carta construída com as amostras controle foi empregada para fazer a previsão das amostras do conjunto teste. Amostras com até 480 horas de aquecimento foram testadas, visto que 1080 horas de aquecimento a 130 °C provocaram a polimerização do óleo vegetal, e um fluido isolante nesta condição se encontra fora da realidade do transformador.

Na Figura 4.38 está apresentada a carta Q residual construída a partir do modelo PCA dos espectros de FTIR das amostras controle, com limites de 95 e 99 % de confiança. Esses limites foram estabelecidos uma vez que as amostras degradadas estavam localizadas acima do limite de 99 %, enquanto no intervalo entre 95 e 99 % estavam localizadas as amostras no início do processo de degradação.

Figura 4.38 - Carta de controle multivariada com amostras do conjunto controle e conjunto teste: **a)** carta Q com todas as amostras e **b)** ampliação da carta Q com os respectivos níveis de confiança estabelecidos de 95 % (---) e 99 % (---), sendo OVI puro (▼), OVI + P (*), OVI + Cu (■), OVI + P + Cu (+), OVI + DE (◆), OVI + T (▲), OVI + P + T (★), OVI + Cu + T (●), OVI + P + Cu + T (▼), OVI + DE + T (*), OVI + P + Cu + DE (■) e OVI + P + Cu + DE + T (+).



Fonte: Própria autora.

Os valores de Q residual para o conjunto teste podem ser comparados com os valores limites de 95 e 99 % de confiança, estabelecidos no gráfico de controle multivariado e, portanto, as amostras "sob controle" e "fora de controle" podem ser visualizadas nesse gráfico (Figura 4.38). Uma amostra é considerada "sob controle" quando seu valor de Q residual for encontrado dentro do limite de controle, abaixo da linha pontilhada.

Na Figura 4.38b é possível observar que as amostras que estão dentro do limite de controle são as amostras submetidas apenas a descargas elétricas (◆) sem ação da temperatura, e as amostras de óleo puro (▲), óleo em contato com papel (★) e óleo em contato com cobre (●) submetidas a até 48 horas de aquecimento. As amostras do conjunto controle, que simulam o transformador antes da energização, também estão "sob controle", com exceção da amostra de OVI em contato com cobre (■) por 1080 horas que apresentou maior valor residual quando comparado às outras amostras. Tal comportamento pode ser justificado pelos altos valores de acidez e viscosidade encontrados para essa amostra. Isso mostra que com um maior tempo de contato com cobre, o óleo deve ser monitorado. Todas as outras amostras do conjunto teste estão fora dos limites de controle, mostrando que o tempo de aquecimento é o principal

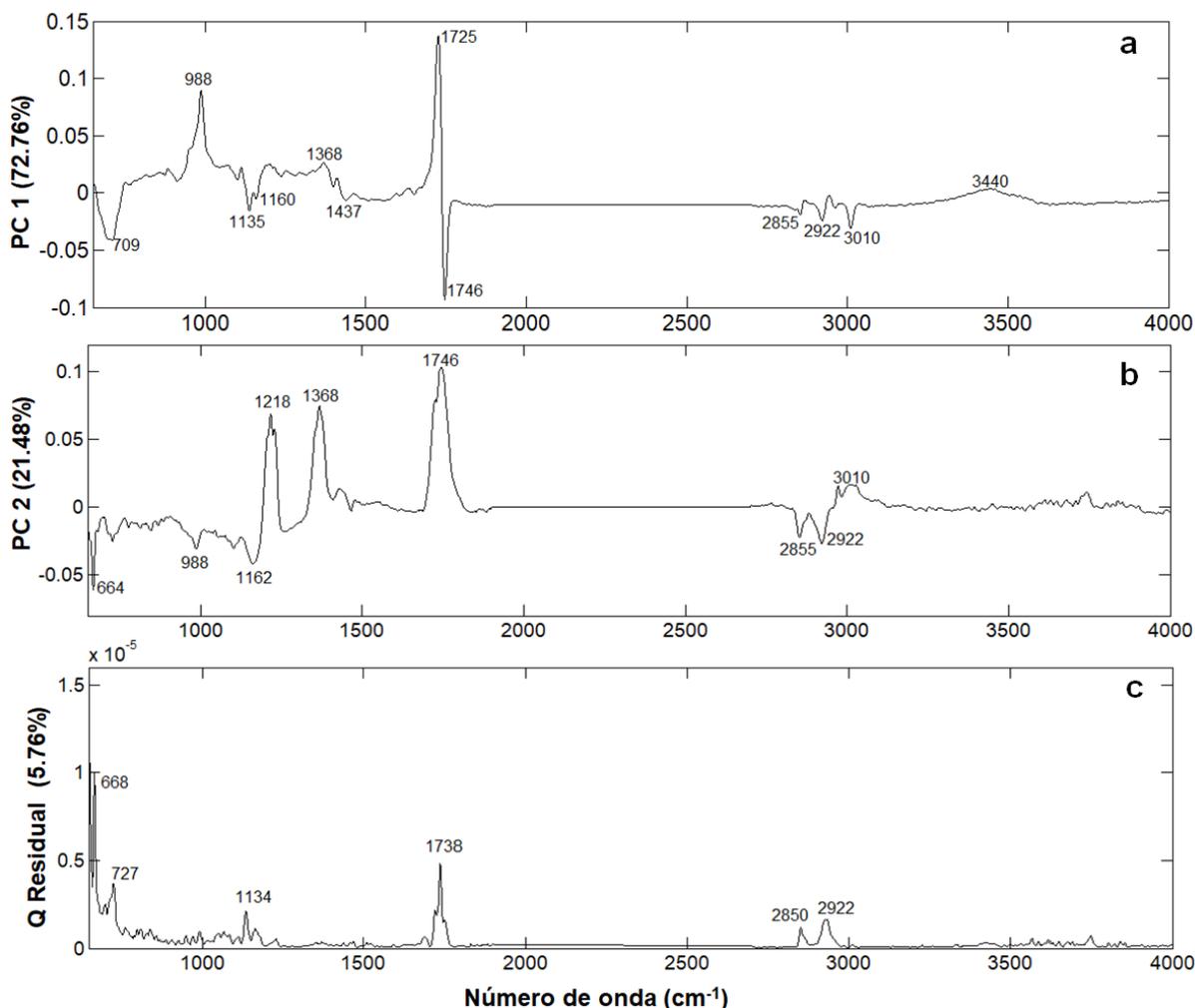
amostras, com valores mais positivos na PC1. Assim como na carta T^2 , essas amostras também foram observadas como fora de controle na carta Q residual (Figura 4.38).

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se nas transições vibracionais e rotacionais nas ligações das moléculas, e na região do infravermelho médio ocorrem transições fundamentais, em que pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas no perfil e na distribuição das bandas de absorção no espectro (COATES, 2006). Por isso, pequenas diferenças ou semelhanças entre dois espectros, constituem evidências da identidade dos compostos que produzem os espectros, e assim, possibilitam a classificação das amostras em relação ao conjunto controle na carta de controle multivariada.

A carta Q residual (Figura 4.38) foi construída com base na PCA das amostras controle, e as bandas que possuem maior contribuição para as amostras “sob controle” estão apresentadas nas Figuras 4.40a e 4.40b por meio dos gráficos de *loadings* das PC1 e PC2 *versus* número de onda, respectivamente. Como discutido anteriormente, as vibrações das ligações duplas cis (3010 cm^{-1}), do grupo C=O de éster (1746 cm^{-1}), do grupo metila (1368 cm^{-1}) e a vibrações da ligação C-O-C de éster ($1218, 1160, 1135$ e 709 cm^{-1}) estão associadas a óleo vegetal não oxidado.

Em relação a parte não modelada, representada na Figura 4.40c por meio do gráfico de número de onda *versus* Q residual, verifica-se que a diferenciação das amostras se deu pelas vibrações do grupo metileno, atribuídas às bandas em 2922 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (ν_{as} e ν_s CH₂); vibrações da carbonila, atribuídas à banda em 1738 cm^{-1} (ν C=O); vibrações do grupo C-O-C de éster, atribuídas à banda em 1134 cm^{-1} (ν C-O-C); e vibrações das olefinas, atribuídas à banda em 727 cm^{-1} (ν_{as} =CH).

Figura 4.40 - a) Gráfico de *loadings* de PC1 versus número de onda do modelo de PCA para as amostras controle, **b)** gráfico de *loadings* de PC2 versus número de onda do modelo de PCA para as amostras controle e **c)** gráfico de Q residual versus número de onda.



Fonte: Própria autora.

Com a construção da carta de controle Q foi possível identificar amostras de OVI que estavam “fora de controle”, o que permite estabelecer o plano de manutenção desse óleo. Visto que amostras localizadas abaixo do limite de controle de 95 % de confiança estão dentro dos padrões de qualidade aceitáveis, podendo ser classificadas como “atendem aos valores-limite” segundo a norma técnica; amostras situadas entre os limites de 95 e 99 % necessitam de atenção e controle; e amostras distribuídas acima do limite de controle de 99 % podem ser classificadas como “não atendem aos valores-limite” segundo a norma técnica, pois extrapolaram os limites estatísticos da carta e, portanto, necessitam de ações corretivas, como regeneração ou substituição do óleo.

A combinação da espectroscopia FTIR e carta de controle multivariada pode ser empregada para o monitoramento da qualidade do fluido isolante de transformadores em análises de rotina, uma vez que o método é capaz de distinguir estados de envelhecimento do óleo que podem ser explorados para tomadas de decisões sobre ações corretivas no óleo isolante e manutenção de transformadores. Além disso, o método é rápido, permite análises *in situ* e apresenta a vantagem do uso de pouco volume de amostras para a análise (DE SANTANA *et al.*, 2016; MAZIVILA, 2018).

A adequação do método desenvolvido para uso na rotina de empresas responsáveis pelo controle de qualidade de fluidos isolantes e manutenção de transformadores é simples e necessita apenas da obtenção de espectros de FTIR de um conjunto de amostras dentro do padrão de normalidade estabelecido pelas normas técnicas reguladoras do setor elétrico e da construção do modelo matemático.

Com o intuito de comparar os óleos vegetal e mineral isolantes no que tange ao comportamento desses óleos frente a descargas elétricas, aquecimento e contato com papel Kraft e cobre, os resultados obtidos para o OMI são apresentados a seguir.

4.2 Resultados das Análises do Óleo Mineral Isolante

4.2.1 Caracterização do OMI Novo

A caracterização do óleo mineral isolante novo quanto às propriedades físico-químicas foi realizada pela empresa Brastrafo, fornecedora do óleo. Os resultados dos ensaios físico-químicos do OMI naftênico novo estão apresentados na Tabela A.2 em Anexos.

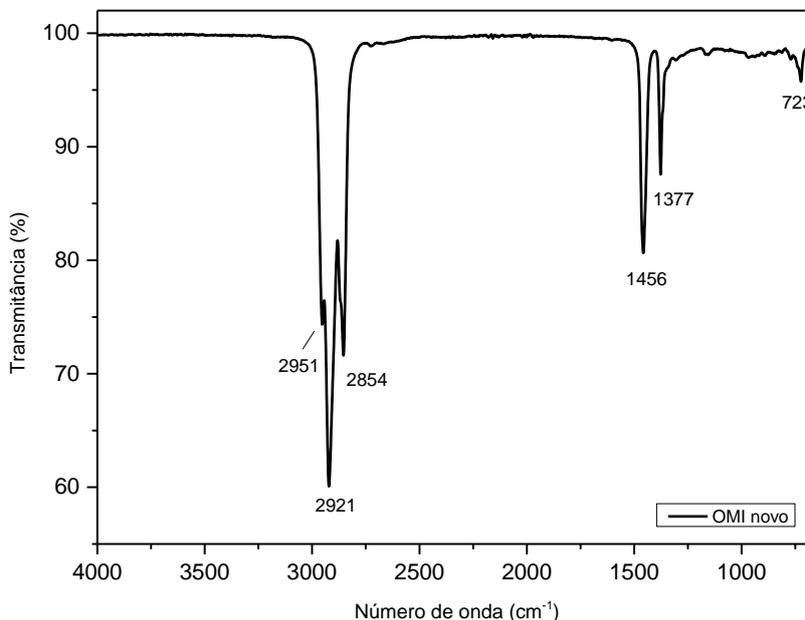
Os parâmetros físico-químicos apresentados na Tabela A.2 (Anexos) revelaram um óleo mineral de boa qualidade isolante e em acordo com os padrões estabelecidos pela norma técnica ABNT NBR-10576 para óleo mineral novo. Sendo assim, estes resultados qualificaram a matéria prima como propícia para utilização no projeto em questão.

Conforme apresentado na Tabela A.2 (Anexos), o OMI estudado possui um teor de inibidor de oxidação, como o 2,6-di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC), de 0,28 %.

A caracterização do óleo mineral isolante novo quanto à composição química foi realizada por meio das técnicas espectroscópica (FTIR) e cromatográfica (GC-MS).

O espectro de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} da amostra de OMI novo é apresentado na Figura 4.41.

Figura 4.41 - Espectro de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do óleo mineral isolante naftênico novo.



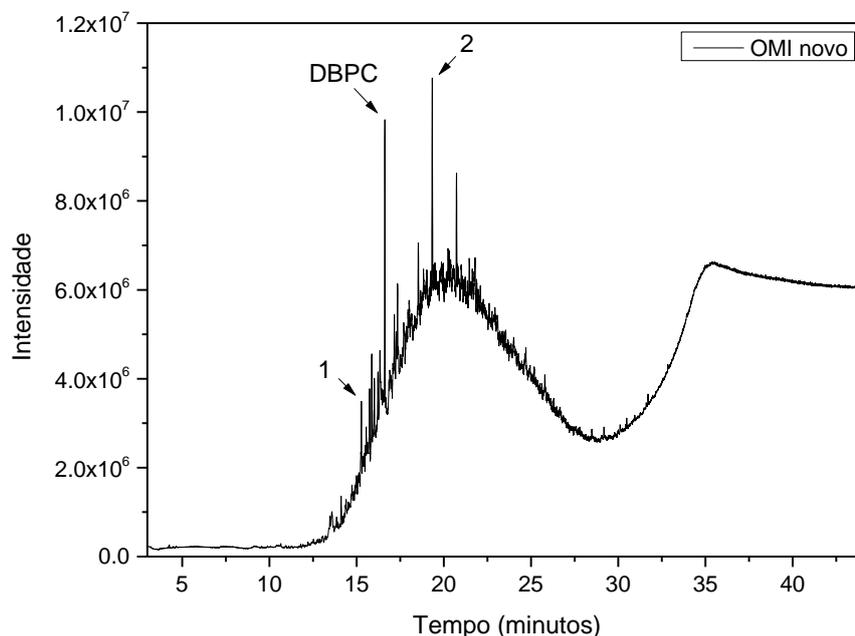
Fonte: Própria autora.

O espectro de FTIR da amostra de OMI novo (Figura 4.41) apresenta bandas características de hidrocarbonetos, constituintes do óleo mineral. Observa-se bandas de forte intensidade na região de 2800 a 3000 cm^{-1} , características de estiramentos axial simétrico e assimétrico de ligação C-H dos grupos CH_3 e CH_2 ; duas bandas de intensidade média em 1456 e 1377 cm^{-1} , características de deformação simétrica no plano do grupo metileno e deformação simétrica no plano do grupo metila, respectivamente; e uma banda de menor intensidade em 723 cm^{-1} , referente a deformação angular assimétrica da ligação C-H do grupo CH_2 , conforme também descrito por Cucos e colaboradores (2018) e Socrates (2001) (CUCOS *et al.*, 2018; SOCRATES, 2001).

No espectro do óleo mineral novo observa-se somente bandas de absorção pertencentes aos grupos CH_2 e CH_3 , na região entre 4000 e 650 cm^{-1} , o que está em acordo com o descrito na literatura, pois o óleo novo é composto majoritariamente por hidrocarbonetos saturados e não possui compostos que apresentam ligações do tipo C=O (CUCOS *et al.*, 2018).

O perfil cromatográfico do OMI novo diluído em acetato de etila está apresentado na Figura 4.42.

Figura 4.42 – Perfil cromatográfico do óleo mineral isolante naftênico novo obtido por GC-MS.



Fonte: Própria autora.

A partir da análise dos espectros de massas dos picos do cromatograma do OMI novo diluído em acetato de etila (Figura 4.42) foi possível identificar a presença de dois hidrocarbonetos (picos 1 e 2), um da classe biciclano e um da classe n-alcano, constituintes do óleo mineral, descritos na Tabela 4.7, e do antioxidante DBPC em 16,62 minutos.

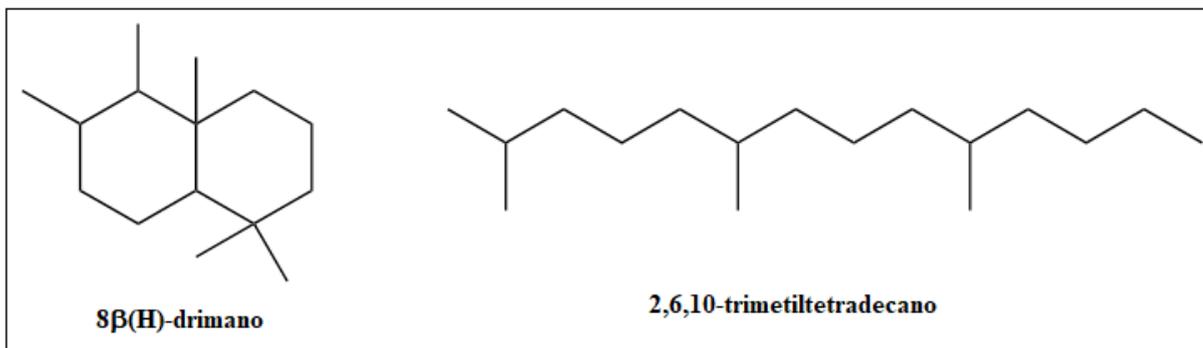
Tabela 4.7 – Dados dos picos identificados no cromatograma de GC-MS do OMI naftênico novo.

Pico	Nome	t_R (min)	Fórmula	Classificação
1	1,1,4a,5,6-pentametildecahidronaftaleno ou 8 β (H)-drimano	15,27	$C_{15}H_{28}$	Biciclano
2	2,6,10-trimetiltetradecano	19,34	$C_{17}H_{36}$	n-alcano

Fonte: Própria autora.

As estruturas químicas desses compostos identificados no cromatograma de GC-MS do OMI novo são apresentadas na Figura 4.43.

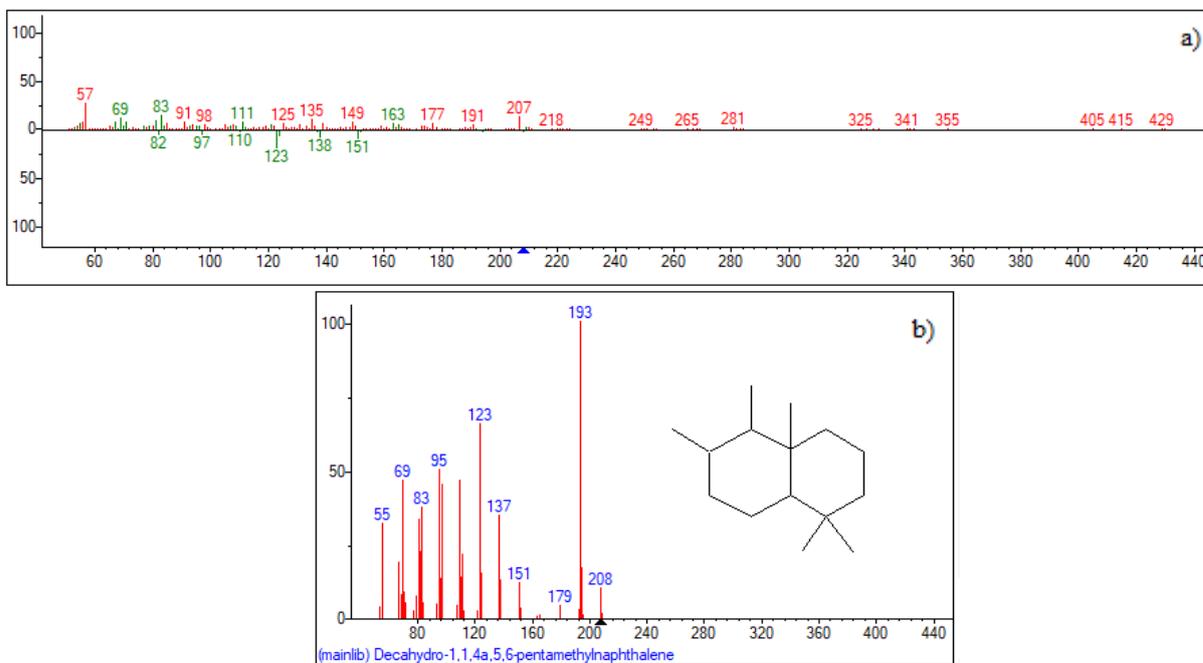
Figura 4.43 – Estrutura química dos compostos constituintes do OMI naftênico novo identificados nos cromatogramas de GC-MS.



Fonte: Própria autora (Chemdraw).

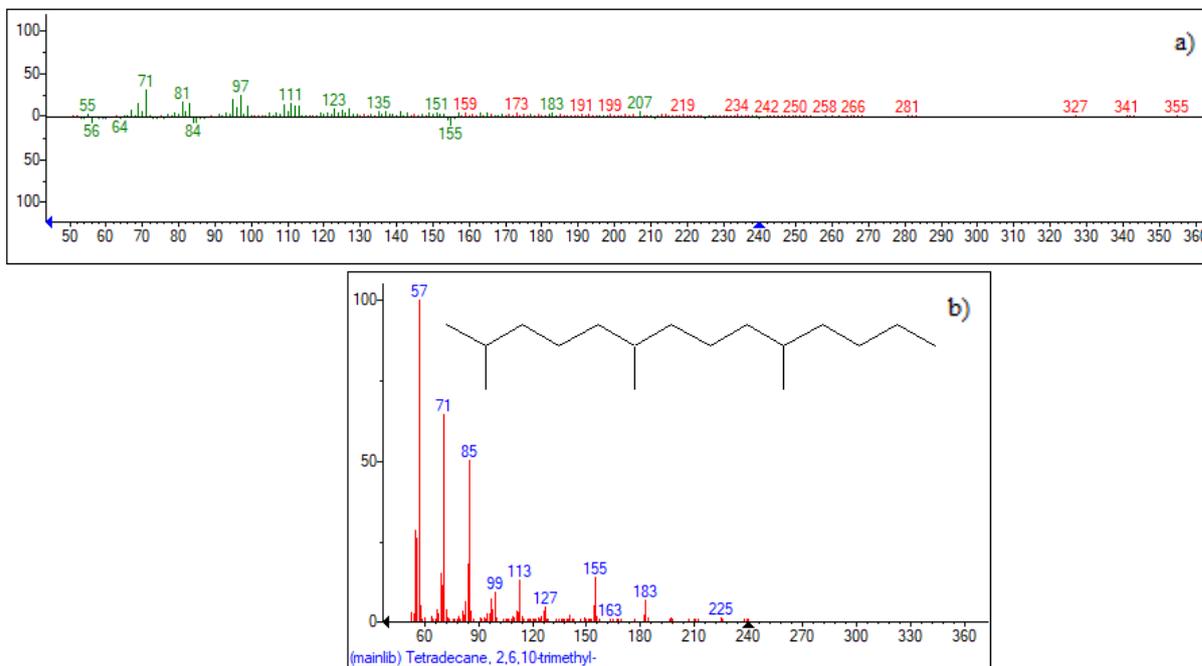
Os espectros de massas dos compostos constituintes do OMI novo, 1,1,4a,5,6-pentametildecahidronaftaleno, 2,6,10-trimetiltetradecano e DBPC, são apresentados nas Figuras 4.44, 4.45 e 4.46, respectivamente.

Figura 4.44 – a) Subtração do espectro de massas do composto 1,1,4a,5,6-pentametildecahidronaftaleno ($t_R=15,27$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OMI novo com a biblioteca NIST e b) espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



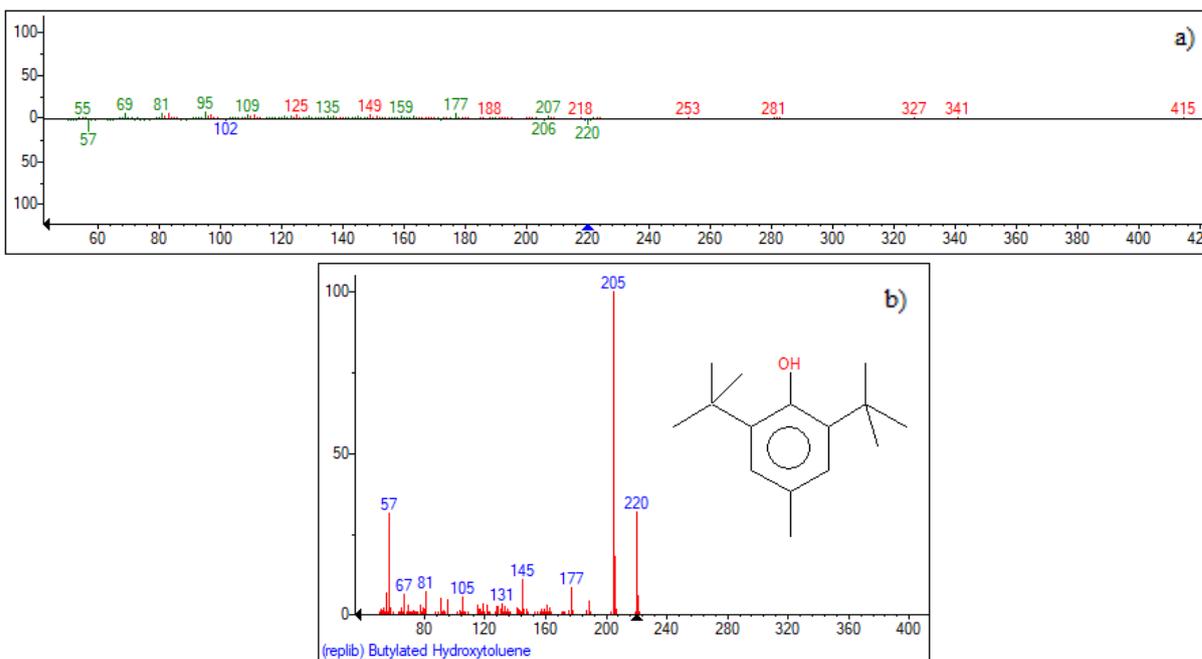
Fonte: Própria autora.

Figura 4.45 – a) Subtração do espectro de massas do composto 2,6,10-trimetiltetradecano ($t_R=19,34$ min) identificado no cromatograma de GC-MS do OMI novo com a biblioteca NIST e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



Fonte: Própria autora.

Figura 4.46 – a) Subtração do espectro de massas do antioxidante 2,6-di-terc-butil-p-cresol (DBPC), ($t_R=16,62$ min), identificado no cromatograma de GC-MS do OMI novo com a biblioteca NIST e **b)** espectro de massas original e a fórmula estrutural do composto identificado.



Fonte: Própria autora.

Nos trabalhos divulgados na literatura (KAPLAN *et al.*, 2001; KAPLAN; RASCO; LU, 2010; SILVA, 2011), os principais grupos de hidrocarbonetos saturados e marcadores do OMI normalmente investigados e seus respectivos fragmentos de massa (m/z) são os n-alcenos (m/z 85), iso-alcenos (m/z 113 e 127), alquiciclohexanos (m/z 83), sesquiterpanos ou biciclanos (m/z 123), terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217 e 218). Dentre esses grupos, os n-alcenos, iso-alcenos e alquil-ciclohexanos são os que possuem menor resistência à degradação (KAPLAN *et al.*, 2001).

Como observado por Silva (2011) é impraticável determinar todos os hidrocarbonetos presentes no óleo mineral, mas é possível definir quais das grandes classes estão presentes, que são os alcenos, os naftenos e os hidrocarbonetos aromáticos.

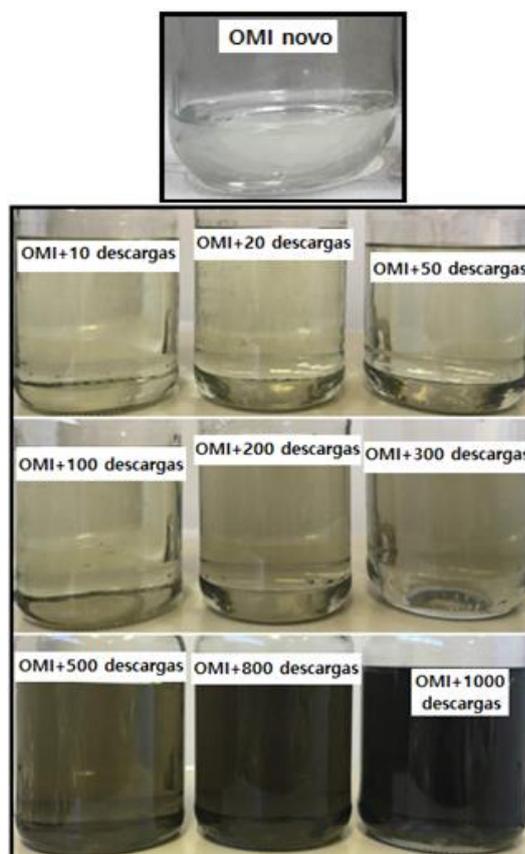
O antioxidante DBPC, um importante marcador para avaliar a degradação do óleo, deve ser eficaz na captura de radicais livres da reação radicalar em cadeia, que é o principal fator por trás da degradação por oxidação do óleo isolante (WADA *et al.*, 2013b).

Os compostos identificados nos cromatogramas são aqueles cujo espectro de massas identificou o composto com o fator *Match* maior que 700 (DIXON, S. J.; BRERETON, R. G.; SOINI, H. A.; NOVOTNY, M. V.; PENN, 2006; GUJAR *et al.*, 2018). Os compostos dos demais picos presentes nos cromatogramas não estão identificados por terem sido determinados no espectro de massas com fator *Match* inferior a 700, o que não garante confiabilidade ao resultado. Então, todas as análises e discussões neste trabalho foram realizadas apenas em função dos compostos apresentados nos cromatogramas.

4.2.2 Resultados do Estudo do Envelhecimento Elétrico do OMI

O óleo mineral isolante foi submetido ao envelhecimento elétrico acelerado e fotos das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico estão apresentadas na Figura 4.47.

Figura 4.47 – Fotos das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico.



Fonte: Própria autora.

Durante os ensaios de envelhecimento elétrico do OMI observou-se que ocorre a carbonização do óleo ao redor dos eletrodos, sendo que a carbonização já ocorre após aplicação de uma única descarga elétrica. Esses resultados são similares aos encontrados quando os ensaios foram aplicados no OVI.

A cor das amostras de OMI sofreu alteração com o estresse elétrico, conforme apresentado na Figura 4.47. Com o aumento do número de descargas elétricas aplicadas, foi possível observar, visualmente, a alteração da cor do óleo mineral, que mudou de incolor para preto.

4.2.2.1 Estudo do Envelhecimento Elétrico do OMI por FTIR e GC-MS

Os óleos isolantes de transformadores elétricos são suscetíveis a degradação por diversos fatores discutidos nesse trabalho. Vários compostos são produzidos durante o processo de oxidação do óleo mineral, como ácidos carboxílicos (RCOOH), aldeídos (RCHO), ésteres (RCOOR'), cetonas (RCOR'), álcoois (ROH) e peróxidos orgânicos (ROOH) (BANDARA *et*

al., 2016). O aparecimento de compostos que não estavam presentes no óleo quando novo, demonstra a degradação do mesmo (WADA *et al.*, 2013a).

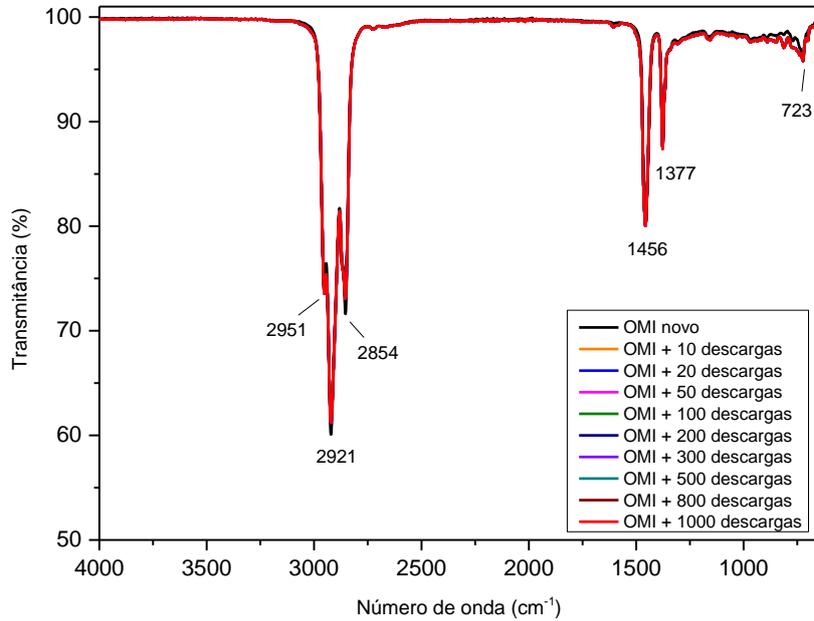
A degradação do óleo mineral pode ser acompanhada por uma série de análises, como análise de gases dissolvidos (CHRISTIAN; GLÄSER, 2017; GHONEIM; TAHA, 2016) e compostos furânicos (CHEN, S. *et al.*, 2019), e neste trabalho, o acompanhamento foi realizado por técnicas espectroscópica e cromatográfica.

A confirmação da degradação do OMI por meio da técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi realizada investigando, nos espectros das amostras, o aparecimento de bandas de absorção de compostos amplamente difundidos na literatura como sendo oriundos da degradação do óleo.

O estudo do envelhecimento elétrico do óleo isolante avaliou, primeiramente, o efeito somente das descargas elétricas parciais e, posteriormente, o efeito da aplicação dessas descargas na presença de papel isolante e cobre.

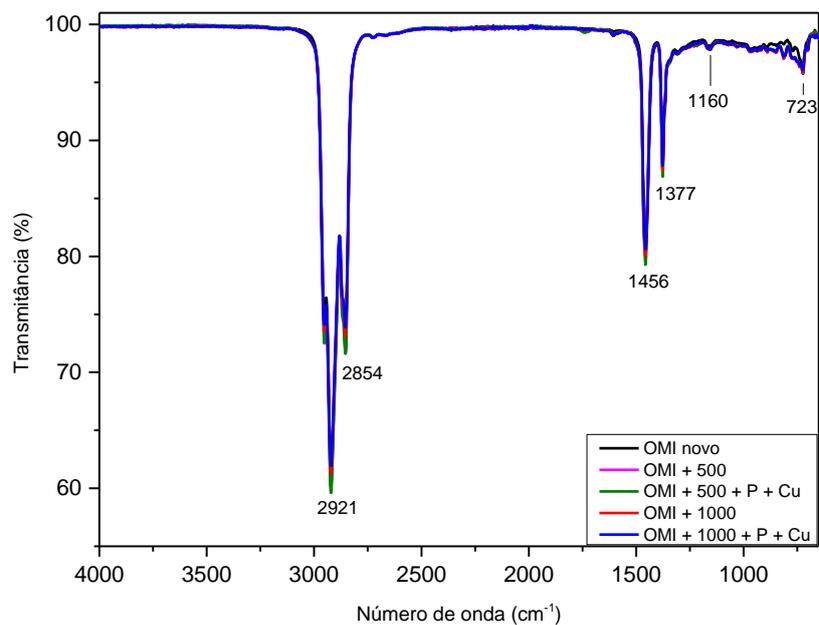
As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas nas amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico na ausência e presença de papel e cobre. Os espectros de FTIR dos sistemas OMI + 10, OMI + 20, OMI + 50, OMI + 100, OMI + 200, OMI + 300, OMI + 500, OMI + 800 e OMI + 1000 estão apresentados na Figura 4.48 e os espectros dos sistemas OMI + 500 + P + Cu e OMI + 1000 + P + Cu estão apresentados na Figura 4.49.

Figura 4.48 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico com diferentes números de descargas elétricas (de 10 a 1000).



Fonte: Própria autora.

Figura 4.49 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OMI novo e das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico com 500 e 1000 descargas na ausência e presença de papel e cobre.

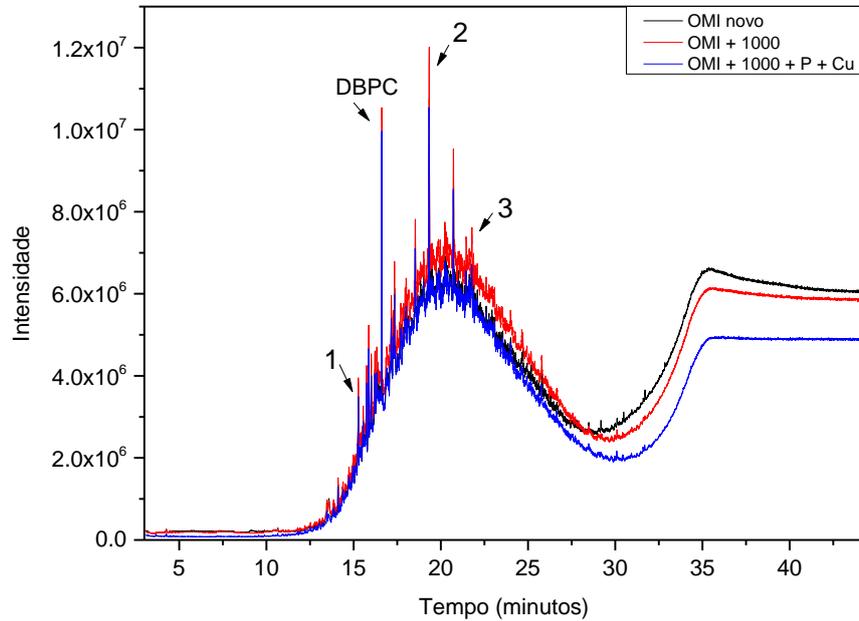


Fonte: Própria autora.

Na Figura 4.48 é possível observar que o óleo mineral, quando submetido somente a descargas elétricas (de 10 a 1000), não apresenta alterações no perfil do espectro no infravermelho. Os espectros dos nove sistemas estudados se sobrepõem ao espectro do OMI novo, ou seja, todas as amostras apresentaram bandas com posição, intensidade e número de onda semelhantes. Observa-se apenas as bandas de absorção dos grupos CH_2 e CH_3 dos hidrocarbonetos, que são as mesmas bandas do OMI novo descritas no item 4.2.1 e não foram observadas bandas de absorção características dos produtos de degradação do óleo, como bandas de ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$. O mesmo se observa para os sistemas OMI + 500 + P + Cu e OMI + 1000 + P + Cu (Figura 4.49). Isso sugere que apenas descargas elétricas não são capazes de degradar o óleo mineral a nível de formar compostos em concentração acima do limite de detecção da técnica de espectroscopia na região do infravermelho. E ainda, que a presença de papel e cobre na aplicação das descargas elétricas não provocou surgimento de novas bandas de absorção no espectro no infravermelho, demonstrando que tais condições não são suficientes para degradar o óleo mineral a nível de formar compostos em concentração detectável por FTIR.

Dos sistemas estudados no envelhecimento elétrico, as análises cromatográficas foram realizadas apenas nas amostras submetidas a maior estresse elétrico, aquelas nas quais foram aplicadas 1000 descargas elétricas na ausência e presença de papel e cobre, ou seja, os sistemas OMI + 1000 e OMI + 1000 + P + Cu, cujos cromatogramas estão apresentados na Figura 4.50.

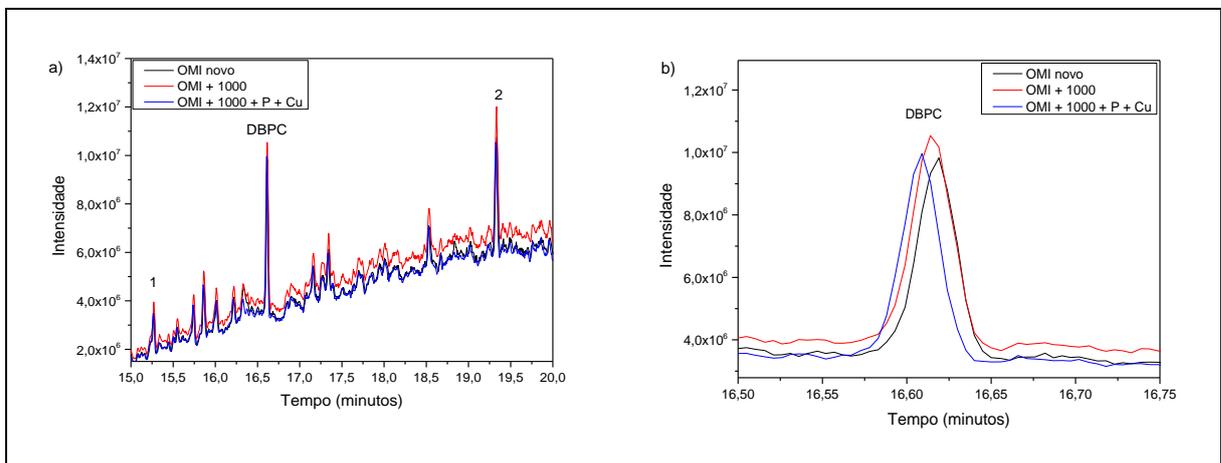
Figura 4.50 - Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico com 1000 descargas elétricas na ausência e presença de papel e cobre.



Fonte: Própria autora.

Para uma melhor visualização e comparação dos perfis cromatográficos das amostras, diferentes regiões dos cromatogramas de GC-MS da Figura 4.50 foram expandidas e estão apresentadas na Figura 4.51.

Figura 4.51 – a) Expansão da região entre 15,0 e 20,0 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OMI novo e das amostras de OMI submetidas ao envelhecimento elétrico com 1000 descargas elétricas na ausência e presença de papel Kraft e placas de cobre e **b)** expansão da região entre 16,5 e 16,75 minutos desses cromatogramas.



Fonte: Própria autora.

Nas Figuras 4.50 e 4.51, observa-se no cromatograma do sistema OMI + 1000 que os picos dos dois hidrocarbonetos identificados, o biciclano (1) e o n-alcano (2), mantiveram as áreas dos picos constantes. O pico do antioxidante DBPC também não apresentou diminuição da área, mostrando que apenas descargas elétricas não são suficientes para provocar a degradação do antioxidante. Isso sugere que como as descargas não degradaram o DBPC, este está atuando fortemente como inibidor da oxidação e por isso os produtos da oxidação do óleo formados estão em concentrações baixas, o que não quer dizer que a oxidação não ocorreu. Esses dados corroboram com os dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho. Enquanto o pico em 21,78 minutos, referente ao 1-heptatriacotanol, aparece no cromatograma do sistema OMI + 1000 com melhor definição e maior área quando comparado ao OMI novo, sugerindo a degradação do óleo com as descargas elétricas.

Além disso, é possível observar pequenas alterações em algumas regiões do cromatograma do sistema OMI + 1000 em relação ao OMI novo, sugerindo a formação de novos compostos que podem ser produtos da oxidação do óleo. Porém, a análise dos espectros de massas desses picos não permitiu identificar todos os compostos com alta probabilidade. Sendo assim, novas análises são necessárias para a confirmação dos compostos correspondentes a esses picos. Provavelmente, esses compostos estão presentes em concentração muito baixa, o que não permitiu a identificação das respectivas bandas no espectro de FTIR.

No cromatograma do sistema OMI + 1000 + P + Cu é possível observar pequenas alterações em relação ao do OMI novo, sugerindo a formação de novos compostos, produtos da oxidação do óleo. A análise dos espectros de massas desses picos permitiu identificar a presença do composto (3*E*,12*Z*)-1,3,12-nonadecatrieno-5,14-diol em 21,78 minutos, mostrando a oxidação do óleo nessas condições.

O cromatograma do OMI submetido a 1000 descargas elétricas na presença de papel Kraft e placas de cobre também mostra que essa condição não é suficiente para provocar a degradação do antioxidante, uma vez que a área do pico do DBPC permaneceu inalterada nessas condições. Além do antioxidante, os dois hidrocarbonetos identificados no cromatograma, o biciclano (1) e o n-alcano (2) também mantiveram as áreas dos picos constantes.

No sistema OMI + 1000 + P + Cu observou-se a formação de um trieno-diol que é um composto possivelmente formado a partir da oxidação de um álcool; e a diferença entre esse sistema e o sistema OMI + 1000 é a presença de papel e cobre, sugerindo a ação catalítica do cobre na oxidação do óleo.

4.2.3 Resultados do Estudo do Envelhecimento Térmico do OMI

O óleo mineral isolante também foi submetido ao envelhecimento térmico acelerado e fotos das amostras de alguns sistemas de OMI submetidas ao envelhecimento térmico acelerado a 130 °C por diferentes horas estão apresentadas na Figura 4.52.

Figura 4.52 – Fotos dos sistemas OMI puro e OMI + 1000 submetidos ao envelhecimento térmico acelerado a 130 °C por diferentes horas.



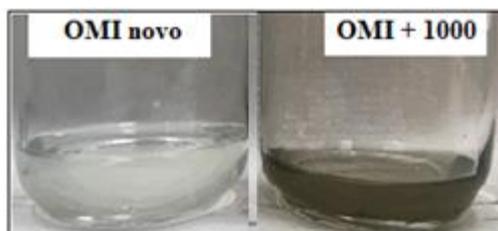
Fonte: Própria autora.

Ao longo do processo de envelhecimento térmico acelerado do óleo mineral foi possível observar, visualmente, que à medida que o tempo de aquecimento aumentou, a cor das amostras de OMI passou de incolor para amarelo claro e depois ficou marrom com a presença de borra, conforme apresentado na Figura 4.52. Além do escurecimento, as amostras começaram a turvar e apresentaram a formação de borra, causada pelos produtos da degradação do óleo mineral que são insolúveis no óleo. A formação de borra é considerada o estágio final da degradação do óleo mineral.

A exposição excessiva ao calor ao longo do tempo faz com que o óleo sofra o processo de degradação, no qual são formados compostos com ligações do tipo C=O, como ácidos, aldeídos e cetonas, e com ligações C=C, referentes aos compostos insaturados e aromáticos que são formados na desidrogenação dos compostos naftênicos. Portanto, com o passar do tempo há um aumento das ligações C=O e C=C. A formação desses compostos muda a coloração do óleo, tornando-o escuro e, dependendo do nível de degradação, ocorre a formação de borras, devido a formação de compostos insolúveis no óleo.

Enquanto as amostras controle não apresentaram alterações na coloração, permanecendo da mesma cor do óleo mineral novo durante todo o tempo do envelhecimento estudado (1080 horas), conforme apresentado na Figura 4.53.

Figura 4.53 – Fotos das amostras controle (sem aquecimento) dos sistemas OMI puro e OMI + 1000 após 1080 horas.



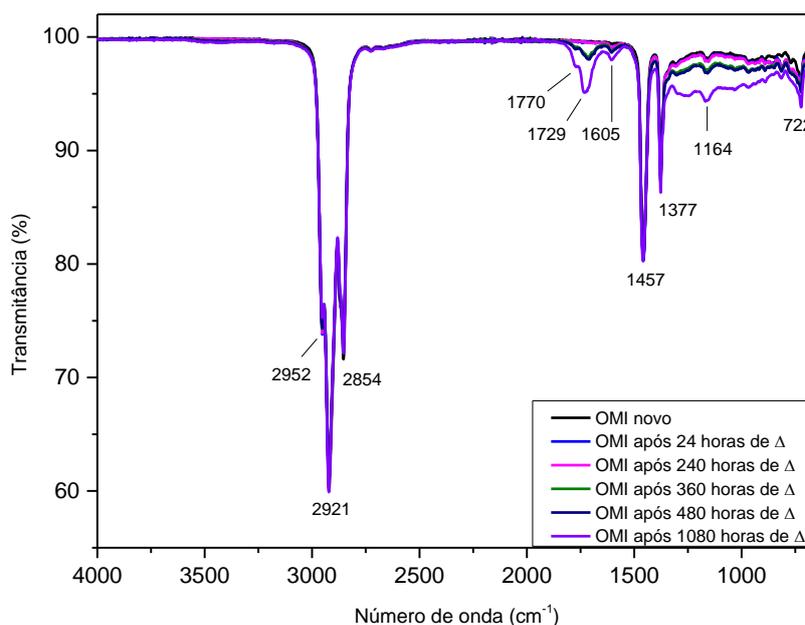
Fonte: Própria autora.

As amostras controle consistem em amostras de mesmo volume e submetida às mesmas condições que os sistemas de estudo, porém, foram mantidas em temperatura ambiente e sob o abrigo da luz.

4.2.3.1 Estudo do Envelhecimento Térmico do OMI por FTIR

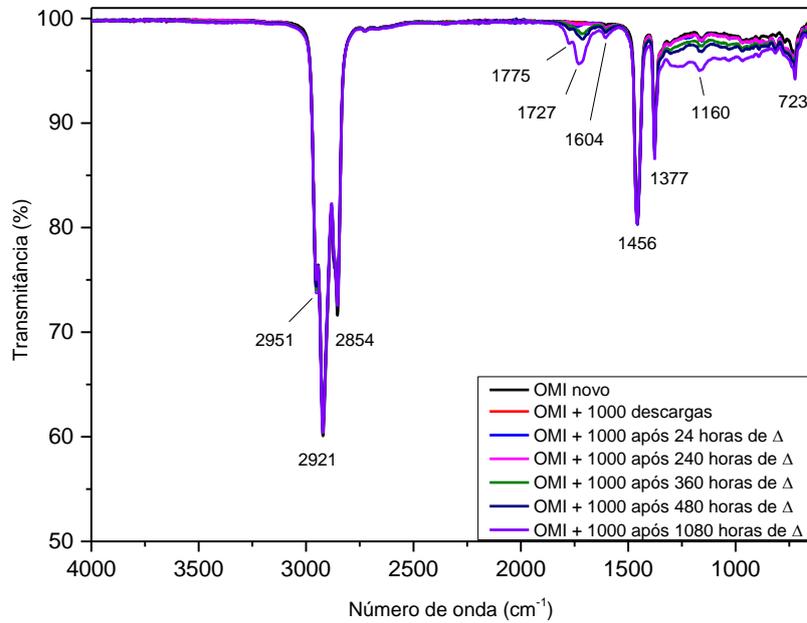
Os espectros de absorção na região do infravermelho dos cinco sistemas estudados com o óleo mineral, que foram OMI, OMI + 1000, OMI + P, OMI + Cu e OMI + P + Cu, submetidos ao envelhecimento térmico acelerado a 130 °C por até 1080 horas estão apresentados nas Figuras 4.54 a 4.58.

Figura 4.54 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} das amostras de OMI novo e de OMI puro após 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



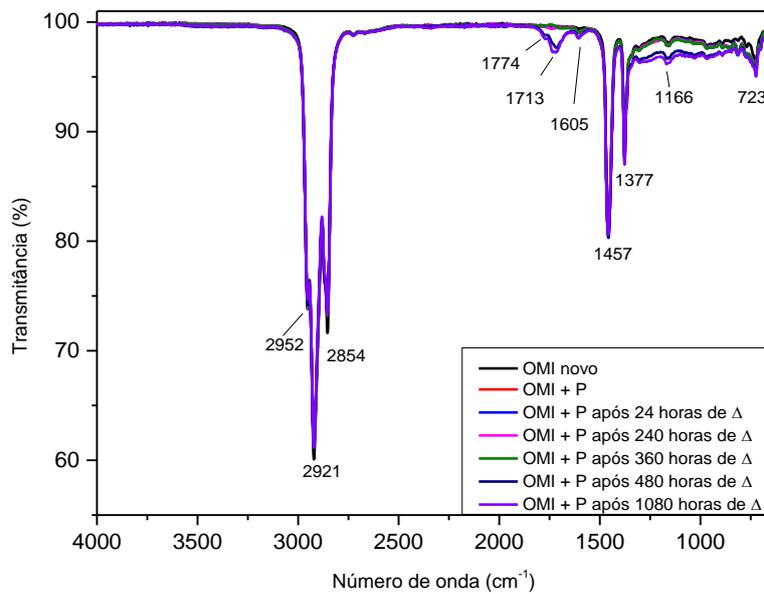
Fonte: Própria autora.

Figura 4.55 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} do OMI novo e das amostras de OMI submetidas a 1000 descargas elétricas após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



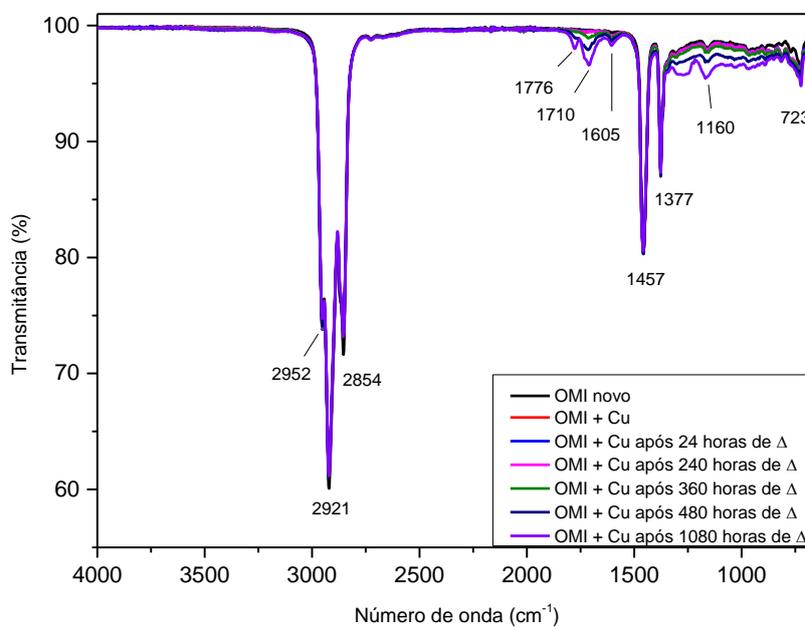
Fonte: Própria autora.

Figura 4.56 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} das amostras de OMI em contato com papel isolante após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



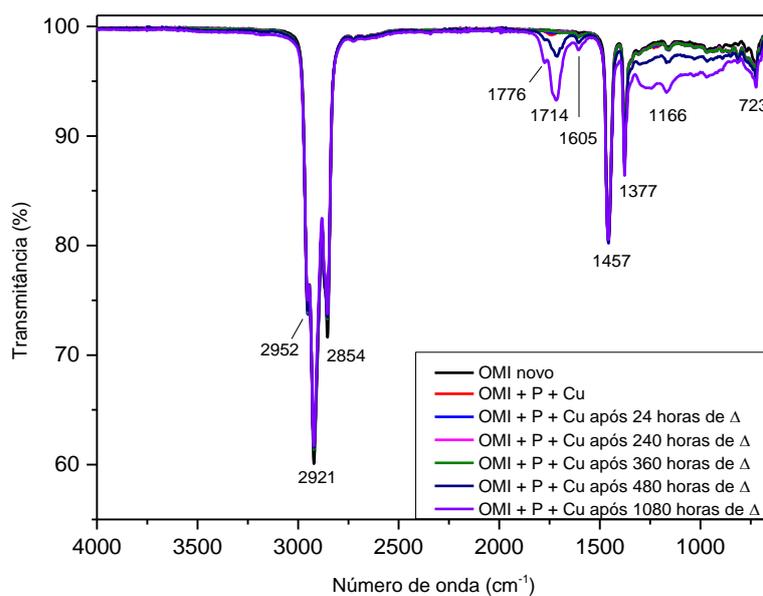
Fonte: Própria autora.

Figura 4.57 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} das amostras de OMI novo e de OMI em contato com cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

Figura 4.58 - Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} das amostras de OMI novo e de OMI em contato com papel e cobre após 0, 24, 240, 360, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

Analisando-se os espectros das Figuras 4.54 a 4.58 é possível observar que todos os sistemas estudados com OMI apresentaram comportamentos semelhantes frente à técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Em todos os sistemas observa-se que o aquecimento promoveu as reações de oxidação do óleo mineral, alterando a composição química do mesmo.

Observa-se alterações significativas na região entre 1600 e 1800 cm^{-1} dos espectros de FTIR de todos os sistemas do OMI sob aquecimento.

Com 24 e 240 horas de aquecimento, observa-se que as amostras de todos os sistemas apresentam o mesmo perfil do OMI novo, ou seja, somente bandas de absorção dos grupos CH_2 e CH_3 de hidrocarbonetos saturados.

Enquanto com 360 horas de aquecimento observa-se, nos sistemas OMI e OMI + 1000, o surgimento de duas bandas, em 1729 e 1605 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos grupos aldeídos e/ou cetonas e à ligação $\text{C}=\text{C}$, que são produtos da degradação do óleo mineral. Com 480 horas de aquecimento, além das bandas em 1729 e 1605 cm^{-1} que aumentaram de intensidade, surge uma terceira banda, em 1770 cm^{-1} atribuída aos grupos éster ou peroxi-éster (SOCRATES, 2001), que são os produtos finais da degradação do óleo mineral. Com 1080 horas de aquecimento, essas três bandas aparecem com maior intensidade. O aumento da intensidade dessas bandas ao longo do processo de aquecimento mostra o aumento do nível de degradação do óleo com o aumento do tempo de aquecimento.

A banda referente a estiramento da ligação O-H de ácido carboxílico (região de 3500 cm^{-1}) não aparece nos espectros de todos os sistemas, mostrando que não há presença de ácidos carboxílicos, um dos produtos da degradação do OMI. O aquecimento constante sugere que o aumento da temperatura promove reações dentro do transformador elétrico levando os ácidos formados a reagirem com álcoois presentes, oriundos de produtos de oxidação, formando então ésteres. Estes por sua vez sofrem oxidação levando à formação de peróxi-ésteres, cujas bandas estão presentes nos espectros dos sistemas.

A diferença entre os sistemas está no tempo de aquecimento necessário para que essas evidências da degradação do óleo sejam observadas nos espectros, o que está relacionado com a formação dos compostos de degradação em concentração detectável por FTIR.

Nos sistemas OMI + P e OMI + P + Cu as evidências da degradação do óleo surgem somente com 480 horas de aquecimento, diferentes dos outros sistemas que as apresentam com 360 horas de aquecimento. Com isso, observa-se que o papel isolante retarda o envelhecimento do óleo mineral isolante.

A porosidade da celulose faz com que ela exerça uma função importante como adsorvente de água. No início da adsorção há formação de uma camada monomolecular e, à medida que mais moléculas de água são adsorvidas, outras camadas vão se formando, podendo chegar a dezenas delas. As impurezas polares do óleo se ligam mais fortemente à celulose que à água, dessa forma a celulose age como filtro dessas impurezas do óleo. Após algumas interações entre as impurezas conectadas à água e a celulose, esta acaba capturando as impurezas (SILVA, 2011).

Então, os compostos polares da degradação do óleo mineral, como álcoois, ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas e ésteres, são inicialmente adsorvidos ao papel. Dessa forma, o papel conserva o óleo ou retarda o envelhecimento do óleo. Depois de um certo tempo de degradação do óleo, muitos compostos são formados e ocorre a saturação da celulose, não sendo possível mais adsorver esses compostos, então esses compostos ficam dissolvidos no óleo. Isso é demonstrado pelos resultados de FTIR que mostram que no sistema OMI + P o óleo apresenta um menor nível de degradação até 360 horas de aquecimento. Depois de 480 horas de aquecimento, o sistema OMI + P está mais degradado que o sistema OMI puro.

Além disso, a umidade no óleo mineral atua como agente catalisador da decomposição da celulose, diminuindo, conseqüentemente, a vida útil do equipamento elétrico.

No sistema OMI + Cu, com 480 horas de aquecimento, além das bandas em 1710 e 1605 cm^{-1} que surgem com 360 horas, surgem outras três bandas de absorção extras nesse sistema, as bandas em 1776, 1738 e 1690 cm^{-1} atribuídas aos grupos éster ou peróxi-éster, à carbonila do grupo éster de cadeia cíclica e carbonila conjugada com dupla ligação, respectivamente. E com 1080 horas de aquecimento, as bandas que permanecem no espectro são as que aparecem em 1776, 1732, 1710 e 1605 cm^{-1} , todas com maior intensidade e melhor definição, devido ao aumento do nível de degradação do óleo com o aumento do tempo de aquecimento.

A banda em 1776 cm^{-1} apresenta maior intensidade e melhor definição no sistema OMI + Cu, em comparação com todos os outros sistemas estudados, mostrando que, provavelmente, o cobre catalisa a reação de oxidação do óleo mineral, levando um maior número de compostos ao estágio final da degradação, sendo éster e peróxi-éster.

O sistema OMI + P + Cu apresenta comportamento similar ao sistema OMI + P com 360 horas de aquecimento, visto que não surgem bandas referentes aos compostos de oxidação do óleo mineral. E com 480 horas de aquecimento apresenta o mesmo comportamento do sistema OMI + Cu, apresentando as mesmas cinco bandas de compostos de degradação, que são aquelas em 1776, 1741, 1714, 1690 e 1605 cm^{-1} . O sistema OMI + P + Cu tem o efeito do papel de retardar o envelhecimento do óleo, uma vez que só apresenta compostos de degradação

em quantidades detectáveis por FTIR com 480 horas de aquecimento e também apresenta o efeito do cobre de catalisar a oxidação do OMI, levando mais compostos à formação de ésteres e formando as bandas de carbonila de éster e carbonila conjugada.

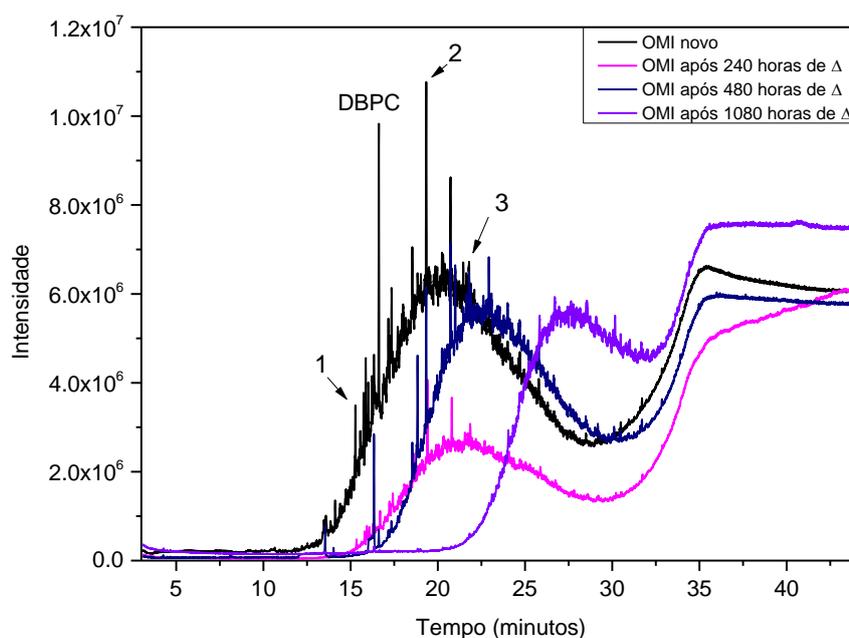
Observa-se que a técnica de espectroscopia na região do infravermelho é capaz de identificar a degradação de óleos minerais. Porém, a fim de obter informações sobre a composição do OMI ao longo do processo de degradação, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa para determinar os compostos formados durante a degradação do óleo mineral isolante de transformadores nas condições estudadas. Os resultados das análises cromatográficas por GC-MS estão apresentados a seguir.

4.2.3.2 Estudo do Envelhecimento Térmico do OMI por GC-MS

4.2.3.2.1 Sistema OMI

Os dados das análises cromatográficas obtidos por GC-MS do sistema OMI após envelhecimento térmico acelerado a 130 °C por 240, 480 e 1080 horas são expostos na Figura 4.59.

Figura 4.59 – Cromatogramas de GC-MS do OMI puro após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130°C.



Fonte: Própria autora.

Na Figura 4.59 é possível observar alterações bastante significativas no perfil cromatográfico do OMI causadas pelo aquecimento. À medida que o tempo de aquecimento aumenta, observa-se a diminuição da área do pico de alguns compostos, a formação de novos compostos e o desaparecimento de compostos existentes no cromatograma do OMI novo, como o antioxidante DBPC, indicativos da oxidação do óleo mineral.

Na análise do cromatograma observa-se que com o aumento do tempo de aquecimento do óleo puro ocorre diminuição do pico do antioxidante DBPC e dos picos dos dois hidrocarbonetos constituintes do óleo novo e também se observa a formação de novos compostos, como álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e compostos insaturados que são produtos da oxidação do óleo mineral. Isso está em acordo com o obtido por espectroscopia no infravermelho, cujos espectros apresentam bandas de absorção de todos esses compostos após 360 horas de aquecimento; com 240 horas de aquecimento essas bandas não estão presentes nos espectros, possivelmente por estarem em concentrações abaixo do limite de detecção da técnica de FTIR.

Os dois hidrocarbonetos apresentaram diminuição da área dos respectivos picos, como o n-alcano C17 (pico 2) que após 240 horas de aquecimento teve redução de 60 % da área do pico, com 480 horas a área aumentou mais de 50 % e com 1080 horas de aquecimento esse pico teve uma redução de 100 %; o biciclano $8\beta(H)$ -drimano (pico 1) teve sua área reduzida em 73 % após 240 horas de aquecimento e com 480 horas já estava ausente no cromatograma; e o pico do DBPC reduziu 92,96 % com 240 horas de aquecimento, 93,94 % com 480 horas e 100 % com 1080 horas de aquecimento.

Esse comportamento do n-alcano C17 sugere que esse composto seja um produto intermediário da oxidação do óleo, ou seja, com 240 horas de aquecimento ocorre a oxidação desse alcano (diminui a área do pico), com 480 horas de aquecimento tem energia suficiente para oxidar compostos mais estáveis termicamente que apresentem como produto da oxidação esse alcano C17 (então a área aumenta), e depois, esses compostos se oxidam, diminuindo a área do pico novamente.

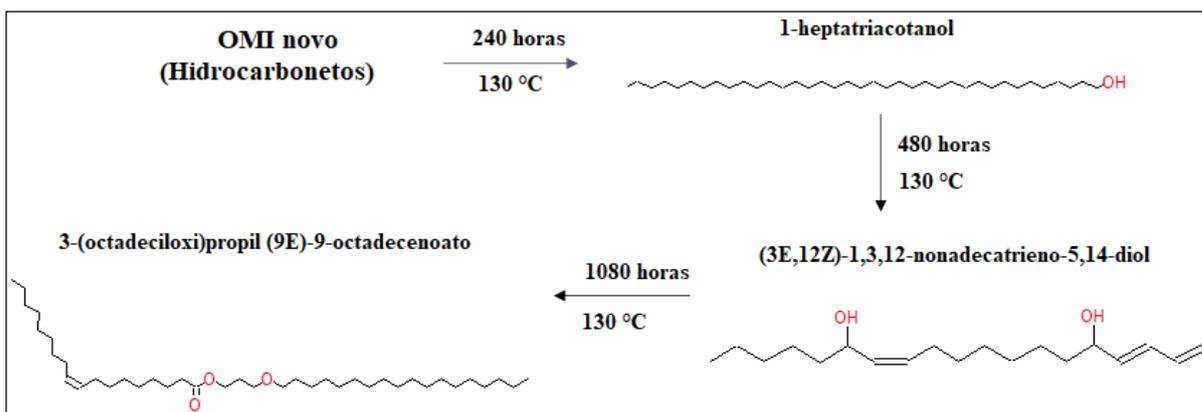
As reduções acima de 50 % das áreas dos picos dos dois compostos podem ser relacionadas à pequena quantidade de antioxidante presente, apenas 7,0 % de DBPC em 240 horas de aquecimento, sugerindo pouco poder de inibidor oxidativo.

Alguns dos outros picos dos cromatogramas são referentes aos compostos polares resultantes da oxidação do OMI, como álcoois, ésteres, cetonas e compostos insaturados, que surgiram desde 240 horas de aquecimento. Com 1080 horas do envelhecimento térmico, observa-se a presença de picos com baixas intensidades e referentes a produtos da oxidação do

óleo, como dióis, ésteres, álcoois e cetonas de alta massa molar, podendo isso ser associado à formação de borra no óleo no fim do aquecimento. Os dióis são produtos da oxidação da cadeia carbônica do óleo, uma vez que alcanos se oxidam a alquenos e estes reagem com radicais presentes no meio formando dióis.

O pico 3 ($t_R = 21,78$ min) também demonstra as reações de oxidação, causadas pelo aquecimento, que ocorrem dentro do transformador. Esse pico se refere ao composto 1-heptatriacotanol ($C_{37}H_{76}O$) no cromatograma do OMI com 240 horas de aquecimento; enquanto no cromatograma do OMI com 480 horas de aquecimento ele se refere ao composto (3*E*,12*Z*)-1,3,12-nonadecatrieno-5,14-diol ($C_{19}H_{34}O_2$); e com 1080 horas de aquecimento, refere-se ao composto 3-(octadeciloxi)propil(9*E*)-9-octadecenoato ($C_{39}H_{76}O_3$). Esses dados sugerem que com 240 horas de aquecimento ocorre a oxidação do álcool; depois, com 480 horas de aquecimento, houve a formação do diol com duplas ligações; e, finalmente, com 1080 horas de aquecimento, ocorreu a formação do éster, mostrando o processo de oxidação do óleo provocado pelo aquecimento. Uma rota sugerida para a oxidação do OMI a partir dos compostos identificados em 21,78 minutos na amostra do sistema OMI puro ao longo do envelhecimento térmico acelerado a 130 °C está apresentada na Figura 4.60.

Figura 4.60 – Rota sugerida para a oxidação do OMI a partir dos compostos identificados em 21,78 minutos nas amostras ao longo do envelhecimento térmico acelerado a 130 °C.

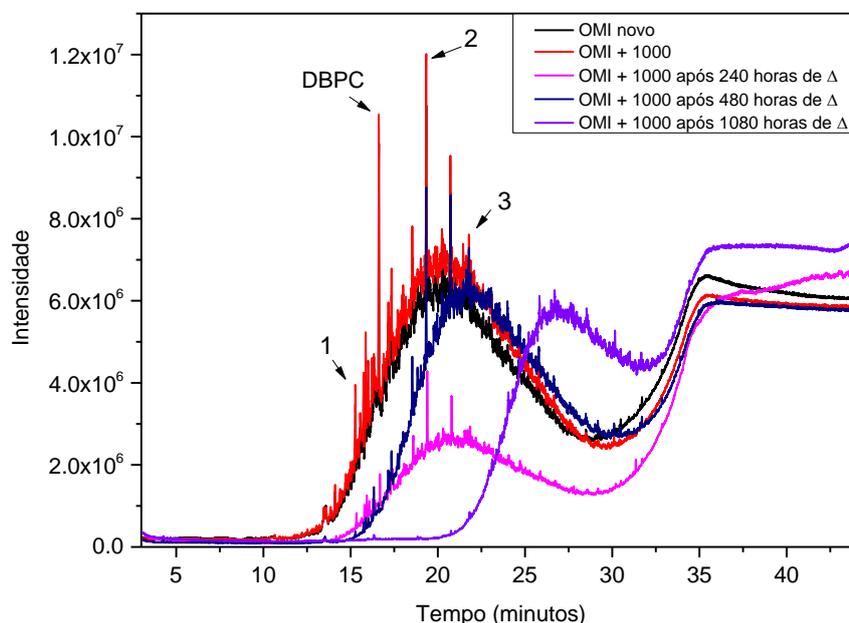


Fonte: Própria autora (Chemdraw).

4.2.3.2.2 Sistema OMI + 1000

Os dados obtidos nas análises cromatográficas por GC-MS do sistema OMI + 1000 sob aquecimento a 130 °C por 240, 480 e 1080 horas são apresentados na Figura 4.61.

Figura 4.61 – Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e do sistema OMI + 1000 após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

A partir da análise da Figura 4.61 pode-se observar alterações bastante significativas no perfil cromatográfico do OMI causadas pelas descargas elétricas juntamente com o aquecimento, sugerindo a degradação por oxidação do OMI.

Os cromatogramas do sistema OMI + 1000 sob aquecimento apresentam comportamento similar ao do sistema anterior, no que se refere ao antioxidante DBPC e aos picos 1, 2 e 3 identificados nos cromatogramas. Então, todas as discussões feitas para o sistema OMI são válidas para esse sistema em questão. A única diferença é em relação aos valores das áreas dos picos e à porcentagem de redução dessas áreas.

No sistema OMI + 1000, o pico do n-alcano $C_{17}H_{36}$ ($t_R = 19,33$ min) com 240 horas de aquecimento teve redução de 58 % da área, com 480 horas a área aumentou mais de 100 % e com 1080 horas de aquecimento esse pico reduziu completamente; o pico do composto $C_{15}H_{28}$ ($t_R = 15,27$ min) apresentou área constante para OMI + 1000 (sem aquecimento) mas teve sua área reduzida em 55 % após 240 horas de aquecimento e com 480 horas já não apareceu no cromatograma; e o pico do DBPC reduziu 86,12 % com 240 horas de aquecimento e 100 % com 480 horas de aquecimento.

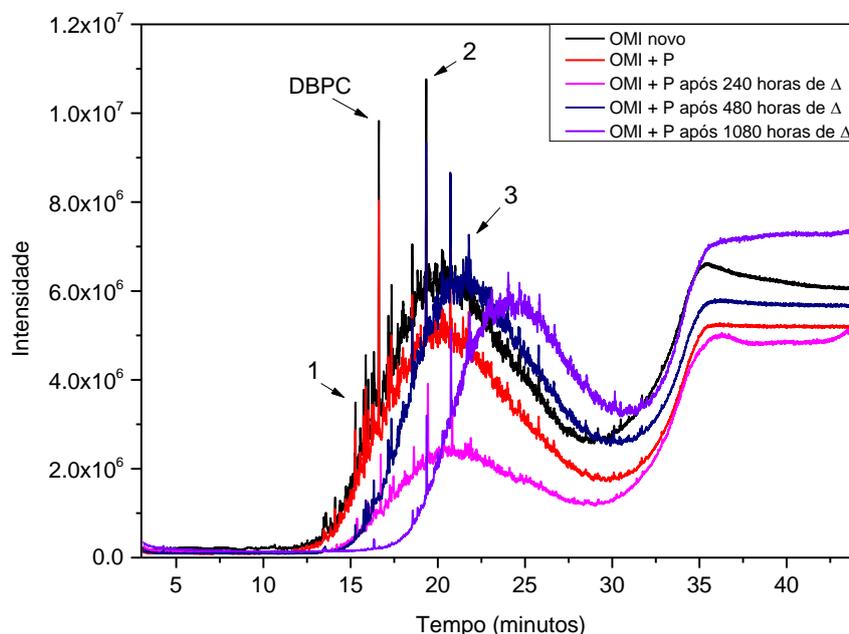
O pico 3 ($t_R = 21,78$ min) é referente ao composto 1-heptatriacotanol no cromatograma do OMI + 1000 com 240 horas de aquecimento; enquanto no cromatograma desse sistema com 480 horas, ele se refere ao composto (3*E*,12*Z*)-1,3,12-nonadecatrieno-5,14-diol; e com 1080 horas de aquecimento, ele se refere ao composto 3-(octadeciloxi)propil (9*E*)-9-octadecenoato. Esses compostos são produtos das reações que ocorrem dentro do transformador com o aumento da temperatura.

Nesse sistema, as reduções acima de 50 % das áreas dos picos dos dois hidrocarbonetos podem ser relacionadas à baixa concentração de antioxidante presente, 13,9 % de DBPC em 240 horas de aquecimento, sugerindo baixo poder de inibidor oxidativo.

4.2.3.2.3 Sistema OMI + P

Nas análises cromatográficas por GC-MS do sistema OMI + P mantido sob aquecimento a 130 °C por 240, 480 e 1080 horas obteve-se os dados apresentados na Figura 4.62.

Figura 4.62 – Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e do sistema OMI + P após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

A partir da análise da Figura 4.62 pode-se observar alterações bastante significativas no perfil cromatográfico do OMI em contato com papel isolante sob aquecimento, demonstrando

a oxidação do óleo. À medida que o tempo de aquecimento aumenta, observa-se a diminuição da área do pico de alguns compostos, a formação de novos compostos e o desaparecimento de compostos existentes no cromatograma do OMI novo.

Na análise dos cromatogramas do sistema OMI + P observa-se que com o aumento do tempo de aquecimento ocorre diminuição dos picos do antioxidante DBPC e dos hidrocarbonetos constituintes do óleo novo, também se observa a formação de novos compostos, como álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e compostos insaturados que são produtos da oxidação do óleo mineral.

O n-alcano $C_{17}H_{36}$ ($t_R = 19,33$ min) nesse sistema OMI + P apresenta comportamento diferente do apresentado nos dois sistemas discutidos anteriormente. Após aquecimento por 240 horas, a área do pico desse alceno reduziu 65 %, com 480 horas a área aumentou mais de 200 % e com 1080 horas de aquecimento esse pico reduziu 62 %. O pico do $C_{15}H_{28}$ ($t_R = 15,27$ min) teve a área reduzida em 51 % após 240 horas de aquecimento, com 480 horas redução de 77 % e com 1080 horas completa redução, não aparecendo esse pico no cromatograma; e o pico do DBPC reduziu 78,03 % com 240 horas de aquecimento e 100 % com 480 horas.

Nesse sistema, os dois hidrocarbonetos analisados apresentaram comportamentos diferentes dos apresentados nos dois sistemas anteriores (OMI e OMI + 1000), uma vez que ainda se observa a presença do n-alceno com 1080 horas do envelhecimento térmico do óleo e o composto biciclano só é completamente oxidado com 1080 horas de aquecimento. Esse resultado sugere que o papel retarda o envelhecimento do óleo, uma vez que esse sistema ainda possui o alceno C_{17} após aquecimento por 1080 horas, ele apenas teve uma redução de 61 %. Os sistemas anteriores não apresentam mais esse composto com 1080 horas de aquecimento, mostrando o maior nível da degradação do óleo. Com 240 horas de aquecimento, esse sistema ainda possui 22,0 % de DBPC, o que pode estar relacionado com a menor diminuição da área do pico do biciclano nesse sistema, de 50 %.

Alguns dos outros picos dos cromatogramas são referentes a compostos polares resultantes da oxidação do OMI, como álcoois, ésteres, cetonas, dióis e compostos insaturados, que aparecem desde 240 horas de aquecimento. Isso está em acordo com o obtido por espectroscopia no infravermelho, cujos espectros apresentam bandas de absorção de todos esses compostos após 480 horas de aquecimento, com 240 e 360 horas de aquecimento essas bandas não estão presentes nos espectros, possivelmente por estarem em concentrações abaixo do limite de detecção da técnica de FTIR.

Com 1080 horas de aquecimento, observa-se a presença de picos com intensidades mais baixas e de produtos da oxidação do óleo, como dióis, ésteres, álcoois e cetonas de alta massa

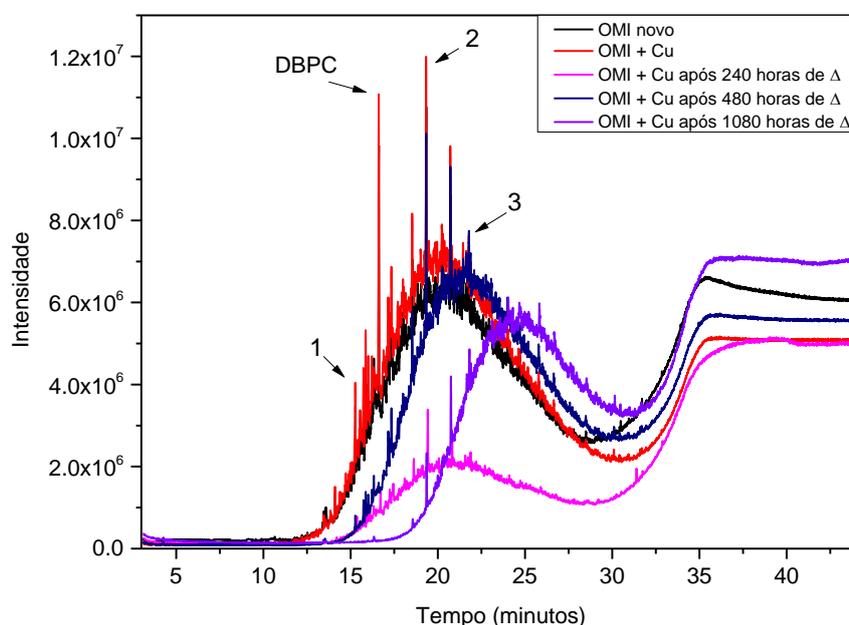
molecular, sendo isso associado à formação de borra no óleo neste estágio do envelhecimento térmico. Os dióis são produtos da oxidação da cadeia carbônica do óleo, uma vez que alcanos se oxidam a alquenos e estes reagem com radicais presentes no meio formando dióis.

O pico 3 ($t_R = 21,78$ min) nesse sistema corresponde ao composto 1-heptatriacotanol com 240 horas do envelhecimento térmico, com 480 horas corresponde ao (3*E*,12*Z*)-1,3,12-nonadecatrieno-5,14-diol e permanece como trieno-diol com 1080 horas de aquecimento. A formação de dióis sugere que os grupos funcionais estão oxidando primeiro e a cadeia carbônica está oxidando posteriormente.

4.2.3.2.4 Sistema OMI + Cu

Os dados das análises cromatográficas obtidos por GC-MS do sistema OMI + Cu submetido ao envelhecimento térmico a 130 °C por 240, 480 e 1080 horas estão apresentados na Figura 4.63.

Figura 4.63 - Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e do sistema OMI + Cu após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

A partir da análise da Figura 4.63 pode-se observar diferenças bastante significativas no perfil cromatográfico do OMI em contato com cobre sob aquecimento, correspondendo à

oxidação do óleo. À medida que o tempo de aquecimento aumenta, também se observa, nesse sistema, a diminuição da área do pico de alguns compostos, a formação de novos compostos e o desaparecimento de compostos existentes no cromatograma do OMI novo.

Nos cromatogramas do sistema OMI + Cu observa-se que com o aumento do tempo de aquecimento ocorreu diminuição dos picos do antioxidante DBPC e dos hidrocarbonetos constituintes do óleo novo, também se observa a formação de novos compostos, como álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e compostos insaturados que são produtos da oxidação do óleo mineral.

O n-alcano $C_{17}H_{36}$ ($t_R = 19,33$ min) nesse sistema (OMI + Cu) apresenta comportamento análogo ao do sistema anterior, OMI + P. Após aquecimento por 240 horas, a área do pico desse alceno reduziu 68 %, com 480 horas a área teve um aumento superior a 200 % e com 1080 horas de aquecimento esse pico reduziu 73 %. O pico do $C_{15}H_{28}$ ($t_R = 15,27$ min) teve a área reduzida em 56 % após 240 horas de aquecimento, com 480 horas apresentou redução de 75 % e com 1080 horas completa redução, não aparecendo esse pico no cromatograma; e o pico do DBPC reduziu 92,91 % com 240 horas de aquecimento e 100 % com 480 horas. A diferença desse sistema está nas porcentagens de redução das áreas do pico 2, que são maiores que as do sistema OMI + P.

No sistema OMI + Cu, os dois hidrocarbonetos analisados apresentaram comportamentos semelhantes aos apresentados no sistema OMI + P, uma vez que ainda se observa a presença do n-alceno com 1080 horas do envelhecimento térmico do óleo e o biciclano só é completamente oxidado com 1080 horas de aquecimento. Esses dados também sugerem a ação catalítica do cobre na oxidação do óleo mineral, uma vez que a diminuição das áreas do pico do alceno C_{17} foi maior na presença de cobre, em relação ao sistema OMI + P, e a degradação do DBPC também foi mais intensa, pois com 240 horas de aquecimento esse sistema possui apenas 7,0 % de DBPC.

Alguns dos outros picos dos cromatogramas são referentes a compostos polares resultantes da oxidação do OMI, como álcoois, ésteres, cetonas, dióis e compostos insaturados, que apareceram desde 240 horas de aquecimento. Isso está em acordo com o obtido por espectroscopia no infravermelho, cujos espectros apresentaram bandas de absorção de todos esses compostos após 360 horas de aquecimento, com 240 horas de aquecimento essas bandas não estão presentes nos espectros, possivelmente por estarem em concentrações inferiores ao limite de detecção da técnica de FTIR.

Com 1080 horas de aquecimento, observa-se a presença de picos com baixas intensidades e de produtos da oxidação do óleo, como dióis, ésteres, álcoois e cetonas de alta

massa molecular, sendo isso associado à formação de borra no óleo neste estágio do envelhecimento térmico.

O pico 3 ($t_R = 21,78$ min) nesse sistema (OMI + Cu) também corresponde ao composto 1-heptatriacotanol com 240 horas do envelhecimento térmico, com 480 horas corresponde ao (3E,12Z)-1,3,12-nonadecatrieno-5,14-diol e permanece como trieno-diol com 1080 horas de aquecimento. Porém, com 1080 horas de aquecimento, a área do pico do trieno-diol nesse sistema é menor que a área dele no sistema OMI + P. Isso também sugere a ação catalítica do cobre na oxidação do óleo mineral, pois possivelmente a área desse pico é menor porque o cobre catalisou as reações desses compostos e uma menor quantidade de compostos permaneceu como trieno-diol.

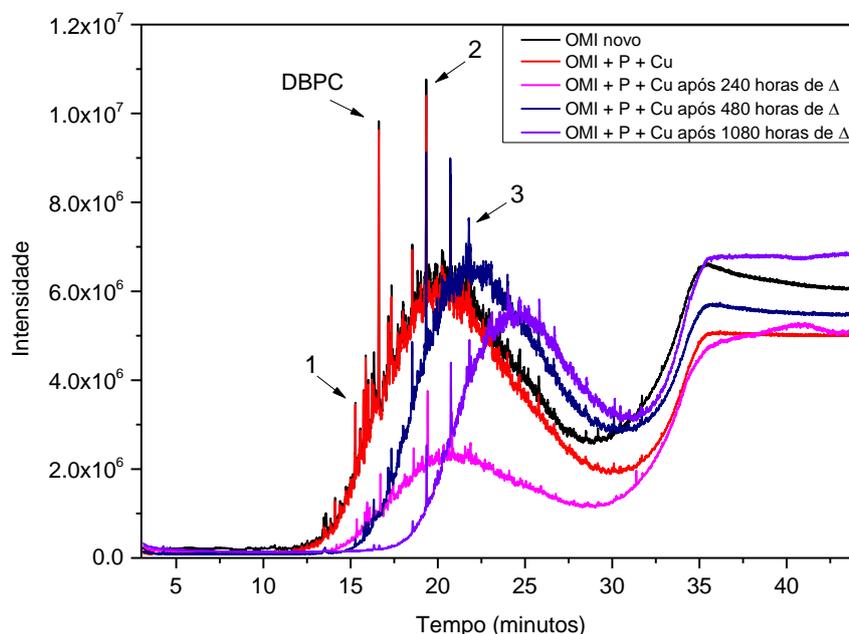
Wang e colaboradores (2018) confirmam a ação do cobre como catalisador da oxidação do OMI. Os autores verificaram que partículas de metal como cobre e ferro, não apenas aceleram a oxidação, como também reduzem a tensão de ruptura dos óleos isolantes, minerais e vegetais. Além disso, o efeito dessas partículas na tensão de ruptura do OMI é ligeiramente maior que o efeito no óleo vegetal, o que deve ser atribuído à menor viscosidade do óleo mineral (WANG, K. *et al.*, 2018).

Em outro estudo sobre o comportamento do cobre em fluidos isolantes, minerais e vegetais, Lingvay e colaboradores (2018) constataram que há uma forte evidência de que os filmes de cobre sofram alterações morfológicas consistentes apenas quando expostos aos óleos minerais. Esse comportamento pode ser uma consequência direta do conteúdo de compostos de enxofre desses óleos, e os produtos de oxidação secundária desses compostos aumentam sua agressividade corrosiva (LINGVAY; OPRINA; *et al.*, 2018).

4.2.3.2.5 Sistema OMI + P + Cu

Os dados das análises cromatográficas obtidos por GC-MS do sistema OMI + P + Cu sob aquecimento a 130 °C por 240, 480 e 1080 horas estão apresentados na Figura 4.64.

Figura 4.64 – Cromatogramas de GC-MS do OMI novo e do sistema OMI + P + Cu após 0, 240, 480 e 1080 horas de aquecimento a 130 °C.



Fonte: Própria autora.

A partir da análise da Figura 4.64 pode-se observar alterações bastante significativas no perfil cromatográfico do OMI em contato com papel isolante e cobre sob aquecimento, correspondendo à oxidação do óleo mineral. À medida que o tempo de aquecimento aumenta, nesse sistema também se observa a diminuição da área do pico de alguns compostos, a formação de novos compostos e o desaparecimento de compostos existentes no cromatograma do OMI novo.

Nos cromatogramas do sistema OMI + P + Cu novamente é observado que com o aumento do tempo de aquecimento ocorreu diminuição dos picos do antioxidante DBPC e dos hidrocarbonetos constituintes do óleo novo e a formação de novos compostos, como álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e compostos insaturados que são produtos da oxidação do óleo mineral.

O n-alcano $C_{17}H_{36}$ ($t_R = 19,33$ min) nesse sistema OMI + P + Cu apresenta comportamento análogo ao dos dois sistemas anteriores, OMI + P e OMI + Cu. Após aquecimento por 240 horas, a área do pico desse alcano reduziu 67 %, com 480 horas a área apresentou um aumento superior a 200 % e com 1080 horas de aquecimento esse pico reduziu 67 %. O pico do $C_{15}H_{28}$ ($t_R = 15,27$ min) teve a área reduzida em 50 % após 240 horas de

aquecimento, com 480 horas apresentou redução de 88 % e com 1080 horas completa redução, não aparecendo esse pico no cromatograma; e o pico do DBPC reduziu 85,51 % com 240 horas de aquecimento e 100 % com 480 horas. Esse sistema apresentou resultados intermediários em relação aos outros dois sistemas, sugerindo que ele possua a ação catalítica do cobre e ao mesmo tempo a ação conservadora do papel na oxidação do óleo mineral.

No sistema OMI + P + Cu, os dois hidrocarbonetos analisados apresentaram comportamentos semelhantes aos apresentados nos sistemas OMI + P e OMI + Cu, uma vez que ainda se observa a presença do n-alcano com 1080 horas do envelhecimento térmico do óleo e o biciclano só é completamente oxidado com 1080 horas de aquecimento.

Alguns dos outros picos dos cromatogramas são referentes a compostos polares resultantes da oxidação do OMI, como álcoois, ésteres, cetonas, dióis e compostos insaturados, que surgiram desde 240 horas de aquecimento. Isso está em acordo com o obtido por espectroscopia no infravermelho, cujos espectros apresentam bandas de absorção de todos esses compostos após 360 horas de aquecimento, com 240 horas de aquecimento essas bandas não estão presentes nos espectros, possivelmente por estarem em concentrações inferiores ao limite de detecção da técnica de FTIR.

Com 1080 horas de aquecimento, observa-se a presença de picos com baixas intensidades e referentes a produtos da oxidação do óleo, como dióis, ésteres, álcoois e cetonas de alta massa molecular, sendo isso associado à formação de borra no óleo neste estágio do envelhecimento térmico.

O pico 3 ($t_R = 21,78$ min) nesse sistema, OMI + P + Cu, corresponde ao composto 1-heptatriacotanol com 240 horas do envelhecimento térmico, com 480 horas corresponde ao (3*E*,12*Z*)-1,3,12-nonadecatrieno-5,14-diol e com 1080 horas de aquecimento corresponde ao 17-pentatriacontene ($C_{35}H_{70}$). Esses compostos são produtos da degradação do óleo mineral isolante.

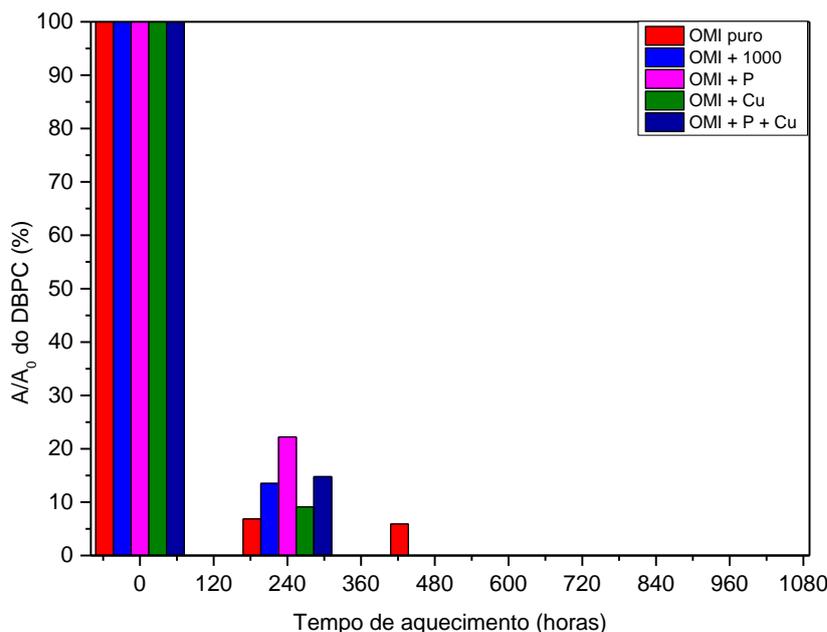
4.2.3.3 Estudo da Relação entre degradação do OMI e o Antioxidante DBPC

Um dos marcadores da degradação do OMI foi o antioxidante DBPC. Apesar de não ter sido realizada análise quantitativa para determinação da concentração dele nas amostras, fez-se uma análise comparativa da variação da concentração de DBPC através da área do pico deste composto nos cromatogramas, comparando se a área aumentou, diminuiu ou permaneceu constante nos sistemas estudados.

As áreas correspondendo ao pico do DBPC ($t_R = 16,62$ min) foram determinadas nos cromatogramas de GC-MS de todos os sistemas estudados em função do tempo de aquecimento

a 130 °C. Os dados da razão entre a área do pico no sistema (A) e a área do pico no OMI novo (A_0) do pico desse antioxidante nos diferentes sistemas são apresentados na Figura 4.65.

Figura 4.65 – Gráfico da razão A/A_0 (%) do pico do antioxidante DBPC em função do tempo de aquecimento a 130 °C do OMI nos diferentes sistemas estudados.



Fonte: Própria autora.

A área do pico do antioxidante DBPC apresentou, após 240 horas de aquecimento, redução de 86,5 % no sistema OMI + 1000, 77,8 % no OMI + P, 90,9 % no OMI + Cu, 85,2 % no OMI + P + Cu e 93,1 % no OMI puro. Após 480 horas de aquecimento, o sistema OMI puro apresentou redução de mais 1,0 % na área do pico do DBPC, enquanto todos os demais sistemas apresentaram redução completa desse antioxidante nesse tempo.

A partir dos dados das áreas do pico do DBPC obtidos por cromatografia gasosa observou-se que somente as descargas elétricas aplicadas no OMI não foram suficientes para degradar o antioxidante DBPC, pois no cromatograma do sistema OMI + 1000, a área do pico referente ao antioxidante permaneceu inalterada em relação ao pico desse composto no OMI novo. Além disso, as condições do sistema OMI + 1000 + P + Cu também não promoveram a degradação do antioxidante e os sistemas nos quais o óleo está apenas em contato com materiais do transformador (OMI + P, OMI + Cu e OMI + P + Cu), sem aquecimento, a degradação também não ocorreu. Dessa forma, a degradação do DBPC no OMI foi promovida pelo

aquecimento, uma vez que com 240 horas de aquecimento correspondente a 20 anos de uso do transformador em campo (WADA *et al.*, 2013a), observou-se a diminuição da área do pico do DBPC em todos os sistemas estudados, e com 480 horas houve a redução completa desse composto em todos os sistemas estudados, com exceção do sistema OMI puro que teve a completa redução com 1080 horas de aquecimento, conforme apresentado na Figura 4.65.

A degradação do composto DBPC, evidenciada pela diminuição da área do pico deste antioxidante nos cromatogramas, está diretamente relacionada com as alterações dos espectros de infravermelho dos sistemas estudados, conforme apresentado e discutido anteriormente.

4.2.4 Análises Físico-Químicas do OMI

Os parâmetros físico-químicos viscosidade e densidade do óleo mineral isolante foram avaliados para amostras de todos os sistemas estudados com OMI, enquanto o índice de acidez foi medido somente para cinco amostras do OMI.

Na Tabela 4.8 estão apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos (viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez e densidade) medidos para o OMI novo e as amostras degradadas.

Viscosidade e índice de acidez podem afetar o resfriamento e o desempenho do transformador elétrico, sendo, portanto, parâmetros importantes na análise de rotina de fluidos isolantes (“ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção”, 2017).

É possível observar na Tabela 4.8 que os valores de viscosidade do OMI aumentaram com o tempo de aquecimento, como pode ser observado nos cinco sistemas estudados (OMI + 1000 após Δ , OMI + P após Δ , OMI + Cu após Δ , OMI + P + Cu após Δ e OMI após Δ). Após 480 horas de aquecimento, o aumento da viscosidade dos sistemas foi de 76,0 % para o sistema OMI + 1000, 54,5 % para OMI + P, 56,5 % para OMI + Cu, 67,5 % para OMI + P + Cu e 73,8 % para OMI puro. Enquanto as descargas elétricas não causaram variação da viscosidade do óleo mineral, visto que nos sistemas OMI + 100, OMI + 300, OMI + 500, OMI + 1000, OMI + 500 + P + Cu e OMI + 1000 + P + Cu a viscosidade não se alterou.

Tabela 4.8 – Valores de viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez e densidade do OMI novo e das amostras degradadas.

	Sistema	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² s ⁻¹)	Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹)	Densidade (g cm ⁻³)
1	OMI novo	9,374	0,0100	0,8676
2	OMI + 100	9,387	-	0,8677
3	OMI + 300	9,386	-	0,8676
4	OMI + 500	9,409	-	0,8676
5	OMI + 1000	9,397	0,0300	0,8676
6	OMI + 500 + P + Cu	9,395	-	0,8676
7	OMI + 1000 + P + Cu	9,387	-	0,8676
8	OMI + 1000 após 48 h de Δ	9,615	-	0,8676
9	OMI + 1000 após 120 h de Δ	9,814	0,0100	0,8675
10	OMI + 1000 após 180 h de Δ	10,10	0,0150	0,8675
11	OMI + 1000 após 240 h de Δ	10,41	0,0600	0,8675
12	OMI + 1000 após 480 h de Δ	16,54	-	0,8763
13	OMI + P	9,382	-	0,8676
14	OMI + P após 48 h de Δ	9,518	-	0,8675
15	OMI + P após 120 h de Δ	9,739	-	0,8675
16	OMI + P após 240 h de Δ	10,31	-	0,8675
17	OMI + P após 480 h de Δ	14,50	-	0,8744
18	OMI + Cu	9,438	-	0,8675
19	OMI + Cu após 240 h de Δ	10,30	-	0,8676
20	OMI + Cu após 480 h de Δ	14,77	-	0,8756
21	OMI + P + Cu	9,382	-	0,8676
22	OMI + P + Cu após 48 h de Δ	9,512	-	0,8675
23	OMI + P + Cu após 120 h de Δ	10,06	-	0,8676
24	OMI + P + Cu após 240 h de Δ	10,24	-	0,8675
25	OMI + P + Cu após 480 h de Δ	15,72	-	0,8775
26	OMI após 240 h de Δ	11,44	-	0,8679
27	OMI após 480 h de Δ	16,29	-	0,8752

Pelos resultados obtidos na análise físico-química não foi possível verificar a ação catalítica do cobre, nem a ação do papel isolante de retardar a degradação do OMI, como foi observado pelas análises espectroscópica e cromatográfica. Isso porque os valores da viscosidade de todos os sistemas apresentaram a mesma variação e valores aproximados, diferentemente do observado para o OVI.

O índice de acidez foi medido somente para cinco amostras do OMI, o que impossibilitou acompanhar a variação deste parâmetro do óleo mineral nas condições

estudadas. Porém, já foi possível observar a variação da acidez do OMI com as descargas elétricas e com o tempo de aquecimento, confirmando o envelhecimento do óleo mineral.

Os valores de densidade das amostras de OMI estudadas (Tabela 4.8) permaneceram constantes nas condições estudadas. A densidade não é um parâmetro significativo na determinação da qualidade de um fluido.

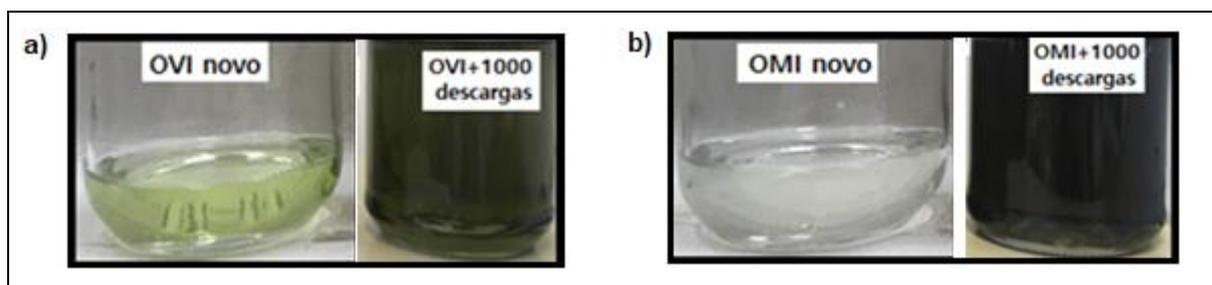
Diferentemente do OVI, os parâmetros físico-químicos medidos para o óleo mineral isolante não foram eficientes para avaliar a degradação do OMI. Outros parâmetros possibilitariam uma melhor análise da degradação do OMI, como a tensão interfacial.

4.3 Comparação entre os Resultados Obtidos para OVI e OMI

Por fim, será apresentada uma comparação dos principais resultados obtidos para os óleos vegetal e mineral isolantes, quanto a cor, perfil cromatográfico de GC-MS e propriedades físico-químicas, a fim de comparar o efeito dos esforços térmico e elétrico sobre os dois tipos de óleo.

A análise do efeito do estresse elétrico sobre os OVI e OMI pode ser realizada por meio da comparação da cor dessas amostras (Figura 4.66).

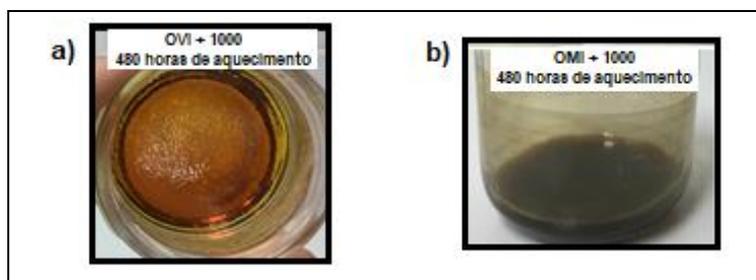
Figura 4.66 – Foto das amostras de: a) OVI e b) OMI, submetidas a 1000 descargas elétricas.



Fonte: Própria autora.

A análise do efeito dos estresses elétrico e térmico sobre os OVI e OMI pode ser realizada por meio da comparação da cor dessas amostras (Figura 4.67).

Figura 4.67 – Foto das amostras de: a) OVI e b) OMI, submetidas a 1000 descargas elétricas com posterior aquecimento a 130 °C por 480 horas.

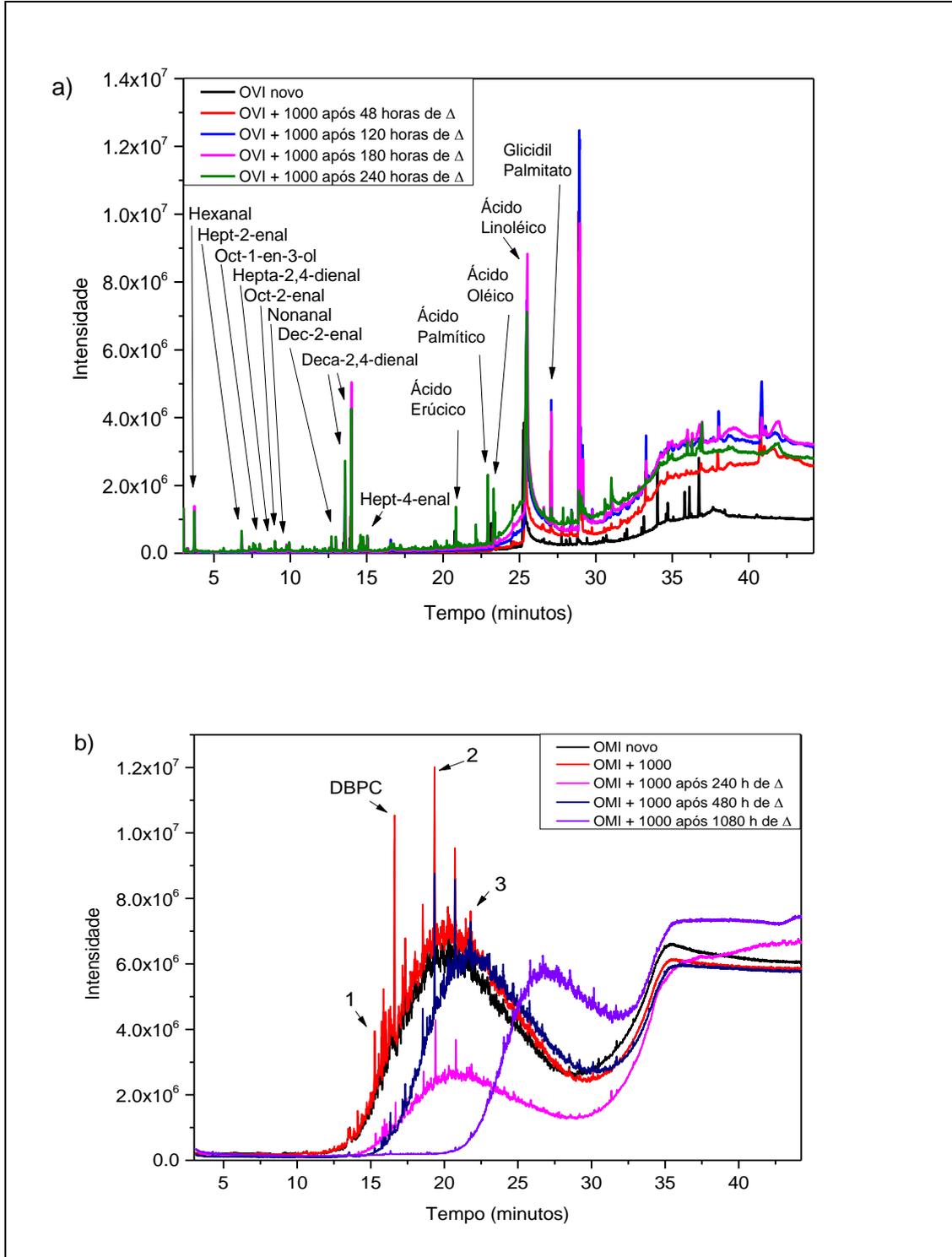


Fonte: Própria autora.

Durante processo de envelhecimento térmico, observou-se visualmente, que OMI, além do escurecimento, apresentou formação de borra, estágio final da degradação, causada pelos produtos insolúveis da degradação do OMI; enquanto OVI, além do escurecimento, apresentou-se no estado gelatinoso. Diferentemente do OVI, o OMI permaneceu na forma líquida após 1080 horas de aquecimento a 130 °C, equivalente a 90 anos do transformador em operação.

A análise do efeito dos estresses elétrico e térmico sobre o perfil cromatográfico de GC-MS dos OVI e OMI pode ser realizada por meio da comparação dos cromatogramas dessas amostras (Figura 4.68).

Figura 4.68 – Cromatogramas obtidos por GC-MS das amostras de: a) OVI submetido a 1000 descargas elétricas antes e após aquecimento a 130 °C por até 240 horas e b) OMI submetido a 1000 descargas elétricas antes e após aquecimento a 130 °C por até 1080 horas.



Fonte: Própria autora.

Pela análise da Figura 4.68 é possível observar que no cromatograma do OVI submetido a 1000 descargas elétricas foi identificado um maior número de compostos oriundos da degradação, em relação ao OMI. Além disso, os antioxidantes tocoferol, estigmasterol, sitosterol e DBPC do OVI foram degradados com as descargas elétricas, enquanto o DBPC do OMI somente foi degradado pela ação térmica.

Os resultados demonstraram que novos compostos foram formados, devido ao processo de degradação dos OMI e OVI, sob condições estudadas. Descargas parciais contribuem para formação e degradação de compostos presentes nos OMI e OVI, sendo que esse efeito foi mais pronunciado no OVI; e o fator que mais influencia a degradação dos óleos é o aquecimento. Papel retarda o envelhecimento dos OMI e OVI, enquanto cobre apresentou maior ação catalisadora da oxidação do OMI, em comparação ao OVI. A degradação do antioxidante 2,6-di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC) do OMI é dependente do aquecimento, enquanto a dos antioxidantes tocoferol, estigmasterol e sitosterol do OVI ocorreu pelo aquecimento e também sob o acúmulo de descargas parciais, favorecendo a oxidação do OVI.

Finalmente, na análise físico-química foi possível verificar que a acidez do OVI é, naturalmente, maior que a do OMI, devido a presença de ácidos graxos na estrutura molecular do OVI. Além disso, foi possível confirmar a degradação desses fluidos nas condições estudadas, como observado nas análises cromatográfica e espectroscópica. Porém, para o óleo vegetal essa análise foi mais eficiente, visto que os parâmetros estudados permitiram verificar a ação catalítica do cobre e ação do papel isolante de retardar o envelhecimento do óleo, diferentemente do OMI. Observou-se também o aumento da acidez dos fluidos quando submetidos a 1000 descargas elétricas; nesta condição, OVI apresentou acidez acima do limite recomendado pela NBR-15422, enquanto OMI apresentou acidez dentro do limite aceitável pela NBR-10576 em todas as condições estudadas. Como o aumento da acidez está relacionado com o aumento da degradação do óleo, esse maior aumento da acidez no OVI justifica-se pela degradação dos antioxidantes com estresses elétrico e térmico, enquanto DBPC do OMI somente degradou-se após maior tempo de aquecimento.

Considerando a maior degradação do OVI em relação ao OMI nas mesmas condições de ensaio e os resultados analíticos que comprovam degradação prematura dos antioxidantes do OVI (tocoferol, estigmasterol, sitostetol e DBPC), faz-se necessário desenvolvimento de antioxidantes que assegurem estabilidade de oxidação ao OVI, considerando benefícios ambientais e de segurança deste tipo de fluido dielétrico.

5 CONCLUSÕES

É possível fazer considerações quanto a degradação dos óleos vegetal e mineral isolantes e quanto a influência das descargas parciais, do aquecimento e dos materiais, papel isolante e cobre, na degradação desses óleos.

Os resultados obtidos demonstraram, através da formação de novos compostos, que o processo de degradação dos óleos vegetal e mineral ocorreu, sob as condições estudadas.

As descargas parciais contribuem para a degradação dos dois tipos de óleo, sendo que esse efeito foi mais pronunciado no óleo vegetal, podendo já ser observado pela mudança dos espectros de FTIR quando comparado ao óleo novo.

O aquecimento e os materiais papel isolante e cobre também influenciam a degradação dos óleos isolantes; dos fatores estudados, o aquecimento é o que mais acelera o processo de oxidação desses óleos.

O papel kraft atua de forma a retardar o envelhecimento dos óleos vegetal e mineral isolantes. Além disso, o óleo vegetal conserva o papel isolante por ser capaz de dissolver mais moléculas de água, quando comparado ao OMI.

Os estudos dos fluidos isolantes em contato com cobre demonstraram a maior ação deste metal como catalisador da oxidação do óleo mineral, em comparação ao óleo vegetal, conforme observado nos cromatogramas de GC-MS dos sistemas nos quais o óleo isolante está em contato com cobre.

A degradação do antioxidante DBPC do OMI é dependente do aquecimento, uma vez que os sistemas que não foram submetidos ao envelhecimento térmico não apresentaram redução desse composto. Enquanto a degradação dos antioxidantes tocoferol, estigmasterol e sitosterol do OVI ocorreu até mesmo nos sistemas que não foram submetidos ao envelhecimento térmico.

Os valores de viscosidade e número de acidez dos óleos vegetal e mineral aumentaram, demonstrando a degradação desses fluidos nas condições estudadas, sendo que a variação desses dois parâmetros foi mais pronunciada no OVI.

O principal fator que mostra a degradação dos fluidos isolantes é a diminuição da concentração dos antioxidantes tocoferol, estigmasterol, sitosterol e DBPC no óleo vegetal e DBPC no óleo mineral.

Usando os dados obtidos por FTIR construiu-se cartas de controle multivariadas para monitorar a qualidade de óleo vegetal isolante. O método proposto é simples, rápido, não necessita da preparação prévia da amostra e segue os princípios da química verde. Além disso, o método é adaptável ao monitoramento do processo de envelhecimento do óleo isolante, o que

pode ser realizado em campo empregando-se equipamentos portáteis de análise. As cartas de controle podem ser facilmente atualizadas com adição de novas amostras de diferentes lotes e origens, uma vez que a atualização requer a aquisição de espectros na região do infravermelho de um conjunto de amostras dentro dos padrões estabelecidos pelas normas regulamentadoras para calcular novos limites para as cartas de controle.

Por fim, os resultados obtidos neste projeto são de extrema importância, uma vez que o método proposto consiste em uma alternativa viável que pode ser usada pelas empresas responsáveis pela manutenção e controle de qualidade de fluidos isolantes, pois permite monitorar o processo de envelhecimento do óleo, bem como guiar o plano de manutenção de transformadores, a fim de determinar possíveis falhas térmicas ou elétricas em estados ainda incipientes. Além disso, os resultados obtidos no estudo cromatográfico da composição dos OVI e OMI contribuem para os estudos realizados sobre fluidos isolantes de transformadores elétricos, assim como para as companhias envolvidas na geração de energia, visto que com os resultados obtidos poderá fazer propostas para aumentar a vida útil dos óleos e para a substituição do fluido isolante do tipo mineral dos transformadores elétricos pelos óleos vegetais, por serem ambientalmente mais seguros e terem propriedades dielétricas equivalentes aos óleos minerais isolantes.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- AB GHANI, S. *et al.* Methods for improving the workability of natural ester insulating oils in power transformer applications: A review. *Electric Power Systems Research*, v. 163, p. 655–667, 2018.
- AB GHANI, S. *et al.* Oxidation stability enhancement of natural ester insulation oil: Optimizing the antioxidants mixtures by two-level factorial design. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 12, n. 6, p. 1694–1700, 2017.
- ABNT NBR 10441, Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica. , 2014.
- ABNT NBR 10576, Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção. , 2006.
- ABNT NBR 14248, Produtos de petróleo – Determinação do número de acidez e basicidade – Método do indicador. , 2009.
- ABNT NBR 15422, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos. , 2006.
- ABNT NBR 16431, Equipamento elétrico – Determinação da compatibilidade de materiais empregados com óleo vegetal isolante. , 2015.
- ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção. , 2017.
- ABNT NBR 5356-3, Transformadores de potência – Parte 3: Níveis de isolamento, ensaios dielétricos e espaçamentos externos em ar. , 2007.
- ADEBOWALE, A.; PHAN, T. Volatile Organic Compounds in Crude Coconut and Petroleum Oils in Nigeria. *American Journal of Analytical Chemistry*, v. 08, n. 06, p. 371–379, 2017.
- ADHVARYU, A. *et al.* Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Thermochimica Acta*, v. 364, n. 1–2, p. 87–97, 2000.
- ALMEIDA, L. S.; MUNIZ, P. R. Economic Analysis of Vegetable-Oil-Filled Power Transformers in Brazilian Energy Distribution Systems Compared to Mineral-Oil-Filled Ones. *Journal of Control, Automation and Electrical Systems*, v. 32, n. 4, p. 1063–1070, 2021.
- ALMEIDA, M. R. *et al.* Raman hyperspectral imaging in conjunction with independent component analysis as a forensic tool for explosive analysis: The case of an ATM explosion. *Talanta*, v. 174, n. June, p. 628–632, 2017.

ALSBERG, C. L.; TAYLOR, A. E. FATS AND OILS: A GENERAL VIEW. *FATS AND OILS STUDIES OF THE FOOD RESEARCH INSTITUTE*. California: STANFORD UNIVERSITY PRESS, 1928. .

ÁVILA, T. C. *et al.* Raman spectroscopy and chemometrics for on-line control of glucose fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Biotechnology Progress*, v. 28, n. 6, p. 1598–1604, 2012.

BANDARA, K. *et al.* Understanding the ageing aspects of natural ester based insulation liquid in power transformer. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 23, n. 1, p. 246–257, 2016.

BARBOSA, C. D. *et al.* Data fusion of UPLC data, NIR spectra and physicochemical parameters with chemometrics as an alternative to evaluating kombucha fermentation. *Lwt*, v. 133, n. January, 2020.

BATISTA, D. A. *et al.* Colorimetric methodology for monitoring the cellulose insulating paper degradation in electrical equipments filled with mineral oil. *Cellulose*, v. 15, n. 3, p. 497–505, 2008.

BEHJAT, V.; VAHEDI, A. An experimental approach for investigating low-level interturn winding faults in power transformers. *Electrical Engineering*, v. 95, n. 2, p. 135–145, 2013.

BELTRÁN, N.; PALACIOS, E.; BLASS, G. Potential of *Jatropha curcas* oil as a dielectric fluid for power transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 33, n. 2, p. 8–15, 2017.

BEROUAL, A. *et al.* Comparative study of AC and DC breakdown voltages in *Jatropha methyl ester* oil, mineral oil, and their mixtures. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 25, n. 5, p. 1831–1836, 2018.

BEROUAL, A. *et al.* Comparative study of breakdown voltage of mineral, synthetic and natural oils and based mineral oil mixtures under AC and DC voltages. *Energies*, v. 10, n. 4, p. 1–17, 2017.

BOTELHO, B. G.; MENDES, B. A. P.; SENA, M. M. IMPLEMENTATION OF A ROBUST METHOD FOR QUALITY INSPECTION CONTROL OF ARTISANAL MINAS CHEESE. A MULTIVARIATE METROLOGICAL APPROACH. *Quim. Nova*, v. 36, n. 9, p. 1416–1422, 2013.

BRUZZONITI, M. C. *et al.* Determination of copper in liquid and solid insulation for large electrical equipment by ICP-OES. Application to copper contamination assessment in power transformers. *Talanta*, v. 99, p. 703–711, 2012.

CARCEDO, J. *et al.* Aging assessment of dielectric vegetable oils. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 31, n. 6, p. 13–21, 2015.

CARGILL. <https://www.cargill.com/bioindustrial/dielectric-fluids/fr3-fluid>. Disponível em:

<<https://www.cargill.com/bioindustrial/dielectric-fluids/fr3-fluid>>. Acesso em: 11 abr. 2021.

CHANDRASEKAR, S.; MONTANARI, G. C. Analysis of partial discharge characteristics of natural esters as dielectric fluid for electric power apparatus applications. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 21, n. 3, p. 1251–1259, 2014.

CHEN, S. *et al.* Aging Analysis of Transformer Mineral Insulating Oil Based on Chromatographic Furfural Content Determination. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 493, n. 1, 2019.

CHEN, Y. *et al.* Development of an online detection setup for dissolved gas in transformer insulating oil. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 11, n. 24, 2021.

CHENG, W.; LIU, G.; LIU, X. Formation of Glycidyl Fatty Acid Esters Both in Real Edible Oils during Laboratory-Scale Refining and in Chemical Model during High Temperature Exposure. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 64, n. 29, p. 5919–5927, 2016.

CHENG, W. W. *et al.* Glycidyl Fatty Acid Esters in Refined Edible Oils: A Review on Formation, Occurrence, Analysis, and Elimination Methods. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, v. 16, n. 2, p. 263–281, 2017.

CHRISTIAN, B.; GLÄSER, A. The behavior of different transformer oils relating to the generation of fault gases after electrical flashovers. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, v. 84, p. 261–266, 2017.

CHRONIS, I.; KALOGEROPOULOU, S.; PSOMOPOULOS, C. S. A review on the requirements for environmentally friendly insulating oils used in high-voltage equipment under the eco design framework. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020.

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 10815–10837, 2006.

CONCEIÇÃO, J. N. *et al.* Evaluation of molecular spectroscopy for predicting oxidative degradation of biodiesel and vegetable oil: Correlation analysis between acid value and UV–Vis absorbance and fluorescence. *Fuel Processing Technology*, v. 183, n. October 2018, p. 1–7, 2019.

CONG, H.; ZHANG, M.; LI, Q. Study on sulfide distribution in the operating oil of power transformers and its effect on the oil quality. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 8, n. 9, 2018.

CUCOS, A. *et al.* Comparative TG/DTG/DTA+FTIR studies concerning the stability of some mineral and vegetable electro-insulating fluids. *Revista de Chimie*, v. 69, n. 9, p. 2366–2371, 2018.

DANIKAS, M.; SARATHI, R.; MORSALIN, S. A Short Review of Some of the Factors Affecting the Breakdown Strength of Insulating Oil for Power Transformers. *Engineering, Technology & Applied Science Research*, v. 10, n. 3, p. 5742–5747, 2020.

DAS, A. K.; SHILL, D. C.; CHATTERJEE, S. Potential of coconut oil as a dielectric liquid in distribution transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 36, n. 6, p. 36–46, 2020.

DE SANTANA, F. B. *et al.* Non-destructive fraud detection in rosehip oil by MIR spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*, v. 209, p. 228–233, 2016.

DEVI, K. G.; RAVINDRAN, M.; KUMAR, S. S. Analysis of critical parameters of vegetable oil as an alternate dielectric fluid to mineral oil. jan. 2016, [S.l.]: IEEE Xplore, jan. 2016. p. 1–5.

DIXON, S. J.; BRERETON, R. G.; SOINI, H. A.; NOVOTNY, M. V.; PENN, D. J. An automated method for peak detection and matching in large gas chromatography-mass spectrometry data sets. *Journal of Chemometrics*, v. 20, p. 325–340, 2006.

DOMBEK, G.; GIELNIAK, J. Fire safety and electrical properties of mixtures of synthetic ester/mineral oil and synthetic ester/natural ester. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 25, n. 5, p. 1846–1852, 2018.

FANG, Y.; LUO, Y.; YU, P. Determination of antioxidants in vegetable insulating oils by HPLC. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 8, n. 3, 2016.

FERNÁNDEZ, I. *et al.* Thermal degradation assessment of Kraft paper in power transformers insulated with natural esters. *Applied Thermal Engineering*, v. 104, p. 129–138, 2016.

FILTROIL-MANUTENÇÃO EM SUBESTAÇÕES.

<https://www.filtroil.ind.br/servicos/manutencao-em-transformadores/investigacao-interna/>. Acesso em: 12 out. 2021.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. Vegetable oil-based lubricants-A review of oxidation. *Tribology International*, v. 40, n. 7, p. 1035–1046, 2007.

GARCÍA, B. *et al.* Studying the loss of life of natural-ester-filled transformer insulation: Impact of moisture on the aging rate of paper. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 33, n. 1, p. 15–23, 2017.

GENG, C. *et al.* Diffusion Mechanism of Furfural in Transformer Oil-Paper Insulation under Moisture Effect. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 29, n. 2, p. 485–492, 2022.

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

GHANI, S. A.; MUHAMAD, N. A.; *et al.* Application of response surface methodology for optimizing the oxidative stability of natural ester oil using mixed antioxidants. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 24, n. 2, p. 974–983, 2017.

GHANI, S. A.; NOORDEN, Z. A.; *et al.* Dielectric strength improvement of natural ester insulation oil via mixed antioxidants: Taguchi approach. *International Journal of Electrical and Computer Engineering*, v. 7, n. 2, p. 650–658, 2017.

GHONEIM, S. S. M.; TAHA, I. B. M. A new approach of DGA interpretation technique for transformer fault diagnosis. *International Journal of Electrical Power and Energy Systems*, v. 81, p. 265–274, 2016.

GODINHO, M. S. *et al.* Evaluation of transformer insulating oil quality using NIR, fluorescence, and NMR spectroscopic data fusion. *Talanta*, v. 129, p. 143–149, 2014.

GOH, K. M. *et al.* Rapid assessment of total MCPD esters in palm-based cooking oil using ATR-FTIR application and chemometric analysis. *Talanta*, v. 198, n. October 2018, p. 215–223, 2019.

GUILLÉN, M. D.; CABO, N. Characterization of edible oils and lard by fourier transform infrared spectroscopy. Relationships between composition and frequency of concrete bands in the fingerprint region. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 74, n. 10, p. 1281–1286, 1997.

GUJAR, A. *et al.* Comparative Analysis of Mass Spectral Matching for Confident Compound Identification Using the Advanced Electron Ionization Source for GC-MS. 2018..

HAINES, T. D. *et al.* Direct determination of MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in vegetable oils by LC-TOFMS. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 88, n. 1, p. 1–14, 2011.

HAMDI, A.; FOFANA, I.; DJILLALI, M. Stability of mineral oil and oil-ester mixtures under thermal ageing and electrical discharges. *IET Generation, Transmission and Distribution*, v. 11, n. 9, p. 2384–2392, 2017.

HAMID, M. H. A. *et al.* Dissolved gas analysis (DGA) of vegetable oils under electrical stress. *International Conference on High Voltage Engineering and Power Systems, ICHVEPS 2017 - Proceeding*, v. 2017- Janua, p. 29–34, 2017.

HAO, J. *et al.* Copper catalytic effect on the thermal deterioration and surface morphology performance of transformer oil–paper insulation. *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, v. 13, n. 3, p. 373–381, 2018.

HAO, J. *et al.* Effect of moisture on particles accumulation and oil breakdown characteristics in mineral oil and natural ester under non-uniform DC electrical field. *IEEE Access*, v. 7, p. 101785–101794, 2019.

HERCULANO, L. S. *et al.* The correlation of physicochemical properties of edible vegetable oils by chemometric analysis of spectroscopic data. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 245, 2021.

IEC 60270:2000 - High-voltage test techniques. Partial discharge measurements. , 2000, p. 53.

INSU-, L. T. These new liquids possess such properties as LOWER FIRE AND ENVIRONMENTAL RISKS while IMPROVING PAPER-INSULATION LIFE. *IEEE Industry Applications Magazine*, v. 8, n. 3, p. 34–41, 2002.

JACOB, N. D.; KORDI, B.; SHERIF, S. S. Assessment of Power Transformer Paper Ageing Using Wavelet Texture Analysis of Microscopy Images. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 27, n. 6, p. 1898–1905, 2020.

JALBERT, J. *et al.* Robust and sensitive analysis of methanol and ethanol from cellulose degradation in mineral oils. *Journal of Chromatography A*, v. 1256, p. 240–245, 2012.

KAANAGBARA, L. *et al.* Aromatic and aliphatic hydrocarbon balance in electric transformer oils. *Fuel*, v. 89, n. 10, p. 3114–3118, 2010.

KAPLAN, I. R. *et al.* Fingerprinting of high boiling hydrocarbon fuels, asphalts and lubricants. *Environmental Forensics*, v. 2, n. 3, p. 231–248, 2001.

KAPLAN, I. R.; RASCO, J.; LU, S. T. Chemical characterization of transformer mineral-insulating oils. *Environmental Forensics*, v. 11, n. 1–2, p. 117–145, 2010.

KATIM, N. I. A. *et al.* Lightning Breakdown Voltage Evaluation of Palm Oil and Coconut Oil as Transformer Oil under Quasi-Uniform Field Conditions. *Energies*, v. 11, n. 10, 2018.

KESZLER, Á.; KRISKA, T.; NÉMETH, A. Mechanism of volatile compound production during storage of sunflower oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 48, n. 12, p. 5981–5985, 2000.

KIRAN, S. R. *et al.* Thermal degrade analysis of solid insulating materials immersed in natural ester oil and mineral oil by DGA. *Materials Today: Proceedings*, v. 52, p. 315–320, 2022.

KUMAR, M. *et al.* Thermal evaluation and oxidation stability of high temperature alternative solid dielectrics of power transformers in mixed oil. *Lecture Notes in Electrical Engineering*, v. 508, p. 141–149, 2018.

KUMARESH, S. S.; MALLESWARAN, M. Aging Status Prediction of Oil Impregnated Insulating Kraft Paper Using GLCM Based Textural Features. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 28, n. 6, p. 2108–2116, 2021.

LI, S. *et al.* Aging feature extraction of oil-impregnated insulating paper using image texture analysis. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 24, n. 3, p. 1636–1645, 2017.

- LI, Y. *et al.* Aging Assessment of Oil-Impregnated-Paper Electrical Equipment via Near Infrared Spectroscopy Powered by Improved PCA-RBF-NN: Modelling and Field Practices. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 28, n. 6, p. 2035–2042, 2021.
- LIANG, S. *et al.* Significantly Improved Electrical Breakdown Strength of Natural Ester Liquid Dielectrics by Doping Ultraviolet Absorbing Molecules. *IEEE Access*, v. 7, p. 73448–73454, 2019.
- LIAO, R. *et al.* A Comparative Study of Physicochemical, Dielectric and Thermal Properties of Pressboard Insulation Impregnated with Natural Ester and Mineral Oil. *IEEE Xplore*, p. 1626–1637, 2011.
- LINGVAY, I.; OPRINA, G.; *et al.* Comparative studies on the behaviour of copper in various electrically insulating fluids. *Revista de Chimie*, v. 69, n. 8, p. 2029–2034, 2018.
- LINGVAY, I.; PATRU, I.; *et al.* Electro-insulating paper degradation in various electro-insulating fluids. *Revista de Chimie*, v. 69, n. 1, p. 91–95, 2018.
- LINGVAY, I.; STANOI, V.; *et al.* Thermochemical stability of some transformer oils-flammable gas formation due to the thermal aging. *Revista de Chimie*, v. 69, n. 7, p. 1621–1627, 2018.
- LOISELLE, L. *et al.* Monitoring colloidal and dissolved decay particles in ester dielectric fluids. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 27, n. 5, p. 1516–1524, 2020.
- LOISELLE, L.; MOHAN RAO, U.; FOFANA, I. Influence of aging on oil degradation and gassing tendency for mineral oil and synthetic ester under low energy discharge electrical faults. *Energies*, v. 13, n. 3, 2020.
- LOISELLE, LUC; RAO, U. M.; FOFANA, I. Gassing tendency of fresh and aged mineral oil and ester fluids under electrical and thermal fault conditions. *Energies*, v. 13, n. 13, 2020.
- LUNDGAARD, L. E. *et al.* Aging of Oil-Impregnated Paper in Power Transformers. *IEEE Transactions on Power Delivery*, v. 19, n. 1, p. 230–239, 2004.
- LYUTIKOVA, M. N. *et al.* Mixed Insulating Liquids With Mineral Oil for High-Voltage Transformer Applications: A Review. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 29, n. 2, p. 454–461, 2022.
- MADAVAN, R. *et al.* Performance analysis of mixed vegetable oil as an alternative for transformer insulation oil. *Biomass Conversion and Biorefinery*, n. 0123456789, 2022.
- MARGARITIS, A. *et al.* Identification of ageing state clusters of reclaimed asphalt binders using principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) based on chemo-rheological parameters. *Construction and Building Materials*, v. 244, p. 118276, 2020.

MARIPRASATH, T.; KIRUBAKARAN, V. Pongamia Pinnata as Alternate Liquid Dielectrics in Distribution Transformer: A Critical Study on the Property of Viscosity. *Advances in Energy and Power*, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2015.

MARTINS, M. Monitorização da degradação térmica do papel isolante usado em transformadores: Papel “Thermally Upgraded” Versus Papel Kraft. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 19, n. 1–2, p. 14–18, 2007.

MARTINS, M. A. Envelhecimento térmico do papel isolante de transformadores. Investigação experimental. Modelos de degradação. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 22, n. 1–2, p. 77–86, 2010.

MARTINS, M. A. G. Óleo vegetal - Um substituto do óleo mineral para uso em transformadores: Revisão do estado da arte. *Ciencia e Tecnologia dos Materiais*, v. 27, n. 2, p. 136–142, 2015.

MASRA, S. M. W. *et al.* A Systematic Review on Promising Development of Palm Oil and Its Nanofluid as a Biodegradable Oil Insulation Alternative. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 29, n. 1, p. 302–318, 2022.

MAZIVILA, S. J. Trends of non-destructive analytical methods for identification of biodiesel feedstock in diesel-biodiesel blend according to European Commission Directive 2012/0288/EC and detecting diesel-biodiesel blend adulteration: A brief review. *Talanta*, v. 180, n. December 2017, p. 239–247, 2018.

MCSHANE, C. P. *et al.* Aging of kraft paper in natural ester dielectric fluid. *IEEE International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, ICDL*, n. Icdl, p. 173–177, 2002.

MEDEGHINI, L. *et al.* Evaluation of a FTIR data pretreatment method for Principal Component Analysis applied to archaeological ceramics. *Microchemical Journal*, v. 125, p. 224–229, 2016.

MEHMOOD, M. A. *et al.* Comprehensive Investigation on Service Aged Power Transformer Insulating Oil After Decades of Effective Performance in Field. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 45, n. 8, p. 6517–6528, 2020.

MEHMOOD, M. A. *et al.* Study of field aged transformer insulation oil properties using GC-MS. *ICHVE 2018 - 2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application*, p. 1–4, 2019.

MEHTA, D. M. *et al.* A review of critical evaluation of natural ester vis-a-vis mineral oil insulating liquid for use in transformers: Part II. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 23, n. 3, p. 1705–1712, 2016a.

MEHTA, D. M. *et al.* A review on critical evaluation of natural ester vis-a-vis mineral oil insulating liquid for use in transformers: Part 1. *IEEE Transactions on Dielectrics and*

Electrical Insulation, v. 23, n. 2, p. 873–880, 2016b.

MEIRA, M. *et al.* Dissolved gas analysis differences between natural esters and mineral oils used in power transformers: A review. *IET Generation, Transmission and Distribution*, v. 13, n. 24, p. 5441–5448, 2019.

MILLER, J.N.; MILLER, J. . *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*. 5th. ed. Edinburgh Gate: [s.n.], 2005.

MIRANDA, V.; CASTRO, A. R. G. Improving the IEC table for transformer failure diagnosis with knowledge extraction from neural networks. *IEEE Transactions on Power Delivery*, v. 20, n. 4, p. 2509–2516, 2005.

MIRANDA, V.; CASTRO, A. R. G.; LIMA, S. Diagnosing faults in power transformers with autoassociative neural networks and mean shift. *IEEE Transactions on Power Delivery*, v. 27, n. 3, p. 1350–1357, 2012.

MOHAMAD, N. A. *et al.* Ageing study of palm oil and coconut oil in the presence of insulation paper for transformers application. *Materials*, v. 11, n. 4, p. 6–12, 2018.

MOHAN RAO, U. *et al.* Alternative dielectric fluids for transformer insulation system: Progress, challenges, and future prospects. *IEEE Access*, v. 7, p. 184552–184571, 2019.

MOHAN RAO, U.; JARIAL, R. K. Measurement of transformer solid insulation degradation using dilatometry and X-ray diffraction analysis. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, v. 131, p. 701–705, 2019.

MORRO, F. G.; SCHNITZLER, D. C. EVALUATION OF AGROCHEMICALS IN SOIL OF CONVENTIONAL AND AGROECOLOGICAL AGRICULTURAL PRODUCTION SYSTEMS. *Quim. Nova*, v. 44, n. 8, p. 936–946, 2021.

MUIK, B. *et al.* Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve resolution for the study of lipid oxidation in edible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 593, n. 1, p. 54–67, 2007.

NAIDU, G. T.; RAO, U. M.; SURESH, S. Influence of Ester Liquids on Dielectric Strength of Cellulose Kraft Paper. *Energies*, v. 15, n. 3, p. 1–14, 2022.

NEGRI, F. *et al.* Green Substation: Dream or Reality? *2021 Electrical Insulation Conference, EIC 2021*, p. 568–571, 2021.

NOR, S. F. M. *et al.* Investigation on the electrical properties of palm oil and coconut oil based TiO₂ nanofluids. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 24, n. 6, p. 3432–3442, 2017.

NUNES, K. M. *et al.* A soft discriminant model based on mid-infrared spectra of bovine meat

purges to detect economic motivated adulteration by the addition of non-meat ingredients. *Food Analytical Methods*, v. 13, n. 9, p. 1699–1709, 2020.

NUNES, K. M. *et al.* Raman spectroscopy and discriminant analysis applied to the detection of frauds in bovine meat by the addition of salts and carrageenan. *Microchemical Journal*, v. 147, n. November 2018, p. 582–589, 2019.

OOMMEN, T. V.; PREVOST, T. A. Cellulose insulation in oil-filled power transformers: Part II - maintaining insulation integrity and life. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 22, n. 2, p. 5–14, 2006.

OSHIMA, S. *et al.* Novel Method for Estimating Furfural Content in Transformer Insulating Oil Using Spectroscopic Analysis and Pattern Recognition. *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, p. 646–653, 2022.

PIOTR PRZYBYLEK, HUBERT MORANDA, HANNA MOSCICKA-GRZESIAK, AND D. S. Application of Synthetic Ester for Drying Distribution Transformer Insulation-The Influence of Cellulose Thickness on Drying Efficiency. *Energies*, v. 12, n. 3874, p. 1–16, 2019.

POLANSKÝ, R. *et al.* Quantifying the effect of catalysts on the lifetime of transformer oil. *Applied Sciences (Switzerland)*, v. 10, n. 4, 2020.

PORTELLA, M. D. G. *Avaliação da Presença de Indicadores de Oxidação do Papel Isolante Termoestabilizado em Equipamentos de Subestação*. 2010. 122 f. Universidade Federal do Paraná, 2010.

PREVOST, T. A.; OOMMEN, T. V. Cellulose insulation in oil-filled power transformers: Part I - History and development. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 22, n. 1, p. 28–34, 2006.

QIU, Q.; ZHANG, J.; YANG, L.; DU, D.; *et al.* Differences analysis of water molecular diffusion behaviors in vegetable oil and mineral oil under temperature field. *Journal of Molecular Liquids*, v. 323, p. 115030, 2021.

QIU, Q.; ZHANG, J.; YANG, L.; ZHANG, J.; *et al.* Simulation of the diffusion behavior of water molecules in palm oil and mineral oil at different temperatures. *Renewable Energy*, v. 174, p. 909–917, 2021.

R. THANIGAISELVAN, T. S. R. R. AND R. K. Investigations on Eco Friendly Insulating Fluids from Rapeseed and Pongamia Pinnata Oils for Power Transformer Applications. *J Electr Eng Technol*, v. 10, n. 6, p. 2348–2355, 2015.

RAFIQ, M. *et al.* Use of vegetable oils as transformer oils-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 308–324, 2015.

RAFIQ, MUHAMMAD *et al.* Sustainable, renewable and environmental-friendly insulation

systems for high voltages applications. *Molecules*, v. 25, n. 17, p. 1–43, 2020.

RAFIQ, MUHAMMAD; LV, Y.; LI, C. A Review on Properties, Opportunities, and Challenges of Transformer Oil-Based Nanofluids. *Journal of Nanomaterials*, v. 2016, 2016.

RAJ, R. A. *et al.* Comparison of Ageing Characteristics of Superior Insulating Fluids with Mineral Oil for Power Transformer Application. *IEEE Access*, v. 8, p. 141111–141122, 2020.

RAMPAZZO, V. *Avaliação da degradação térmica de óleos vegetais por termogravimetria, cromatografia gasosa e espectroscopia de infravermelho médio*. 2015. 93 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2015.

RANGA, C.; KUMAR, A.; CHANDEL, R. Influence of electrical and thermal ageing on the mineral insulating oil performance for power transformer applications. *Insight: Non-Destructive Testing and Condition Monitoring*, v. 62, n. 4, p. 222–231, 2020.

RAO, U. M.; KUMAR, Y. N.; JARIAL, R. K. Understanding the ageing behaviour of transformer oil-paper insulation with ester and mixed dielectric fluids. *IET Science, Measurement and Technology*, v. 12, n. 7, p. 851–857, 2018.

RAO, U. M.; PULLURI, H.; KUMAR, N. G. Performance analysis of transformer oil/paper insulation with ester and mixed dielectric fluids. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 25, n. 5, p. 1853–1862, 2018.

RAO, U. M.; SOOD, Y. R.; JARIAL, R. K. Oxidation stability enhancement of a blend of mineral and synthetic ester oils. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 32, n. 2, p. 43–47, 2016a.

RAO, U. M.; SOOD, Y. R.; JARIAL, R. K. Performance analysis of alternate liquid dielectrics for power transformers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 23, n. 4, p. 2475–2484, 2016b.

RAO, U. M.; SOOD, Y. R.; JARIAL, R. K. Physiometric and Fourier transform infrared spectroscopy analysis of cellulose insulation in blend of mineral and synthetic ester oils for transformers. *IET Science, Measurement and Technology*, v. 11, n. 3, p. 297–304, 2017.

REFFAS, A.; MOULAI, H.; BEROUAL, A. Comparison of dielectric properties of olive oil, mineral oil, and other natural and synthetic ester liquids under AC and lightning impulse stresses. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 25, n. 5, p. 1822–1830, 2018.

ROUABEH, J. *et al.* Studies of different types of insulating oils and their mixtures as an alternative to mineral oil for cooling power transformers. *Heliyon*, v. 5, n. 3, p. 1–19, 2019.

ROUSE, T. O. Mineral Insulating Oil in Transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 14, n. 3, p. 6–16, 1998.

ROZGA, P. *et al.* A review on synthetic ester liquids for transformer applications. *Energies*, v. 13, n. 23, p. 1–33, 2020.

SAFIDDINE, L. *et al.* Regeneration of transformer insulating fluids using membrane separation technology. *Energies*, v. 12, n. 3, 2019.

SAJJADI, B.; RAMAN, A. A. A.; ARANDIYAN, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 63, p. 62–92, 2016.

SBRAVATI, A. Natural Ester Oil Transformers Deliver Greater Peace of Mind. *Distributed Energy: THE JOURNAL OF ENERGY EFFICIENCY & RELIABILITY*, v. 18, n. 1, p. 14–17, 2020.

SCHAUT, A.; AUTRU, S.; EECKHOUDT, S. Applicability of methanol as new marker for paper degradation in power transformers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 18, n. 2, p. 533–540, 2011.

SHEN, Z. *et al.* A critical review of plant-based insulating fluids for transformer: 30-year development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 141, n. January, p. 110783, 2021.

SILVA, L. E. B. DA. *Identificação de Padrões de Contaminação em Óleo de Transformador Através da Monitoração Acústica das Descargas Parciais*. 2011. 103 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, 2011.

SITOE, B. V. *et al.* MONITORING OF ADULTERANTS IN CRAMBE METHYL BIODIESEL IN MIXTURES WITH DIESEL, USING FT-MIR AND MULTIVARIATE CONTROL CHARTS BASED ON NET ANALYTE SIGNAL. *Quim. Nova*, v. 43, n. 1, p. 1–8, 2020.

SOCRATES, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*. Third Edit ed. [S.l: s.n.], 2001.

SOUZA, L. F. DE. *Análise fingerprint em óleo mineral isolante*. 2018. 89 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, 2018.

SPOHNER, M. Study of dielectric properties of mineral oils and natural oils and methyl esters of natural oils. *2017 IEEE 19th International Conference on Dielectric Liquids, ICDL 2017*, v. 2017-Janua, n. Icdl, p. 1–4, 2017.

SUN, X. *et al.* Detection and quantification of extra virgin olive oil adulteration with edible oils by FT-IR spectroscopy and chemometrics. *Analytical Methods*, v. 7, n. 9, p. 3939–3945, 2015.

SYLVESTRE N'CHO, J. *et al.* Review of physicochemical-based diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers. *Energies*, v. 9, n. 5, 2016.

- TALHI, M.; FOFANA, I.; FLAZI, S. Impact of various stresses on the streaming electrification of transformer oil. *Journal of Electrostatics*, v. 79, p. 25–32, 2016.
- TCHAMDJIO NKOUETCHA, E.; MENGATA MENGOUNOU, G.; MOUKENGUE IMANO, A. Comparative analysis of the impact of dissolved decay products on the dielectric performances of natural monoesters and mineral oil for power transformers. *Scientific African*, v. 14, p. e00977, 2021.
- TOKUNAGA, J. *et al.* Palm fatty acid ester as biodegradable dielectric fluid in transformers: A review. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 35, n. 2, p. 34–46, 2019.
- TOKUNAGA, J.; HIKOSAKA, T. Comparative Studies on Furans as Aging Markers for Power Transformers. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 29, n. 2, p. 737–744, 2022.
- TÔRRES, A. R. *et al.* Multivariate statistical process control in annual pharmaceutical product review. *Journal of Process Control*, v. 69, p. 97–102, 2018.
- TOYAMA, S. *et al.* Influence of inhibitor and oil components on copper sulfide deposition on kraft paper in oil-immersed insulation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 18, n. 6, p. 1877–1885, 2011.
- TUDORACHI, N.; MUSTATA, F. Thermal degradation and evolved gas analysis of some vegetable oils using TG/FT-IR/MS technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 119, n. 3, p. 1703–1711, 2015.
- TULIO, L. *Estudo do envelhecimento acelerado de óleo vegetal isolante em escala laboratorial*. 2008. 105 f. INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO, 2008.
- UNSWORTH, J.; MITCHELL, F. Degradation of Electrical Insulating Paper Monitored with High Performance Liquid Chromatography. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, v. 25, n. 4, p. 737–746, 1990.
- VASCONCELLOS, V. *et al.* Increased loadability of transformers using natural ester and cellulosic materials as high temperature insulation systems. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 34, n. 5, p. 8–17, 2018.
- VASKOVA, H.; BUCKOVA, M. Thermal degradation of vegetable oils: Spectroscopic measurement and analysis. *Procedia Engineering*, v. 100, n. January, p. 630–635, 2015.
- VELOSO, G. F. C.; NORONHA, I.; SILVA, L. E. B. Identificação de padrões de contaminação por umidade em óleo de transformador usando descargas parciais como fontes de sinais. *Revista Eletrônica de Potência*, v. 16, n. 3, p. 249–255, 2011.
- VILLARROEL, R. *et al.* Moisture diffusion coefficients of transformer pressboard insulation impregnated with natural esters. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*,

v. 22, n. 1, p. 581–589, 2015.

VLACHOS, N. *et al.* Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica Chimica Acta*, v. 573–574, p. 459–465, 2006.

WADA, J. *et al.* Influence of trace components contained in transformer insulating oil on various characteristics over time. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 20, n. 4, p. 1388–1394, 2013a.

WADA, J. *et al.* Inhibition technique of transformer insulating oil degradation-evaluation of the effectiveness of oxidation degradation inhibitors. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 20, n. 5, p. 1641–1648, 2013b.

WADA, J. *et al.* Techniques to inhibit transformer insulating oil degradation - Effectiveness evaluation of the removal of degradation products using adsorbents. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 20, n. 6, p. 2307–2316, 2013c.

WALTKING, A. E.; SEERY, W. E.; BLEFFERT, G. W. Chemical analysis of polymerization products in abused fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 52, n. 3, p. 96–100, 1975.

WANG, K. *et al.* Effect of metal particles on the electrical properties of mineral and natural ester oils. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 25, n. 5, p. 1621–1627, 2018.

WANG, Q. *et al.* The Application of Artificial Neural Network in the Transformer Oil Chromatographic Test. v. 126, n. Icmmt, p. 962–968, 2017.

WANG, XIAOBO *et al.* Review of research progress on the electrical properties and modification of mineral insulating oils used in power transformers. *Energies*, v. 11, n. 3, 2018.

WANG, XIAODONG *et al.* Acousto-optical PD detection for transformers. *IEEE Transactions on Power Delivery*, v. 21, n. 3, p. 1068–1073, 2006.

WANG, Y. *et al.* Electronic properties of typical molecules and the discharge mechanism of vegetable and mineral insulating oils. *Energies*, v. 11, n. 3, 2018.

WILHELM, H. M. *et al.* Aging markers for in-service natural ester-based insulating fluids. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 18, n. 3, p. 714–719, 2011.

WILHELM, H. M. *et al.* Compatibility of transformer construction materials with natural ester-based insulating fluids. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 22, n. 5, p. 2703–2708, 2015.

WILHELM, H. M. *et al.* Edible natural ester oils as potential insulating fluids. *IEEE*

Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 20, n. 4, p. 1395–1401, 2013.

WISE, B. M. *et al.* PLS_Toolbox Version 4.0 for use with MATLAB™, 2006, p. 414.

YADAV, A. *et al.* Sustainability of vegetable oil based bio-diesel as dielectric fluid during EDM process - A review. *Materials Today: Proceedings*, v. 46, p. 11155–11158, 2021.

YOSHIOKA, L. M. *Avaliação de metodologia usada para degradação de óleos isolantes por meio de descargas disruptivas simulando o efeito de descargas parciais*. 2020. 37 f. Universidade Federal de Itajubá, Brasil, 2020.

ZAHIR, E. *et al.* Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S3870–S3876, 2017.

ZDANOWSKI, M. Electrostatic charging tendency analysis concerning retrofilling power transformers with envirotemp fr3 natural ester. *Energies*, v. 13, n. 17, 2020.

ZDANOWSKI, M.; MALESKA, M. Streaming electrification of insulating liquid mixtures. *Archives of Electrical Engineering*, v. 68, n. 2, p. 387–397, 2019.

ZHENG, H. *et al.* Investigation on micro-mechanism of palm oil as natural ester insulating oil for overheating thermal fault analysis of transformers. *High Voltage*, n. August, p. 1–13, 2021.

ZIRBES, R.; ROLIM, J. G.; ZÜRN, H. H. Metodologias para avaliação e diagnóstico do estado de isolamentos de papel impregnado com óleo mineral. *Sba: Controle & Automação Sociedade Brasileira de Automatica*, v. 16, n. 3, p. 318–331, 2005.

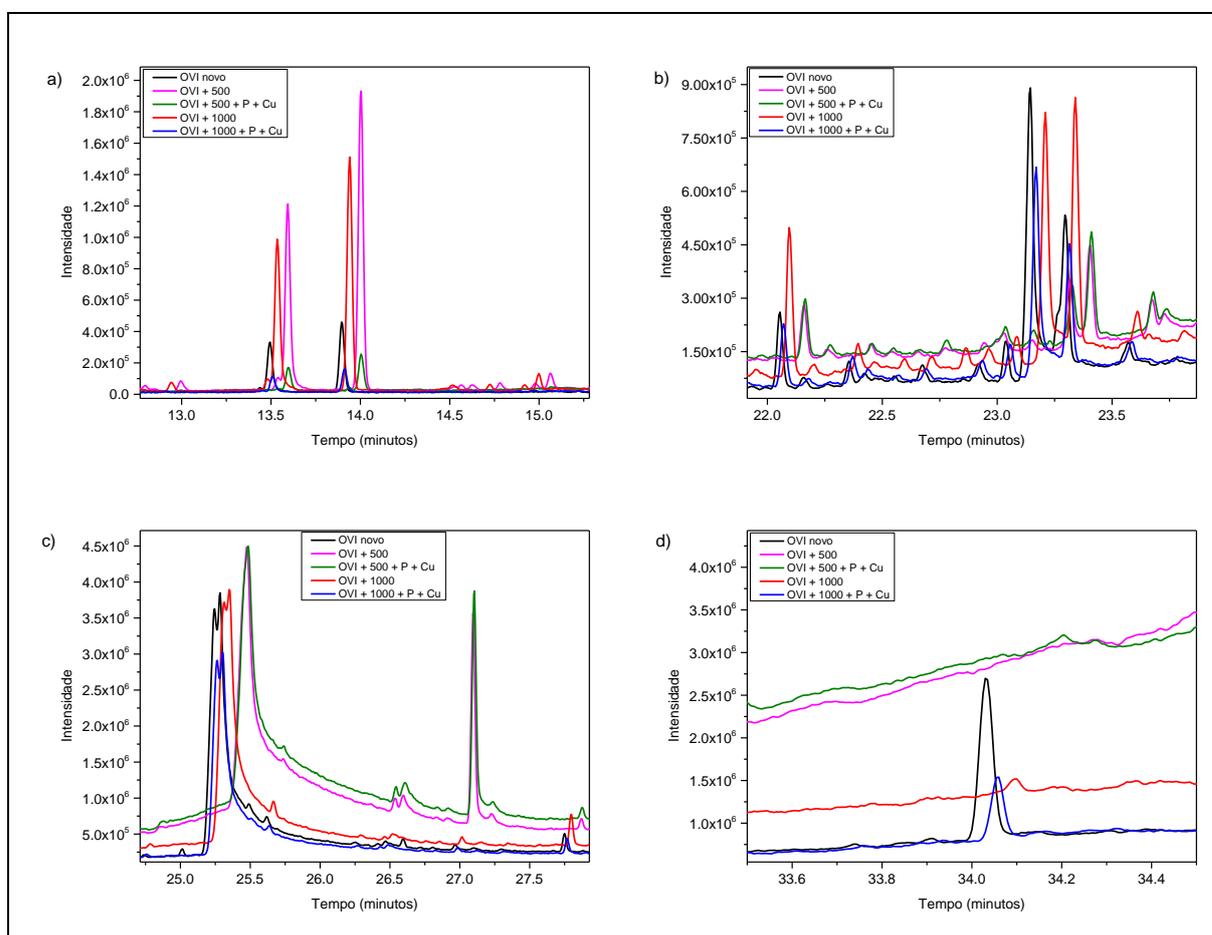
ZYLKA, P.; MAZUREK, B. Rapid dissolved gas analysis by means of electrochemical gas sensors. *IEEE International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids, ICDL*, n. Icdl, p. 325–328, 2002.

APÊNDICES

Apêndice A - Resultados Complementares

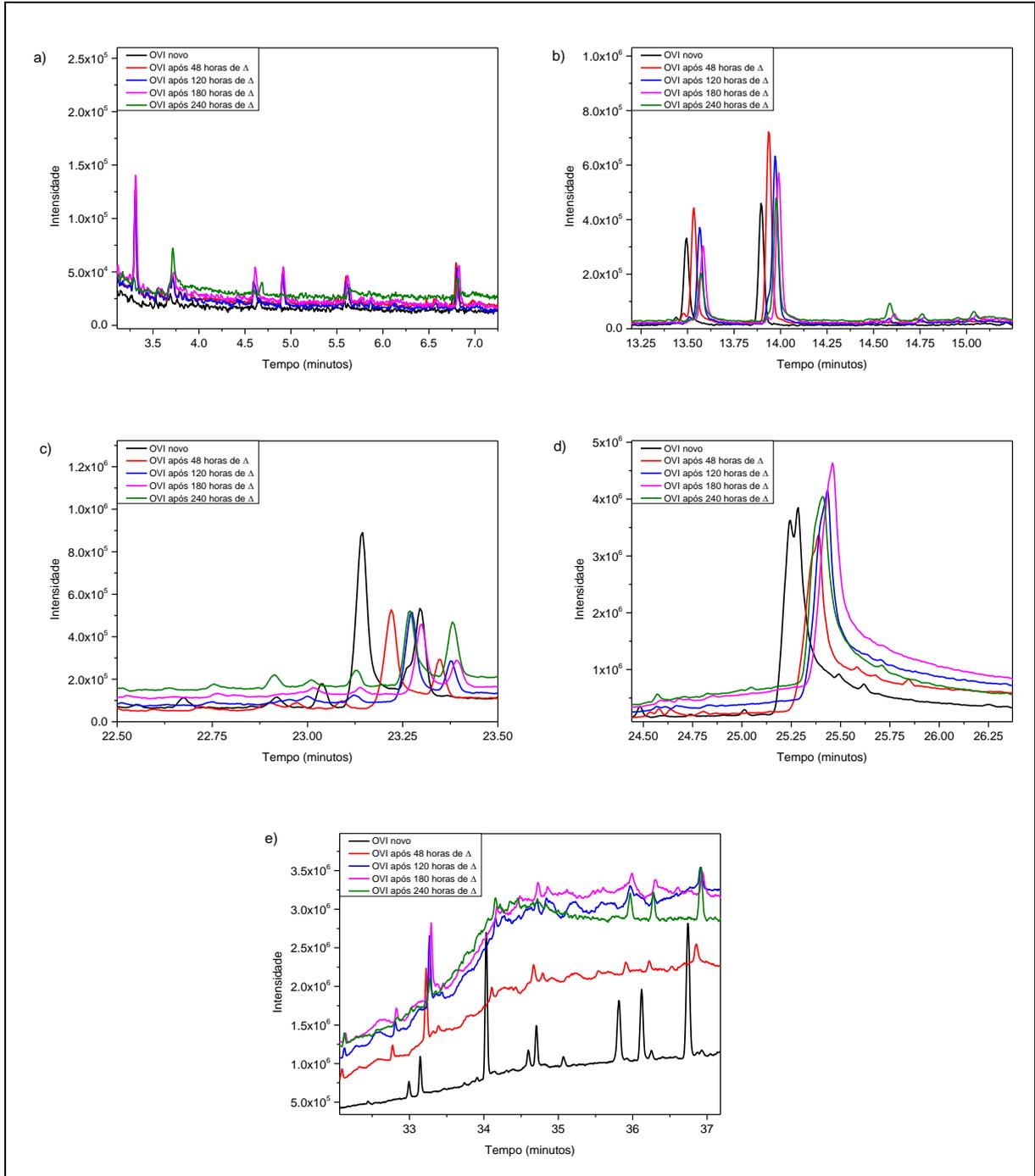
A seguir estão apresentadas figuras complementares dos dados obtidos dos sistemas estudados com o óleo vegetal isolante.

Figura A.1 – **a)** Expansão da região entre 13,2 e 14,3 minutos dos cromatogramas obtidos por GC-MS do OVI novo e dos sistemas OVI + 500, OVI + 500 + P + Cu, OVI + 1000 e OVI + 1000 + P + Cu; **b)** expansão da região entre 22,8 e 23,5 minutos desses cromatogramas, **c)** expansão da região entre 25,0 e 27,5 minutos desses cromatogramas e **d)** expansão da região entre 33,5 e 34,5 minutos desses cromatogramas.



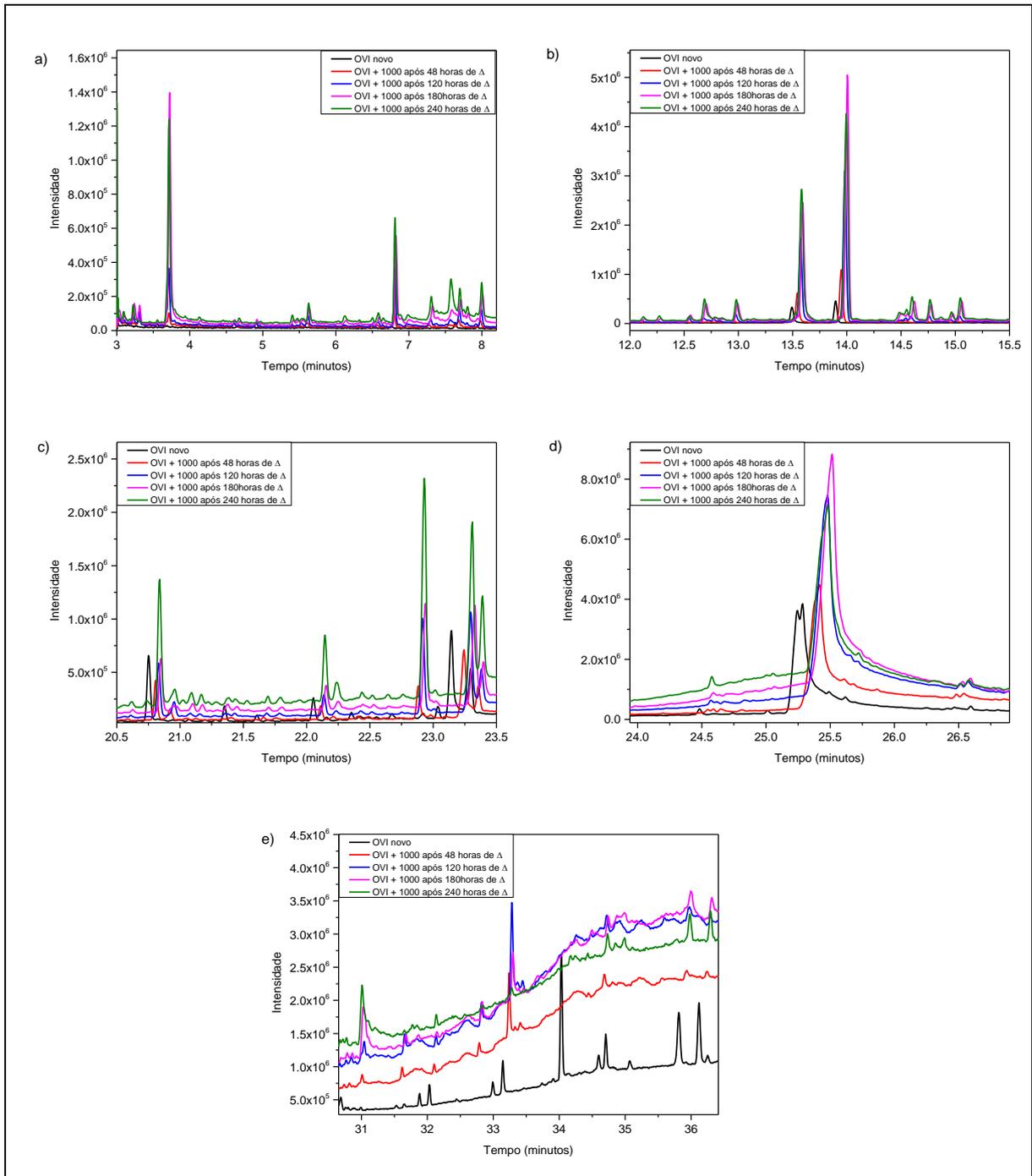
Fonte: Própria autora.

Figura A.2 – a) Expansão da região entre 3,0 e 7,0 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do OVI puro após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 13,0 e 15,5 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 22,6 e 23,6 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 24,5 e 26,0 minutos desses cromatogramas e e) expansão da região entre 32,0 e 37,5 minutos desses cromatogramas.



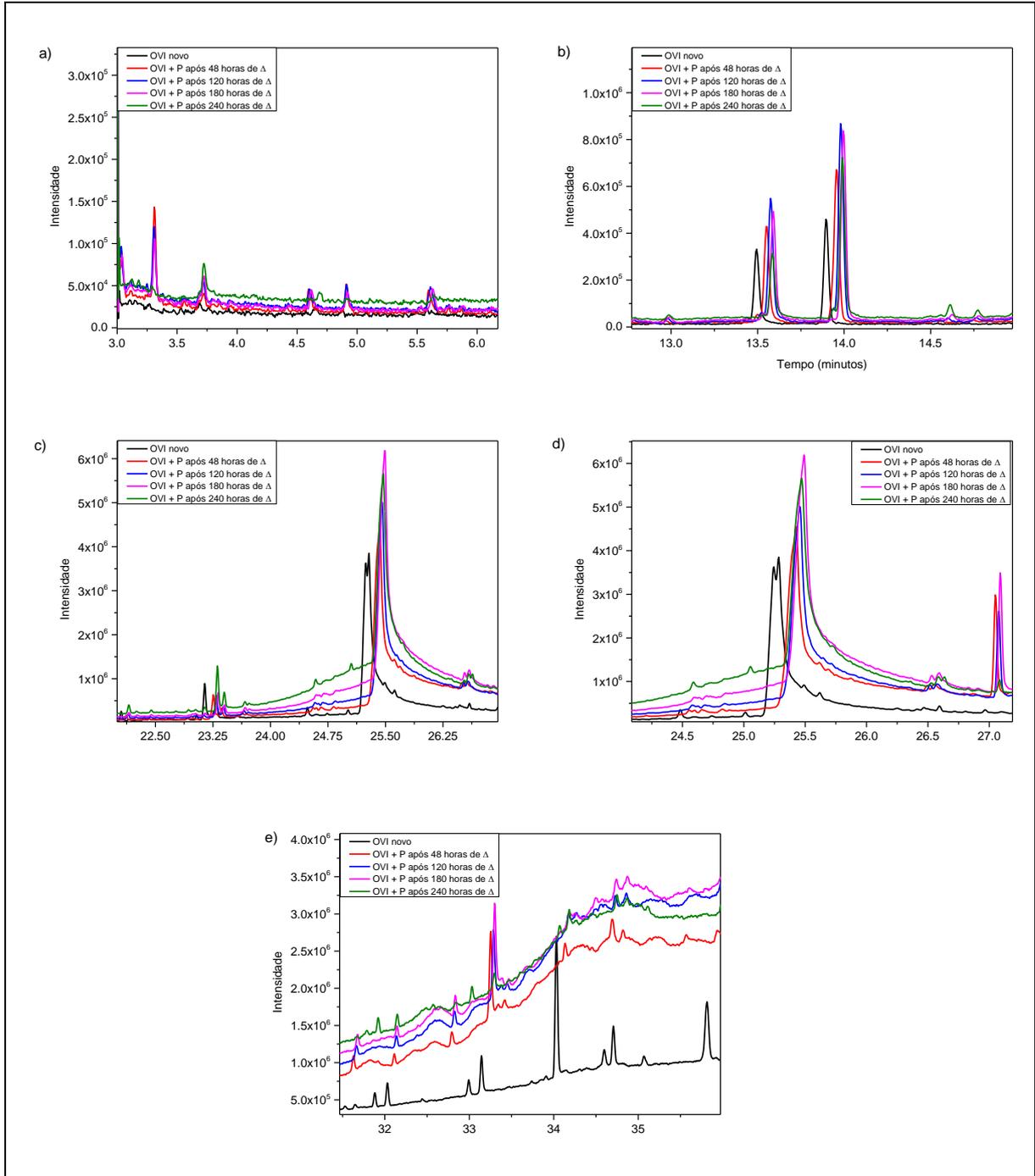
Fonte: Própria autora.

Figura A.3 – a) Expansão da região entre 3,0 e 8,0 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + 1000 após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 12,0 e 15,5 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 20,7 e 23,7 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 24,6 e 26,2 minutos desses cromatogramas e e) expansão da região entre 30,5 e 36,5 minutos desses cromatogramas.



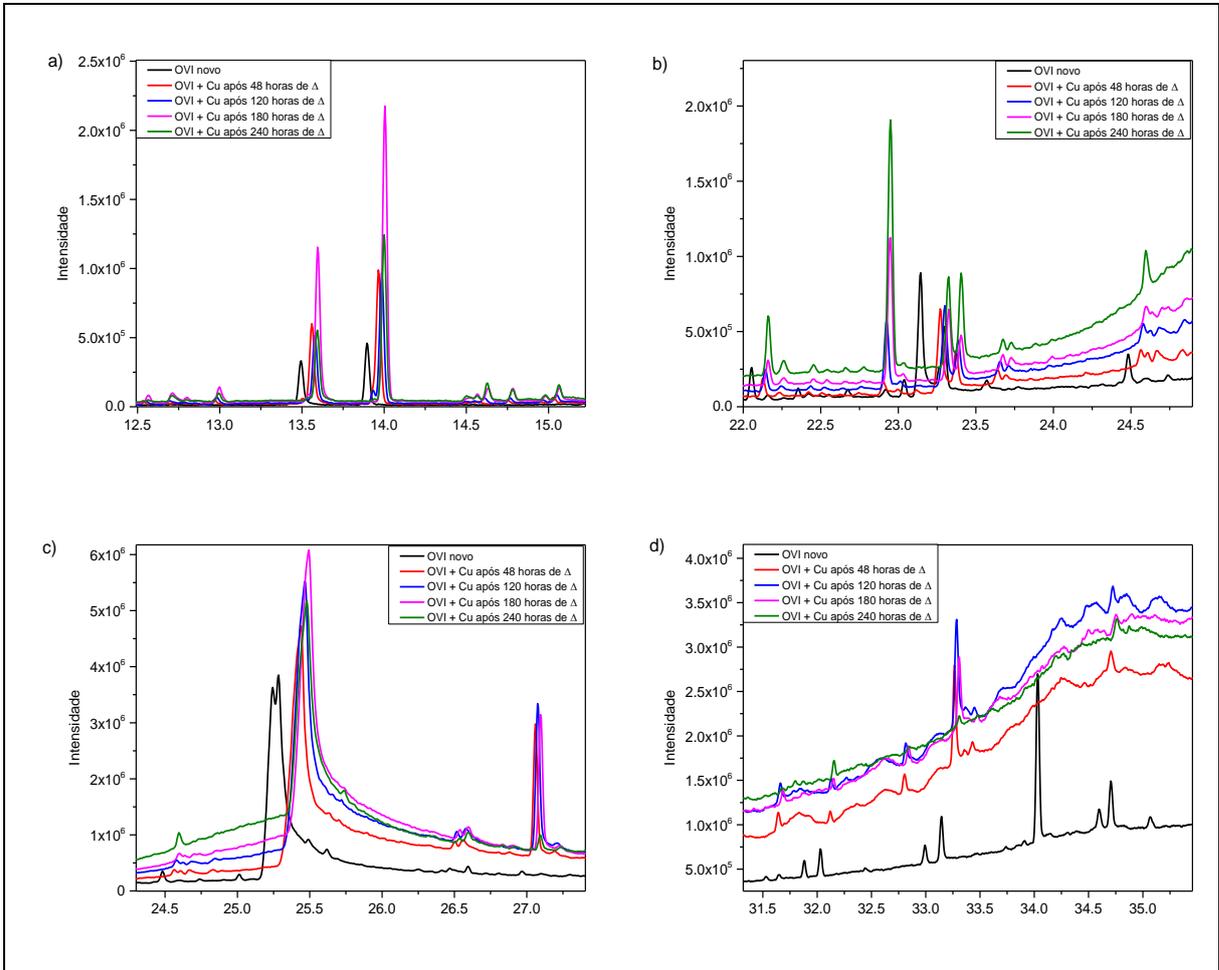
Fonte: Própria autora.

Figura A.4 – a) Expansão da região entre 3,0 e 6,0 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + P após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 13,0 e 14,5 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 22,8 e 24,7 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 25,0 e 26,0 minutos desses cromatogramas e e) expansão da região entre 33,0 e 36,5 minutos desses cromatogramas.



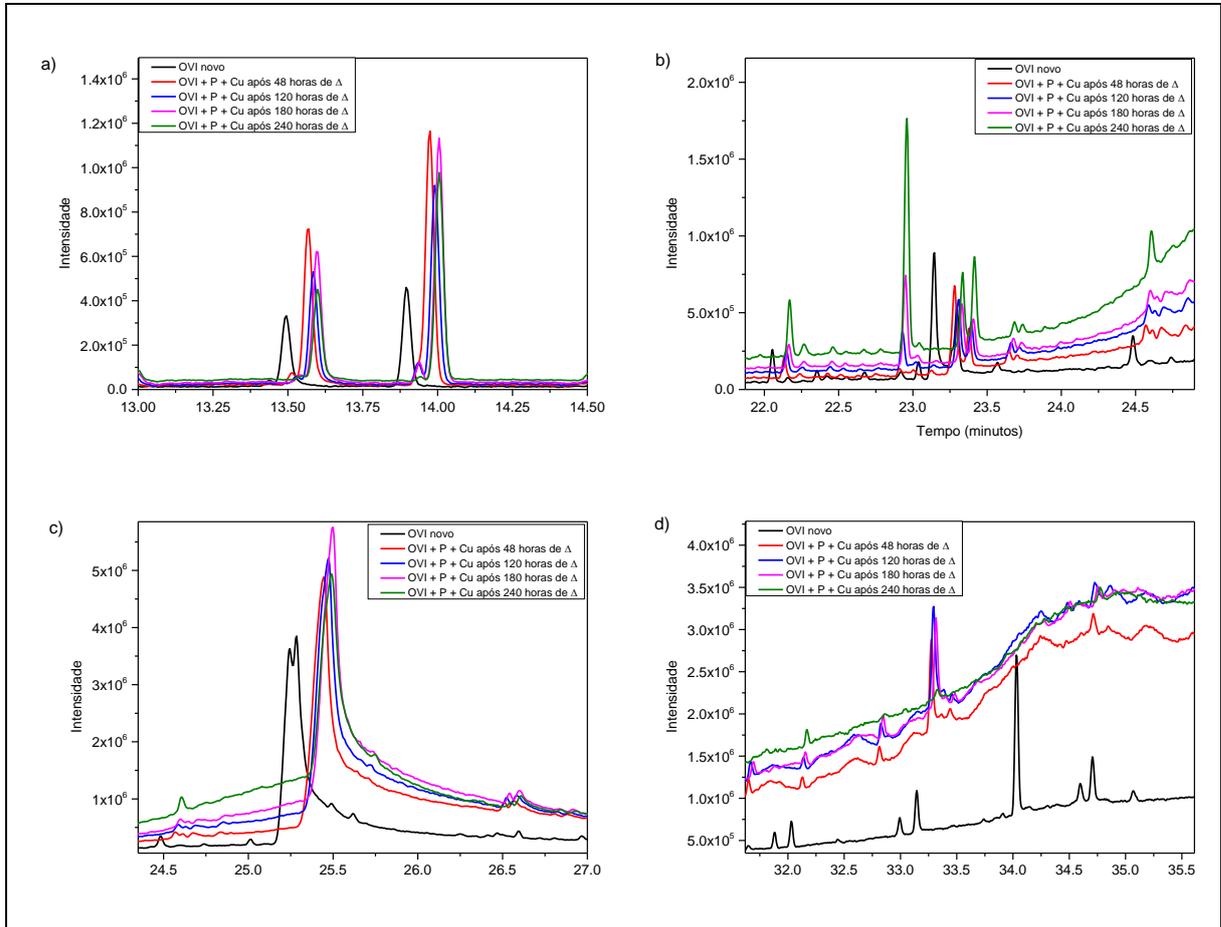
Fonte: Própria autora.

Figura A.5 – **a)** Expansão da região entre 13,3 e 14,1 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + Cu após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; **b)** expansão da região entre 23,0 e 24,0 minutos desses cromatogramas; **c)** expansão da região entre 24,3 e 27,0 minutos desses cromatogramas; **d)** expansão da região entre 31,5 e 35,0 minutos desses cromatogramas.



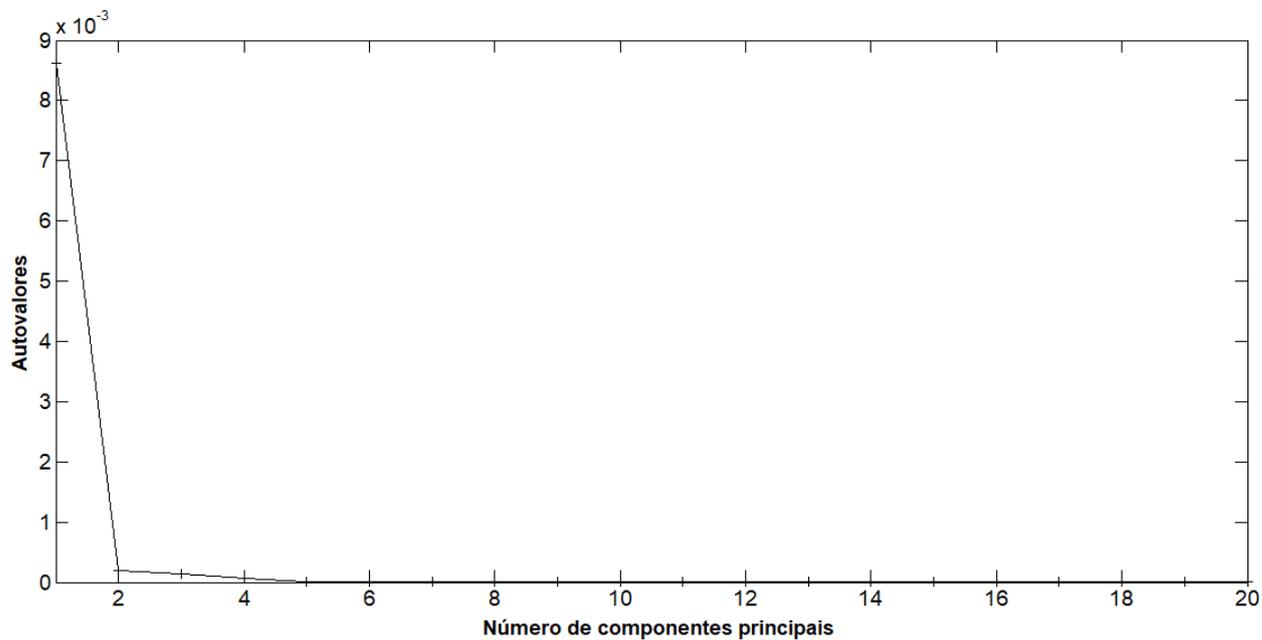
Fonte: Própria autora.

Figura A.6 – a) Expansão da região entre 13,4 e 14,1 minutos dos cromatogramas de GC-MS do OVI novo e do sistema OVI + P + Cu após 48, 120, 180 e 240 horas de aquecimento a 130 °C; b) expansão da região entre 23,1 e 24,6 minutos desses cromatogramas; c) expansão da região entre 25,0 e 26,0 minutos desses cromatogramas; d) expansão da região entre 32,5 e 36,5 minutos desses cromatogramas.



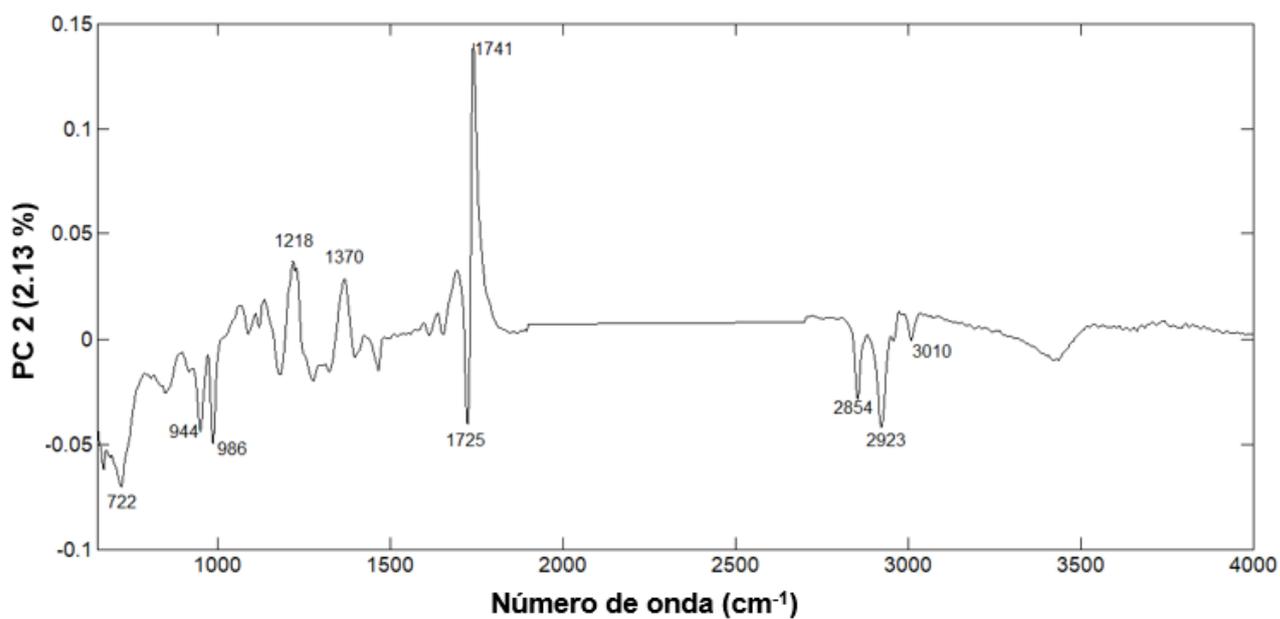
Fonte: Própria autora.

Figura A.7 – Gráfico de autovalores que define o número ideal de componentes principais para o modelo de PCA de acordo com a variância dos dados.



Fonte: Própria autora.

Figura A.8 – Gráfico de loadings da PC2 vs. número de onda do modelo de PCA dos dados de FTIR.



Fonte: Própria autora.

ANEXOS

Tabela A.1 – Ensaios físico-químicos de caracterização do óleo vegetal isolante Envirotemp FR3 novo.

Ensaios	Unidade	Método	Resultados	Valores Referência	ABNT NBR-15422
Aspecto Visual	-	Visual	Límpido	Límpido	Claro, límpido
Teor de Água	ppm	NBR 10710	41	200 máximo	200 máximo
Índice de Neutralização	mg KOH/g	NBR 14248	0,01	0,06 máximo	0,06 máximo
Rigidez (Disco)	Dielétrica KV/2,0mm	ASTM D1816	59,1	35 mínimo	30 mínimo
Fator de Dissipação a 100°C	%	NBR 12133	0,423	4,0 máximo	4,0 máximo
Fator de Dissipação a 25°C	%	NBR 12133	0,039	0,20 máximo	0,20 máximo
Teor de PCB	ppm	NBR 13882	Não detectável	Não detectável	< 2,0
Viscosidade Cinemática a 100°C	cSt	NBR 10441	7,92	15 máximo	15 máximo
Viscosidade Cinemática a 40°C	cSt	NBR 10441	33,02	50 máximo	50 máximo
Ponto de Fluidez / Névoa	°C	NBR 11349	-18	-10 máximo	-10 máximo
Ponto de Fulgor	°C	NBR 11341	319	275 mínimo	275 mínimo
Ponto de Combustão	°C	NBR 11341	358	300 mínimo	300 mínimo
Enxofre Corrosivo	-	NBR 10505	Não corrosivo	Não corrosivo	Não especificado

Fonte: Brastrafo com inserção da NBR-15422 pela própria autora (“ABNT NBR 15422, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos”, 2006).

Tabela A.2 – Ensaios físico-químicos de caracterização do óleo mineral isolante naftênico novo.

Ensaio	Unidade	Método	Resultados	ANP - 36 - RT04/2008	ABNT NBR-10576
Aspecto Visual	-	Visual	Límpido	Límpido	Claro
Cor	-	MB 351	0,5	1,0 máximo	1,0 máximo
Densidade a 20/4°C	-	NBR 7148	0,880	0,861 a 0,900	Não especificado
Tensão Interfacial a 25°C	dina/cm	NBR 6234	48,0	40,0 mínimo	40,0 mínimo
Teor de Água	ppm	NBR 10710	10	35 máximo	15 máximo
Índice de Neutralização	mg KOH/g	MB 101	0,010	0,03 máximo	0,03 máximo
Rigidez Dielétrica (Disco)	KV/2,5mm	NBR 6869	55,0	30,0 mínimo	Não especificado
Rigidez Dielétrica (Calota)	KV/2,5mm	NBR IEC 60156	-	42,0 mínimo	60,0 mínimo
Fator de Dissipação a 90°C	%	NBR 12133	0,05	0,40 máximo	0,70 máximo
Fator de Potência a 100°C	%	NBR 12133	-	0,50 máximo	0,90 máximo
Fator de Potência a 25°C	%	NBR 12133	-	0,05 máximo	0,05 máximo
Teor de PCB	ppm	NBR 13882	-	Não detectável	Não especificado
Teor de Furfuraldeído	-	-	-	Não especificado	Não especificado
Viscosidade Cinemática a 100°C	cSt	NBR 10441	-	3,0 máximo	Não especificado
Viscosidade Cinemática a 40°C	cSt	NBR 10441	-	11,0 máximo	Não especificado
Índice de Refração a 20°C	-	NBR 5778	-	Não especificado	Não especificado
Ponto de Fluidez / Névoa	°C	NBR 11349	-	-39 máximo	Não especificado
Ponto de Fulgor	°C	NBR 11341	150	140 mínimo	Não especificado
Ponto de Combustão	°C	NBR 11341	-	Não especificado	Não especificado
Enxofre Corrosivo	-	NBR 10505	Não corrosivo	Não corrosivo	Não especificado
Teor de Inibidor de Oxidação	%	MB 3475	0,28	0,30 +/-0,03 máximo	Não especificado
Cloretos e Sulfatos Orgânicos	-	NBR 5779	-	Ausentes	Não especificado
Ponto de Anilina	°C	MB 299	-	63 a 84	Não especificado
Estab. Índice de Neutralização	-	IEC 1125	-	0,40 máximo	Não especificado
Teor de Borra	%	-	-	0,10 máximo	Não especificado
Estab. Tensão Interfacial	dina/cm	-	-	Não especificado	Não especificado
Estab. Fator de Dissipação	%	-	-	20,0 máximo	Não especificado

Fonte: Brastrafo com inserção da NBR-10576 pela própria autora.