



INSTITUTO FEDERAL
CEARÁ
Campus Fortaleza



Programa de Pós-graduação em
Engenharia de Telecomunicações
PPGET - IFCE

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
IFCE
CAMPUS FORTALEZA
DEPARTAMENTO DE TELEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES - PPGET

ROGÉRIO GUERRA DIÓGENES FILHO

SENSORIAMENTO ÓPTICO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE
TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA PARA APLICAÇÃO REMOTA E EM
TEMPO REAL

FORTALEZA

2016

ROGÉRIO GUERRA DIÓGENES FILHO

**SENSORIAMENTO ÓPTICO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE
TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA PARA APLICAÇÃO REMOTA E EM
TEMPO REAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações (PPGET) do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Glendo de Freitas
Guimarães

Coordenador: Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia

FORTALEZA

2016



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
TELECOMUNICAÇÕES

Rogério Guerra Diógenes Filho

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia de telecomunicações, sendo aprovada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará e pela banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Prof. Dr. Francisco José Alves de Aquino

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Prof. Dr. Alisson Ferreira da Conceição

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Prof. Dr. Daniel Xavier Gouveia

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Prof. Dra. Marilena Meira

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia – IFBA

Fortaleza, 29 de junho de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Diógenes Filho, Rogério Guerra

SENSORIAMENTO ÓPTICO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA PARA APLICAÇÃO REMOTA E EM TEMPO REAL – Fortaleza -Ceará - Brasil, 2016.

Nº de páginas: 93

Área de concentração: Microondas e Óptica Integrada.

Orientador: Prof. Dr. Glendo de Freitas Guimarães.

Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações – PPGET do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE, Campus Fortaleza, Departamento de Telemática.

A minha namorada Jamille Lange pelo companheirismo e compreensão.
A toda a minha família pelo suporte e incentivo aos estudos.
Aos meus pais, pelo amor.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, que nos ilumina e nos fortalece, mesmo em momentos difíceis, com o seu amor e sabedoria.

Ao Prof. Glendo de Freitas Guimarães, pela orientação desse trabalho, muitas vezes indo além de um orientado, um conselheiro e um amigo.

Aos bolsistas do Laboratório de Fotônica pelo companheirismo, brincadeiras e troca de experiências, que contribuíram direta e indiretamente para o meu aprendizado e realização desse trabalho.

Um agradecimento especial para os bolsistas do Fotônica e amigos Robert Marques, Hyago Bruno e Dominick Marques, que juntos estiveram comigo durante o desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus familiares e amigos que sempre me apoiaram e incentivaram.

A Doutora Cristina Quintella pela parceria na utilização da infraestrutura do Laboratório LabLaser na UFBA para leituras no espectrofluorímetro.

A Doutora Marilena Meire pela paciência e ensinamentos que serviram para realizar esse trabalho.

Ao Doutor Erandir Brasil da Silva do Laboratório de Adsorção e Catálise da UFC pelo espaço cedido para os experimentos de espectroscopia de absorção no UV-Vis.

Ao Doutor Rinaldo dos Santos Araújo do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) pelo espaço cedido para os experimentos de espectroscopia de absorção no infravermelho.

Ao Lucas Angelin do LTQ pelo auxílio e empenho em ajudar durante os experimentos.

A todos os colaboradores e sócios da Hexa Tecnologia pela paciência e compreensão nas ausências que foram necessárias para realização deste trabalho.

Ao PPGET – IFCE (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Telecomunicações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará) pela oportunidade de estudo.

“ O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder o entusiasmo. ”

Winston Churchill.

RESUMO

Transformadores de potência são essenciais para o funcionamento de todo o sistema elétrico. Portanto, cuidados especiais e programas de manutenção periódicos devem ser feitos para evitar falhas que podem trazer prejuízos financeiros e sociais. O óleo mineral isolante, principal componente do sistema isolante de um transformador, deve ser monitorado através de ensaios feitos em laboratórios específicos, a fim de garantir um grau adequado de isolamento, o que assegura o bom funcionamento do transformador. Já o monitoramento dos gases dissolvidos, que geralmente também são feitos em laboratórios específicos, serve para diagnosticar falhas em transformadores. Quando esses gases são identificados no começo, evitam falhas e manutenções corretivas. A partir dessa motivação, o objetivo do trabalho foi desenvolver métodos para detecção de parâmetros físico-químicos: tensão interfacial, teor de água e fator de potência, que são os principais indicadores do estado de isolamento do óleo. E dos gases: etileno (C_2H_4) e etano (C_2H_6), que são os principais gases que surgem quando o transformador está operando em temperaturas acima do suportado. A determinação dos parâmetros físico-químicos consistiu em correlacionar o espectro de absorção no infravermelho, aliada a análise multivariada e regressão dos mínimos quadrados (PLS, do inglês, Partial Least Squares Regression). Já os gases, correlacionamos o espectro de fluorescência, utilizando a mesma metodologia. Também foi construído um sensor de bancada para validar os testes do modelo apresentado para determinação dos gases dissolvidos. O LED de excitação usado possui comprimento de onda de 375 nm. Em medidas realizadas com 9 amostras o sensor apresentou r-quadrado de 0,9 para o etano, utilizando filtro de 480nm, e 0,88 para o etileno, utilizando filtro de 410 nm.

Palavras-chave: Sensor óptico, Óleo Mineral Isolante, Análise Multivariada, Fluorescência, Absorção.

ABSTRACT

Power transformers are essential for the operation of the entire electrical system. Thus, special care and regular maintenance programs must be done to prevent failures that can bring financial and social losses. The insulating oil, the main component of the insulating system of a transformer, has to be monitored through tests in specific laboratories in order to ensure an appropriate level of insulation, so the transformer operates properly. The monitoring of dissolved gases, which is also usually done in special laboratories, serves to diagnose failures in transformers. Failures and corrective maintenances are avoided when these gases are identified in the beginning. Based on this motivation, the goal was developed methods for the detection of three physico-chemical parameters: interfacial tension, water content and power factor, which are the main indicators of the oil insulation state. We also developed methods for the detection of ethylene (C_2H_6) and ethane (C_2H_4), the main gases that arise when the transformer is operating at temperatures above the supported. The determination of physicochemical parameters consisted of correlating the absorption in the infrared spectra combined with multivariate analysis and Partial least squares regression (PLS). Regarding the gases, we correlated the fluorescence spectrum, using the same methodology. We also built a sensor to validate the tests of the presented model for the determination of dissolved gases. The excitation LED used has a wavelength of 375 nm. In measurements with the sensor 9 samples presented r-square of 0.9 for ethane, using a 480nm filter, and 0.88 for the ethylene, using a 410 nm filter.

Keywords: Optical sensor, Mineral Insulating Oil, Multivariate analysis, Fluorescence, Absorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1-1 - CLASSIFICAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS.	24
FIGURA 2.1-2 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DO FATOR DE POTÊNCIA.	28
FIGURA 2.1-3 - GRAU DE IMPORTÂNCIA DOS PARÂMETROS MONITORADOS EM UM TRANSFORMADOR DE POTÊNCIA ANTIGO.	30
FIGURA 2.1-4 - MÉTODO TRADICIONAL DGA.	31
FIGURA 2.1-5 - PROPORÇÕES DE GASES COMBUSTÍVEIS DISSOLVIDOS DEVIDO ÀS DESCARGAS PARCIAIS.	32
FIGURA 2.1-6 - PROPORÇÕES DE GASES COMBUSTÍVEIS DISSOLVIDOS DEVIDO AO AQUECIMENTO DO ÓLEO, TEMPERATURA ACIMA DE 260 °C.	32
FIGURA 2.1-7 - PROPORÇÕES DE GASES COMBUSTÍVEIS DISSOLVIDOS DEVIDO AO AQUECIMENTO DA CELULOSE (PAPEL ISOLANTE).	33
FIGURA 2.1-8 - PROPORÇÕES TÍPICAS DE GASES COMBUSTÍVEIS DISSOLVIDOS DEVIDO ÀS DESCARGAS ELÉTRICAS (ARCO VOLTAICO).	33
FIGURA 2.2-1 – MODELO DE OSCILADOR HARMÔNICO: SISTEMA CONSTITUÍDO DE DUAS MASSAS CONECTADAS POR UMA MOLA.	40
FIGURA 2.2-2 - TIPOS DE VIBRAÇÃO DE UMA MOLÉCULA.	41
FIGURA 2.3-1 - EXEMPLO DE FOTOLUMINESCÊNCIA. RADIAÇÃO TRANSMITIDA APÓS ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO DE EXCITAÇÃO.	43
FIGURA 2.3-2 - ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA COM LED DE EXCITAÇÃO DE 375NM.	43
FIGURA 2.3-3 - DIAGRAMA DE JANBLOSKI ILUSTRA OS PROCESSOS FÍSICOS QUE PODEM OCORRER APÓS A MOLÉCULA ABSORVER UM FÓTON.	44
FIGURA 2.4-1 - EXEMPLO DA TÉCNICA PCA APLICADA A UM CONJUNTO DE DADOS. A) PARA UM CONJUNTO DE DADOS BIDIMENSIONAL B) CONJUNTO DE DADOS TRIDIMENSIONAL.	47
FIGURA 2.4-2 - EXEMPLO DE DECOMPOSIÇÃO DE UMA MATRIZ PELO MÉTODO DO PCA.	48
FIGURA 3.1-1 - ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA DAS AMOSTRAS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE.	54

FIGURA 3.1-2 - CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA (PLS) USANDO O ESPECTRO NO FTIR NA REGIÃO DE 1700-1760 cm^{-1} COMO VARIÁVEIS INDEPENDENTES E OS VALORES DE TENSÃO INTERFACIAL COMO DEPENDENTES VARIÁVEIS.....	55
FIGURA 3.1-3 - CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA (PLS) USANDO ESPECTRO FTIR NA REGIÃO DE 1588-1828 cm^{-1} COMO VARIÁVEIS INDEPENDENTES E OS VALORES DE TEOR DE ÁGUA COMO VARIÁVEIS DEPENDENTES.	56
FIGURA 3.1-4 - GRÁFICO PARA A CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA (PLS) USANDO ESPECTRO FTIR NA REGIÃO DE 1720-1750 cm^{-1} COMO VARIÁVEIS INDEPENDENTES E VALORES DO FATOR DE PERDA DIELÉTRICA COMO VARIÁVEIS DEPENDENTES.	57
FIGURA 3.2-1 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE ALGUMAS AMOSTRAS DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE COM GASES DISSOLVIDOS.	59
FIGURA 3.2-2 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS, PC1 EM RELAÇÃO DA PC2 PARA CONCENTRAÇÕES DE ETANO (C_2H_6).....	60
FIGURA 3.2-3 - LOADINGS DA PC1 DAS MATRIZES DE FLUORESCÊNCIA DOS ÓLEOS MINERAL ISOLANTE.....	60
FIGURA 3.2-4 - GRÁFICO PARA A CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA (PLS) USANDO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO DE 375-600 NM COMO VARIÁVEIS INDEPENDENTES E VALORES DA CONCENTRAÇÃO DO ETANO COMO VARIÁVEIS DEPENDENTES.	61
FIGURA 3.2-5 - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS, PC1 EM RELAÇÃO DA PC2 PARA CONCENTRAÇÕES DE ETILENO (C_2H_6).....	62
FIGURA 3.2-6 - LOADINGS DA PC1 DAS MATRIZES DE FLUORESCÊNCIA DOS ÓLEOS MINERAL ISOLANTE.....	62
FIGURA 3.2-7 - GRÁFICO PARA A CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA (PLS) USANDO ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA NA REGIÃO DE 375-600 NM COMO VARIÁVEIS INDEPENDENTES E VALORES DA CONCENTRAÇÃO DO ETILENO COMO VARIÁVEIS DEPENDENTES.	63
FIGURA 3.2-8 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO SISTEMA.....	64
FIGURA 3.2-9 – PROTÓTIPO DE BANCADA UTILIZADO PARA REALIZAR MEDIÇÕES DE FLUORESCÊNCIA E/OU ABSORÇÃO.	65
FIGURA 3.2-10 - APARATO EXPERIMENTAL DO SENSOR ÓPTICO. VISÃO EXPLODIDA.	66

FIGURA 3.2-11 - IMAGEM INTERNA DO PROTÓTIPO DE BANCADA. SENSOR ÓPTICO INTERLIGADO AO SISTEMA DE CONTROLE.....	67
FIGURA 3.2-12 - FONTE LUMINOSA, LED370E.....	67
FIGURA 3.2-13 - ESPECTRO DO LED LED370E.....	68
FIGURA 3.2-14 - FOTODIODO SM05PD1A.....	69
FIGURA 3.2-15 - CURVA DE RESPONSIVIDADE DO FOTODIODO SM05PD1A.....	69
FIGURA 3.2-16 - FILTROS PASSA-BANDA UTILIZADOS NO PROTÓTIPO.....	70
FIGURA 3.2-17 - CURVA DE TRANSMISSÃO PARA O FILTRO DE 410 NM.	71
FIGURA 3.2-18 - DENSIDADE ÓPTICA DO FILTRO DE 410NM.	71
FIGURA 3.2-19 - CURVA DE TRANSMISSÃO PARA O FILTRO DE 410 NM.	72
FIGURA 3.2-20 – DENSIDADE ÓPTICA PARA O FILTRO DE 410 NM.	72
FIGURA 3.2-21 - CURVA DE TRANSMISSÃO PAR AO FILTRO DE 480NM.	73
FIGURA 3.2-22 - DENSIDADE ÓPTICA PARA O FILTRO DE 480NM.	73
FIGURA 3.2-23 - RESULTADOS DOS TESTES EM BANCADA DO SENSOR ÓPTICO.	75
FIGURA 3.2-24 - RESULTADOS DOS TESTES EM BANCADA DO SENSOR ÓPTICO.	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1-1 - COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS PARAFÍNICOS E NAFTÊNICO.	24
TABELA 2.1-2 - VALORES LIMITES PARA ACOMPANHAMENTO DO OMI.	25
TABELA 2.1-3 - DIAGNÓSTICO DE FALHAS DE ACORDO COM A NBR 7274.	34
TABELA 2.2-1 - REGIÕES E LIMITES DO INFRAVERMELHO	42
TABELA 3.1-1 - AMOSTRAS UTILIZADAS E OS VALORES DE CADA PARÂMETRO FORNECIDOS PELA EMPRESA LORENCINI.	52
TABELA 3.2-1 - ESPECIFICAÇÕES DO LED370E.	68
TABELA 3.2-2 - ESPECIFICAÇÕES DO FOTODIODO SM05PD1A.	70
TABELA 3.2-3 - ESPECIFICAÇÕES DO FILTRO DE 410NM.	71
TABELA 3.2-4 - ESPECIFICAÇÕES DO FILTRO DE 430NM.	73
TABELA 3.2-5 - ESPECIFICAÇÕES DO FILTRO DE 480NM.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CH₄	Metano
C₂H₂	Acetileno
C₂H₄	Etano
C₂H₆	Etileno
CO	Monóxido de Carbono
CO₂	Dióxido de Carbono
CL₂	Gás Cloro
DFB	Distributed Feedback Laser
DGA	Dissolved Gas-in-oil Analysis
FIR	Far Infrared
FTIR	Transformada de Fourier de Sensores Infravermelho (Fourier Transform IR Sensors)
FWHM	Full width at half maximum (Largura de banda a meia altura)
H₂	Hidrogênio
IEC	International Electrotechnical Commission
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
LCD	Liquid Crystal Display
MIR	Middle Infrared
NBR	Norma Brasileira ABNT
NIR	Near infrared
N₂	Nitrogênio
O₂	Oxigênio
PC	Principal Component Analysis
PLS	Partial Least Squares
ppm	Partes por milhão
RCOOH	Ácido orgânico
RCOH	Aldeído
RCOOR'	Éster

ROH	Álcool
ROOR'	Peróxido orgânico
OMI	Óleo Mineral Isolante
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.2 JUSTIFICATIVA.....	20
1.3 OBJETIVO	21
1.3.1 Objetivo geral.....	21
1.3.2 Objetivos específicos.....	21
1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 ÓLEO MINERAL ISOLANTE	23
2.1.1 Parâmetros Físico-Químicos	25
2.1.1.1 Tensão Interfacial	25
2.1.1.2 Teor de Água	26
2.1.1.3 Fator de Potência	27
2.1.1.4 Índice de Neutralização	28
2.1.1.5 Rigidez Dielétrica.....	29
2.1.1.6 Cor	29
2.1.1.7 Densidade.....	29
2.1.2 Análise dos Gases Dissolvidos.....	29
2.1.2.1 Métodos de Diagnósticos DGA.....	33
2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO	35
2.2.1 Absorção de energia eletromagnética	35
2.2.2 Lei de Lambert-Beer	36
2.2.3 Espectroscopia de absorção atômica.....	38
2.2.4 Espectroscopia de absorção molecular.....	38
2.2.5 Espectroscopia de absorção no UV-Vis	38
2.2.6 Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	39
2.3 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	42
2.4 ANÁLISE MULTIVARIADA APLICADA A ESPECTROSCOPIA	46
2.4.1 Análise dos Componentes Principais	46
2.4.2 Regressão por Quadrados Mínimos Parciais	48
2.4.3 Análise Multivariada aplicada a espectroscopia	49
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	51

3.1.1	Materiais e Métodos	52
3.1.2	Tensão Interfacial	54
3.1.3	Teor de Água	55
3.1.4	Fator de Potência	56
3.2	GASES DISSOLVIDOS NO ÓLEO.....	57
3.2.1	Materiais e Métodos	58
3.2.2	Gás Etano.....	59
3.2.3	Gás Etileno	61
3.2.4	Sensor óptico.....	63
3.2.5	Resultados Sensor Óptico	74
3.2.5.1	Resultado Gás Etano.....	74
3.2.5.2	Resultado Gás Etileno	75
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	77
4.1	CONCLUSÕES.....	77
4.2	PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	79
	REFERÊNCIAS.....	80
	APÊNDICE A	88

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A energia elétrica é atualmente um bem indispensável para a sociedade. A falta de seu fornecimento pode causar problemas de ordem política, econômica, social e financeira. As concessionárias distribuidoras de energia elétrica são empresas responsáveis em entregar, ao consumidor final, a energia produzida pelas geradoras. A produção, que em geral ocorre a centenas de quilômetros do local de distribuição, é transportada por linhas de transmissão com tensões nominais da ordem de centenas de milhares de volts. Para converter essa voltagem para valores adequados de distribuição, utiliza-se um transformador de potência.

Os transformadores são máquinas elétricas que transferem energia elétrica de um circuito (entrada) para outro (saída). Os valores de corrente e tensão são alterados, contudo, a potência e a frequência, para um caso ideal, se mantêm inalteradas (WINDERS, 2002). Eles são constituídos por materiais como aço, cobre, vernizes, tintas e, principalmente, papel e óleo mineral, responsáveis pelo seu sistema isolante (SÁ, 2003).

Uma das partes mais importante em um transformador de potência é o seu sistema isolante, que é composto por uma parte sólida que envolve o núcleo do transformador e outra líquida, o óleo mineral. A parte sólida pode ser papel, papelão, algodão ou madeira. O óleo mineral isolante (OMI) tem dois propósitos principais: isolar e refrigerar (GRIFFIN & LEWAND, 2002). Como material dielétrico, o óleo atua como isolante, prevenindo descargas elétricas internas ao transformador. Como um material refrigerador, o óleo dissipa o calor gerado pelo transformador durante sua operação (QUINTELLA et al., 2013).

Os transformadores de potência representam os equipamentos de grande importância estratégica e de maior investimento em uma planta de distribuição (ARANTES, 2005), e uma falha neste pode trazer grandes prejuízos para a empresa e para a sociedade. Segundo CARDOSO (2005), o custo causado por uma eventual falha é orçado frequentemente em milhões de dólares, devido à interrupção do sistema elétrico de potência, sem considerar os valores associados com o reparo ou substituição do equipamento (CARDOSO, 2005).

Os transformadores de potência são projetados para operar por um longo período, em torno de 30 anos (BIANCHI, 2000), mas através de procedimentos corretos de operação e manutenção, como coletas semestrais de amostras para análise dos parâmetros físico-químicos e dos gases, podem chegar a até 50 anos (GRAINE & FLETCHER, 1994).

Visando a garantia de sua elevada vida útil, um dos procedimentos adotados pelas concessionárias para inspeção do transformador é a coleta semestral de amostras do Óleo Mineral Isolante para análise dos gases dissolvidos no óleo (DGA, do inglês, Dissolved Gas-in-oil Analysis) e das propriedades físico-químicas do óleo OMI. O primeiro baseia-se na análise das concentrações e as taxas de produção de gases gerados e dissolvidos no óleo isolante, e procuram associar o tipo de falha ao gás presente (WANG, 2000). A segunda está associada a aferição da qualidade do óleo, uma vez que a sua degradação é o principal fator de envelhecimento e encurtamento da vida útil do transformador. Os materiais isolantes degradam, principalmente quando operam por muito tempo em temperaturas elevadas e na presença de oxigênio e umidade (SAHA, 2003).

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As técnicas DGA e análise dos parâmetros físico-químicos não são aplicadas diretamente sobre um transformador em operação, já que a cromatografia e outros ensaios são realizados em laboratório por equipamentos específicos.

Segundo estudos de COSTA E BRANDÃO (2001), a taxa média de falha anual de transformadores de potência de um dado sistema é de aproximadamente 2%. Apesar da taxa ser pequena em número de transformadores, os transtornos sociais e financeiros são enormes.

O procedimento mais comum é a coleta periódica de amostras que são enviadas para laboratórios específicos, onde são feitos ensaios cromatográficos, para detecção dos gases, e ensaios específicos para identificação dos parâmetros físico-químicos. Consequentemente, devido a sua importância, vários trabalhos surgiram objetivando a criação de novos sensores para quantificar tanto gases dissolvidos, quanto os parâmetros físico-químicos. Algumas técnicas ópticas já foram usadas para essa finalidade, como absorção no infravermelho e absorção e

fluorescência no ultravioleta e visível (UV-VIS) (PONTES, 2011) (VIÑAS, 1992) (VIÑAS, 1994) (BENOUNIS, 2008) (MARTINS, 2010).

O trabalho de QUINTELLA et al. (2013), descreve um protótipo de um sensor óptico com base em espectrometria de fluorescência UV-Vis para determinar gás acetileno em transformadores de potência. Nesse trabalho foram utilizados amostras de óleos reais de transformadores em operação, aplicada a técnica de calibração multivariada no espectro de fluorescência. No final do trabalho a equipe desenvolveu um protótipo de baixo custo que foi instalado em campo.

OVERBY (2014) descreve dois sensores de gases, ambos baseados em fibra óptica, um para detectar hidrogênio (H_2) e outro para acetileno (C_2H_2). Nesse trabalho, o sensor de C_2H_2 detecta o gás mesmo em um ambiente com interferência com outros gases, como metano, monóxido de carbono e hidrogênio. Já o sensor de H_2 só foi testado em amostras de óleo contendo apenas a sua presença.

Já o trabalho de FONTONA et al. (2008), descreve um sensor baseado a fibra óptica para detectar o gás acetileno utilizando um *Distributed Feedback* (DFB) Laser com frequência central em 1531 nm. Também foi proposto um protótipo para operações em campo, embora os testes relatados sejam apenas em laboratório.

GODINHO (2014) propôs uma metodologia analítica para avaliar o processo de degradação no sistema isolante usando análise de imagens e técnicas espectroscópicas aliadas a calibração multivariada. Os parâmetros monitorados foram tensão interfacial e cor, onde foram utilizadas espectroscopia por ultravioleta (UV), NIR (do inglês, *Near Infrared*), Fluorescência e Análise de Imagens. O trabalho apresenta resultados utilizando fusão dos dados de cada técnica e os resultados individuais. A fluorescência, dentre as técnicas utilizadas, foi a que apresentou o melhor resultado.

OMIDO (2014) realizou um trabalho utilizando espectroscopia de absorção no UV-Vis e fluorescência UV-Vis para monitorar a degradação térmica do óleo. Como resultado, chegou-se a uma metodologia de identificação de degradação térmica oxidativa do óleo utilizando fluorescência, pois essa degradação é responsável pelo surgimento de fluoróforos que aumentam a absorção da substância à medida que ela se degrada.

A técnica DGA e a análise dos parâmetros físico-químicos geralmente não são aplicáveis sobre um transformador em operação, já que são feitas em

laboratórios e requerem equipamentos específicos e recursos humanos especializados para a sua operação. Contudo, existem equipamentos que realizam medidas diretamente sobre um transformador em operação, como é o caso do Hydran (GE ENERGY, 2006), GMP (TREE TECH, 2015) e Calisto (MORGA SCHAFFER, 2016). Entretanto, os valores de mercado desses equipamentos fazem com que o processo tradicional de coleta e envio para laboratório, ainda seja o mais utilizado.

1.2 JUSTIFICATIVA

A partir da importância de desenvolver sensores para mensurar parâmetros físico-químicos e os gases dissolvidos no óleo, este trabalho apresenta o desenvolvimento de técnicas para medição dos parâmetros físico-químicos tensão interfacial, teor de água e fator de perdas dielétricas utilizando espectroscopia de absorção, em uma região que ainda não havia sido explorada, o infravermelho médio. Também apresenta um protótipo de bancada para medição de etileno (C_2H_4) e etano (C_2H_6), utilizando análise multivariada aplicada a espectroscopia de absorção e fluorescência, respectivamente.

Os resultados a serem detalhados nesta dissertação apresentam inúmeras vantagens, tais como a construção de um sensor, possibilidade de analisar múltiplos comprimentos de onda, resultados gerados a partir de amostras reais de transformadores em uso, perspectivas de baixo custo por trata-se de instrumentação no UV-Vis e fácil adequação para construção de um protótipo para instalação em campo.

Além disso, a construção de um sensor óptico abre a oportunidade para a construção de um protótipo embarcado para telemedição, em tempo real, dos gases dissolvidos em óleo mineral isolante.

1.3 OBJETIVO

1.3.1 Objetivo geral

Desenvolver metodologia e instrumentação para determinação de parâmetros físico-químicos e concentração de gases dissolvidos em óleo mineral isolante de transformadores de potência utilizando análise multivariada associada a espectroscopia de absorção no infravermelho e UV-Vis.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Desenvolver metodologia para determinação de Tensão Interfacial, Teor de Água e Fator de Potência utilizando análise multivariada associada a espectroscopia no infravermelho;
2. Desenvolver metodologia para determinação da concentração de Etileno e Etano, utilizando análise multivariada associada a espectrofluorimetria no UV-Vis;
3. Desenvolver um sensor óptico para medição da concentração dos gases etileno e etano, utilizando amostras reais e instrumentação no UV-Vis;

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho está organizado em cinco capítulos. No capítulo 1, é apresentado a relevância do tema, justificando a necessidade da pesquisa no tema escolhido. Uma revisão bibliográfica também foi apresentado a fim de contextualizar o trabalho no que tange ao estado da arte do tema. Ao final do capítulo, são apresentados os objetivos que delimitam o campo desta pesquisa.

No capítulo 2, é apresentado a fundamentação teórica para nortear o desenvolvimento da pesquisa. Primeiramente foram abordados algumas características física e químicas do óleo mineral isolante, bem como os gases dissolvidos nele. Em seguida foram abordados aspectos em relação aos diferentes tipos de espectroscopia, enfatizando os dois tipos que foram utilizadas neste trabalho, a de absorção e de fluorescência. Por fim, foram apresentados conceitos sobre análise multivariada aplicada a espectroscopia.

No capítulo 3 é apresentado a metodologia utilizada e os resultados alcançados para determinação dos parâmetros físico-químicos e para os gases dissolvidos. Ao final do capítulo, são apresentados, em detalhes, características sobre o sensor óptico que foi construído para mensurar os gases dissolvidos.

No capítulo 4, são apresentadas as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Neste capítulo, será apresentado a fundamentação teórica deste trabalho. Serão explorados inicialmente aspectos sobre o Óleo Mineral Isolante, desde a sua origem, função e suas características funcionais. Após, serão apresentados diversos parâmetros do óleo que devem ser acompanhados para garantir sua qualidade e consequentemente, do sistema isolante. Também serão apresentadas a origem de gases dissolvidos no óleo e a associação deles com falhas nos transformadores. Em seguida, apresenta-se a base teórica sobre espectroscopia de absorção e fluorescência. Para finalizar o capítulo, serão apresentados aspectos teóricos da Análise Multivariada e também a sua aplicação em espectroscopia.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ÓLEO MINERAL ISOLANTE

Óleos de várias frações do petróleo tem sido utilizados em equipamentos elétricos desde o século XIX. Estes óleos se apresentam como uma boa opção para serem utilizados em equipamentos como transformadores, disjuntores, reatores, religadores etc. O desempenho destes materiais foi melhorando ao longo dos anos, devido aos avanços das técnicas de refino e aos novos projetos desenvolvidos para os equipamentos em que são utilizados. A tecnologia petrolífera é uma das mais avançadas do mundo, o que garante uma evolução contínua da qualidade de seus derivados (VARTANIAN, 1991).

O isolante líquido mais utilizado é o OMI, obtido pela destilação do petróleo natural, na fração de 300 a 400 °C. Este óleo é uma mistura de compostos na qual a maioria das moléculas é constituída por carbono e hidrogênio, denominados de hidrocarbonetos. A Figura 2.1-1 mostra a classificação dos hidrocarbonetos.

Os óleos isolantes podem ser classificados em três grupos: parafínicos (hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta, linear ou ramificada), naftênicos (hidrocarbonetos saturados de cadeia fechada) e aromáticos (hidrocarbonetos que contém um ou mais anéis aromáticos) (PAIXÃO, 2006) (LAURENTINO, 2003).

Além de hidrocarbonetos, no óleo isolante encontram-se compostos orgânicos de enxofre termicamente estáveis que são inibidores naturais de processo

de oxidação, podendo ser adicionados inibidores sintéticos como o di-terc-butil-p-cresol (DBPC) em teores que variam de 0,08% a 0,33%. A classificação dos óleos isolantes em parafínicos ou naftênicos é feita através de medidas de viscosidade, índices de refração e pela correlação desses resultados através de um diagrama ternário. Os resultados indicam o percentual de carbono existentes em cadeias parafínicas, naftênicas e aromáticas. Na Tabela 2.1-1 pode ser observada a composição dos óleos parafínicos e naftênicos.

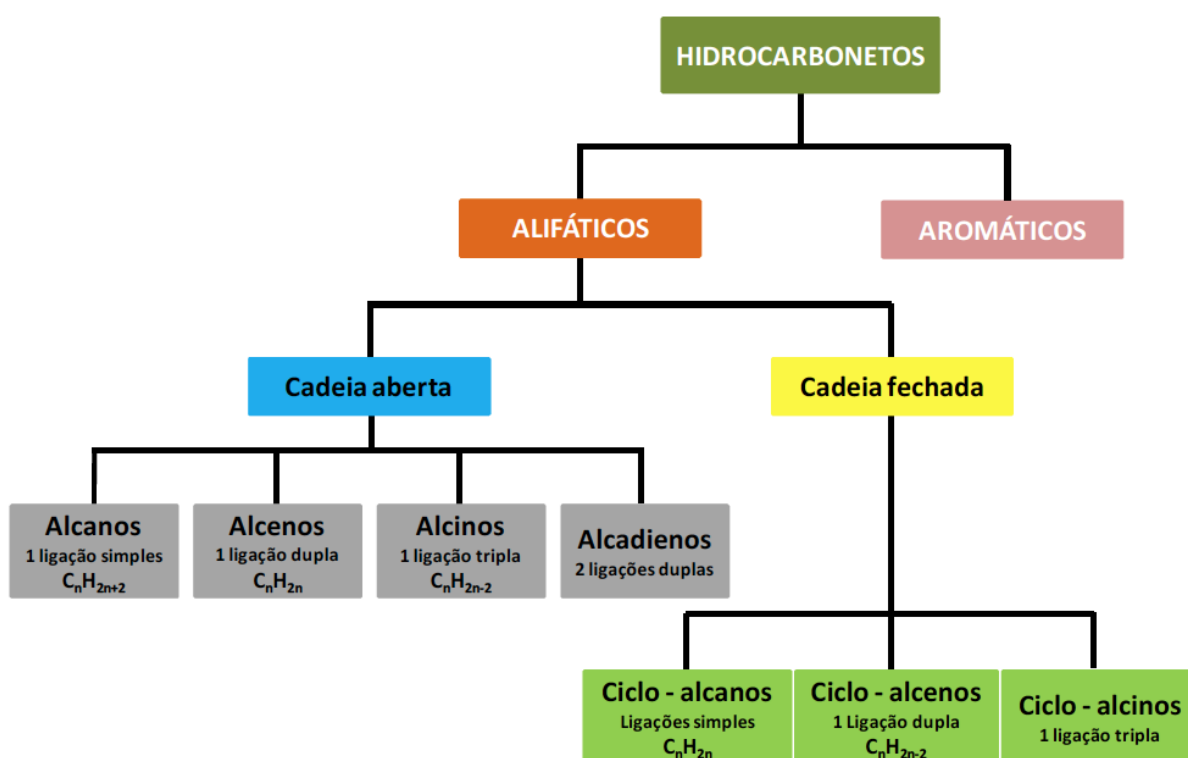


Figura 2.1-1 - Classificação dos hidrocarbonetos.

Fonte: OMIDO (2014).

Tabela 2.1-1 - Composição dos óleos parafínicos e naftênico.

TIPO DE ÓLEO	Compostos Aromáticos (%)	Compostos Naftênicos (%)	Compostos Parafínicos (%)
Naftênicos	11	47	42
Parafínicos	8	29	63

Fonte: LAURENTINO (2003)

2.1.1 Parâmetros Físico-Químicos

Para garantir as condições operacionais dos transformadores e manter ou ampliar a vida útil desses equipamentos, é muito importante o monitoramento do sistema isolante do transformador, que é composto por papel isolante e fluido isolante. A fim de delimitar o escopo da discussão, nessa seção, exploraremos apenas características quanto ao fluido isolante e os principais parâmetros físico-químicos que devem ser monitorados.

Na prática, os parâmetros físico-químicos para controlar a condição do óleo mineral isolante (OMI) em uso são a tensão interfacial, o teor de água, o fator de potência, o índice de neutralização e a rigidez dielétrica. Estes parâmetros, apresentados a seguir, traduzem as condições imediatas do óleo em uso, sendo complementados com outras análises apenas nos casos de obtenção de valores fora dos limites de utilização, ou em casos particulares de algum estudo específico (BEZERRA, 2009). A Tabela 2.1-2 apresenta os valores limites e as unidades para cada parâmetro.

Tabela 2.1-2 - Valores limites para acompanhamento do OMI.

Ensaio Realizado	Limite Inferior	Limite Superior	Unidade
COR	-	5	-
Densidade	0,86	0,9	g/cm ³
Fator de potência	-	0,50% a 100°C	%
Rigidez Dielétrica	50	-	kV
Índice de Neutralização	-	0,3	mgKOH/g
Tensão Interfacial	18-20	-	dina/cm
Teor de água	-	35	ppm

Fonte: Orientação Técnica 4096 (2003).

2.1.1.1 Tensão Interfacial

A concentração de substâncias polares tende a prejudicar as propriedades dielétricas e ajudam a acelerar o envelhecimento do OMI (MILASCH, 1984). A tensão

interfacial mede indiretamente tais concentrações, principalmente no sistema água-óleo onde geralmente essas substâncias se concentram. Nas medidas, quanto mais substâncias polares estiverem no óleo, menor será o valor da tensão interfacial do OMI. A tensão interfacial do OMI também permite a verificação do envelhecimento do mesmo, pois existe uma relação direta entre a polaridade do meio e o processo oxidativo (ABNT, 2015).

De acordo com a norma da ABNT 10576 (2006), a medida da tensão interfacial é um ensaio para detecção de contaminantes polares solúveis e produtos de oxidação no sistema água-óleo. Em transformadores que são utilizados excessivamente ocorre a deterioração dos materiais de forma acelerada, tornando a tensão interfacial um importante parâmetro para medir níveis de deterioração do OMI.

O menor valor permitido para a tensão interfacial em uma temperatura de 25°C é de 40 dina/cm para o OMI. A redução dos valores de forma brusca pode indicar certa incompatibilidade entre o OMI e materiais do transformador (ABNT, 2015). Quando o OMI é novo e apresenta valores para tal parâmetro entre 18 e 20 dina/cm, é um indicativo de má qualidade ou contaminação do OMI (ABNT, 1991).

2.1.1.2 Teor de Água

O teor de água no OMI é um dos principais parâmetros a serem monitorados nos testes de rotina das amostras retiradas de um transformador. Ele é medido em partes por milhão (ppm), ou seja, indica a quantidade de litros de água para um milhão de litros de óleo. Um nível de umidade muito alto no OMI, reduz a força de resistência dielétrica no isolamento. Outro fator que influencia, é o sobreaquecimento do transformador, que geralmente ocorre em horários de pico, causando degradação do papel isolante, resultando na formação de compostos furânicos, gases, água e sólidos que se depositam formando borras, contribuindo para aceleração do processo de envelhecimento do óleo.

A partir do resfriamento do equipamento, ocorre o retorno gradual e lento da umidade para o isolamento sólido. O tempo de migração depende da concepção do equipamento, do isolamento sólido e líquido (OMI). A combinação de umidade, calor e oxigênio presentes no equipamento são parâmetros fundamentais que indicam os

níveis de degradação da celulose. Uma quantidade excessiva de umidade na própria celulose pode acelerar a degradação do papel isolante. Apesar do tanque do transformador ser hermeticamente fechado, em caso de falhas na isolação e contato com a umidade proveniente da atmosfera, o processo de envelhecimento do isolamento celulósico é acelerado, diminuindo assim a vida útil do equipamento, com o aumento da quantidade de água no OMI (KIM, 2001).

A quantidade máxima permitida para os valores do teor de água é de 35 ppm em um OMI novo. Para óleos designados como novos, um alto teor de água (maior que 35 ppm) pode indicar que a fabricação e manipulação não foram boas. Já o óleo em uso que contém um alto valor de umidade pode indicar problemas de vedação (ABNT, 1984).

Existe uma relação entre teor de água e tensão interfacial já que se trata de uma relação entre tensão na interface entre as moléculas de óleo e água. À medida que ocorre um aumento nos valores do Teor de água, ocorre o decaimento dos valores de Tensão Interfacial.

2.1.1.3 Fator de Potência

O Fator de Potência, ou fator de perdas dielétricas é a capacidade do OMI de dissipar correntes elétricas quando uma tensão alternada é aplicada sobre o mesmo. Todos os equipamentos isolantes têm uma capacidade mensurável de perdas dielétricas, independente de sua condição. Normalmente, quando o sistema de isolamento está em boas condições, a perda dielétrica apresenta valores baixos, em contraponto, com o envelhecimento do OMI e consequente deterioração, estes níveis passam a aumentar, comprometendo a qualidade de todo sistema isolante.

A contaminação do OMI com umidade ou substâncias químicas causa o aumento progressivo do nível de perdas dielétricas. O fator de potência é uma relação adimensional da corrente resistiva (I_R) e da corrente total (I_T) que flui através do isolamento e é dado pelo cosseno do ângulo de teta (θ) indicado na Figura 2.1-2. O fator de dissipação é dado pela tangente de delta (δ), é a relação adimensional da corrente resistiva (I_r) para a corrente reativa (I_c) que flui através do isolamento. Por convenção, esses fatores são expressos em percentagem (CHU e LUX, 1999).

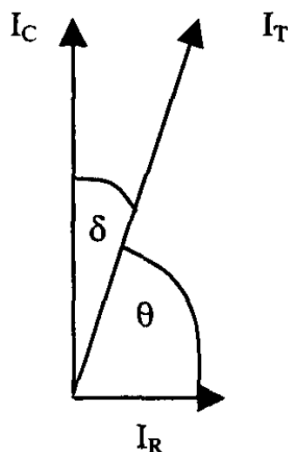


Figura 2.1-2 - Representação gráfica do fator de potência.
 Fonte: CHU (1999)

O fator de potência pode ser considerado uma medida indireta da quantidade de água e outros sólidos solúveis que contaminem o óleo, como partículas de metais, aumentando as perdas dielétricas. Em tais casos, quanto menor as perdas, em melhor estado estará o OMI.

2.1.1.4 Índice de Neutralização

A presença de compostos ácidos presentes no OMI é indesejada, pois são substâncias que possuem uma alta atividade química. Tal presença pode atacar quimicamente os materiais que são utilizados nos transformadores, principalmente os metais, causando uma piora acentuada nas características dielétricas do OMI (BEZERRA, 2009).

O índice de neutralização é a medida da quantidade de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os constituintes ácidos presentes em 1g de óleo (BEZERRA, 2009). Os ácidos que podem estar presentes no óleo mineral novo podem ser de orgânicos ou inorgânicos.

Para o óleo em uso, o índice de neutralização é uma medida indireta do grau de oxidação do óleo. O limite máximo permitido no recebimento de OMI novo é de 0,03 mg KOH/g tanto para os óleos parafínicos quanto naftênicos (ANP, 2005).

2.1.1.5 Rigidez Dielétrica

A Rigidez Dielétrica é o valor da tensão alternada aplicada (kV), na qual ocorre uma descarga entre dois eletrodos em condições predeterminadas. É a medida da capacidade do OMI de resistir ao impacto de tais descargas sem falhar e também mede indiretamente as impurezas contida no mesmo (MILASCH, 1984).

O envelhecimento do OMI não é avaliado simplesmente por este parâmetro, pois os produtos considerados oxidantes (álcoois, aldeídos e cetonas) não influenciam nos valores obtidos. Os fatores que influenciam a rigidez dielétrica no OMI são a presença de umidade e material dissolvido, além de compostos ácidos formados por reações orgânicas.

2.1.1.6 Cor

O OMI em condições ideais é amarelo pálido e límpido, sem materiais suspensos. A coloração geralmente possui um índice como se fosse um grau de refino. A medida que o óleo envelhece, sua cor fica mais escura. O índice referente a cor, estando elevado, representa contaminação, envelhecimento, deterioração e presença de decomposição por arcos elétricos (VASCONCELLOS, 2007).

2.1.1.7 Densidade

É uma propriedade determinada com a ajuda de instrumentos chamados “densímetros” e auxilia na caracterização do óleo quanto a composição da cadeia carbônica. Juntamente com os ensaios de viscosidade e índice de refração, pode determinar a qualidade do OMI para aplicações elétricas.

A densidade relativa relaciona a massa do OMI com a massa de mesmo volume de água à 4°C. Indica uma característica intrínseca do OMI. Possui um limite máximo de 860,00 Kg/m³ (OMIDO, 2014).

2.1.2 Análise dos Gases Dissolvidos

Segundo pesquisa realizada por especialistas (LUMA SENSE, 2007), a temperatura do ponto quente no interior do transformador e os gases dissolvidos no

óleo isolante, são os dois principais parâmetros a serem monitorados. Outro estudo realizado por (ALMEIDA, 2007), diz que a Análise de Gases Dissolvidos (DGA, do inglês, Dissolved Gas-in-oil Analysis), para transformadores antigos, representa o item mais importante para indicar o fim de vida do equipamento. Na Figura 2.1-3, é possível visualizar os outros itens do estudo.

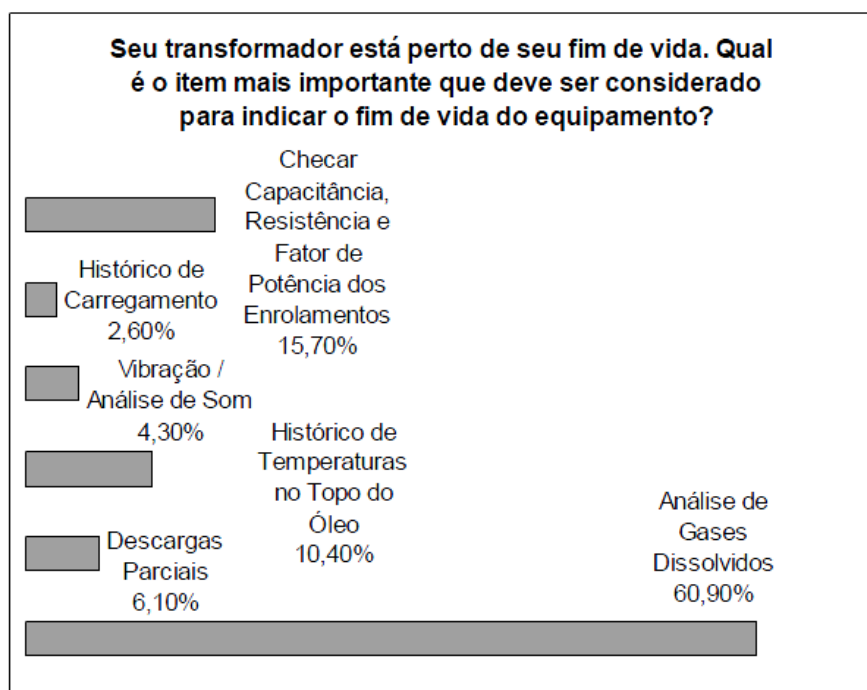


Figura 2.1-3 - Grau de importância dos parâmetros monitorados em um transformador de potência antigo.
Fonte: ALMEIDA (2007).

Tradicionalmente, DGA é a técnica que baseia-se nas concentrações dos gases dissolvidos no óleo, que são mensuradas através de uma análise cromatográfica. Uma amostra é coletada no transformador, enviada para um laboratório especializado e depois o cliente recebe um relatório com as medidas e um diagnóstico. Este processo dura em média de 5 a 9 dias, dependendo da localização do cliente e não levando em consideração o tempo de coleta. A Figura 2.1-4 ilustra esse procedimento descrito por (CARDOSO, 2005).



Figura 2.1-4 - Método tradicional DGA.
 Fonte: CARDOSO (2005)

Apesar de ser uma técnica confiável, a cromatografia gasosa feita em laboratório tem duas desvantagens, a distância entre o ponto de coleta da amostra e o laboratório, e o período de amostragem (CAVACO, 2003). Analogamente ao processo tradicional, é possível ter o DGA online. Alguns equipamentos, como Hydran (GE ENERGY, 2006), GMP (TREE TECH, 2015) e Calisto (MORGA SCHAFFER, 2016) realizam esse processo. No entanto, questões relacionadas ao custo desses equipamentos, ainda fazem com que o método tradicional de DGA seja o mais utilizado pelas empresas concessionárias de energia.

Os gases são produzidos pela degradação do óleo isolante e outros materiais isolantes, tais como papel e o papelão de isolamento do núcleo. Com o DGA, é possível associar falhas com as formações de alguns gases. De acordo com (BENEDET, 2008), estas falhas podem ser classificadas em três categorias: descargas parciais, aquecimento e arcos elétricos. Os gases gerados no transformador de potência são: metano (CH_4), etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4), acetileno (C_2H_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). Outros gases surgem devido ao processo natural de degradação do OMI, sendo que os principais são nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2).

As Figuras 2.1-5 a 2.1-8 ilustram a formação de gases combustíveis associados com as falhas. Em caso de descargas parciais, o gás que mais surge é o hidrogênio (H_2) (Figura 2.1-5). Já falhas relacionadas a sobreaquecimento, surgem três gases, o etano, etileno e o metano, sendo o etano o que surge em maior quantidade (Figura 2.1-6). Como indicador de degradação do papel isolante, temos o gás monóxido de carbono (Figura 2.1-7). E para descargas de alta potência, que

geralmente ocorre na presença de arcos elétricos, o gás característico é o acetileno (Figura 2.1-8).

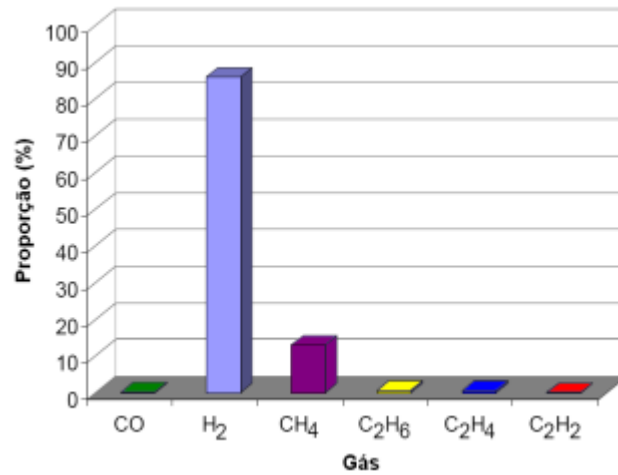


Figura 2.1-5 - Proporções de gases combustíveis dissolvidos devido às descargas parciais.

Fonte: BENEDET (2008)

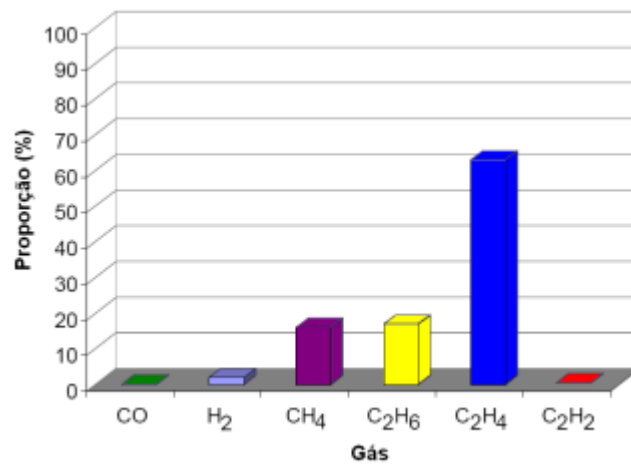


Figura 2.1-6 - Proporções de gases combustíveis dissolvidos devido ao aquecimento do óleo, temperatura acima de 260 °C.

Fonte: BENEDET (2008)

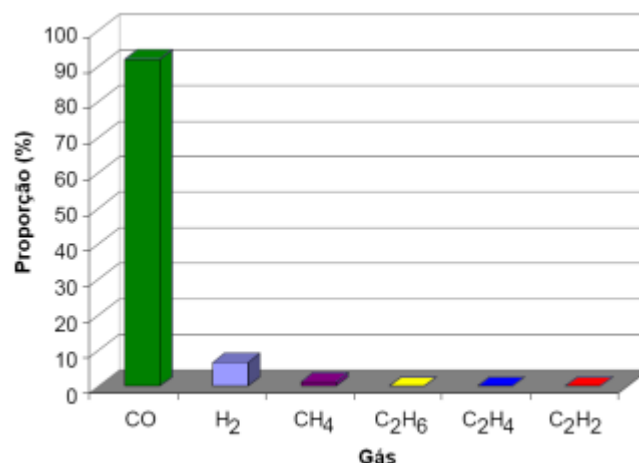


Figura 2.1-7 - Proporções de gases combustíveis dissolvidos devido ao aquecimento da celulose (papel isolante).
 Fonte: BENEDET (2008)

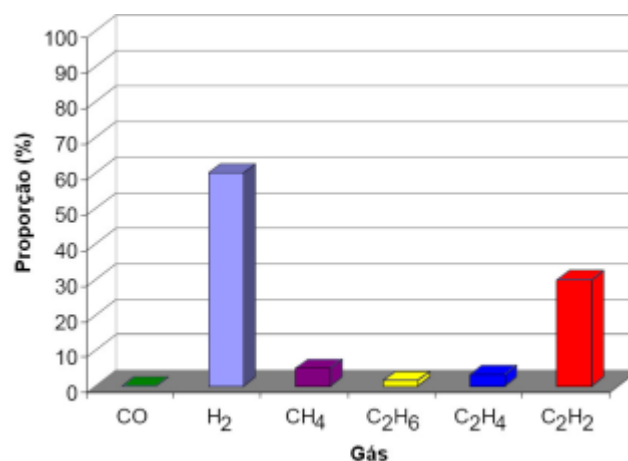


Figura 2.1-8 - Proporções típicas de gases combustíveis dissolvidos devido às descargas elétricas (arco voltaico).
 Fonte: BENEDET (2008)

2.1.2.1 Métodos de Diagnósticos DGA

A metodologia de identificação dos DGA é realizada a partir da interpretação e análise de dados de análises laboratoriais de cromatografia gasosa dos OMI. Existem diversos métodos para análise destes dados, sendo o mais utilizado no Brasil a norma técnica NBR 7274 (ABNT, 2012). Essa norma é baseada na IEC 599 (IEC, 1978).

A NBR 7274 oferece diagnóstico baseado nas razões entre os gases dissolvidos presentes no OMI. Essa técnica é uma adaptação do método de Rogers,

que em função dos valores das relações gasosas, é determinado o diagnóstico da situação de operação encontrada no transformador (ROGERS, et al., 1973). A relação gasosa é dada pela divisão do número da concentração de um gás por outro. O diagnóstico de acordo com a NBR 7274 é dado de acordo com os dados da Tabela 2.1-3, adaptado de (BENEDET, 2008).

Tabela 2.1-3 - Diagnóstico de falhas de acordo com a NBR 7274.

C_2H_2/C_2H_4	CH_4/H_2	C_2H_4/C_2H_6	Diagnóstico
< 0.1	0.1 a 1.0	< 1.0	Envelhecimento Normal
< 0.1	< 0.1	< 1.0	Descarga parcial baixa energia
0.1 a 3.0	< 0.1	< 1.0	Descarga parcial alta energia
> 0.1	0.1 a 1.0	> 1.0	Arco – descarga baixa energia
0.1 a 3.0	0.1 a 1.0	> 3.0	Arco – descarga alta energia
< 0.1	0.1 a 1.0	1.0 a 3.0	Sobreaquecimento ($t < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)
< 0.1	> 1.0	< 1.0	Sobreaquecimento ($150\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)
< 0.1	> 1.0	1.0 a 3.0	Sobreaquecimento ($300\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)
< 0.1	> 1.0	> 3.0	Sobreaquecimento ($t > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fonte: ABNT (2012)

Outro método de diagnóstico importante, que foi incorporado em novas versões da NBR 7274, é o método do gás chave. Esse método, recomendado pela IEEE C57.104, associa o gás mais significante relativo a cada falha (IEEE, 1991). Os gases-chave associados com as principais falhas são:

- aquecimento no óleo: etileno;
- aquecimento no papel: monóxido de carbono;
- descargas parciais: hidrogênio;
- arcos elétricos: acetileno.

Outros métodos tradicionais como o Doernenburg e Duval, servem de base para outros métodos utilizados em diversos laboratórios, bem como revisões da própria NBR 7274 (MORAIS, 2004).

2.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO

Espectroscopia é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria.

Espectroscopia de absorção é uma das técnicas analíticas mais importantes disponíveis atualmente para analisar amostras em diversos estados de acordo com a interação da onda eletromagnética com a matéria, que pode acontecer em nível atômico e molecular. Para efeitos didáticos, divide-se a espectroscopia de absorção para duas regiões de comprimentos de onda: no ultra-violeta e visível (UV-VIS) e no infravermelho.

2.2.1 Absorção de energia eletromagnética

A luz e outras formas de radiação eletromagnética, quando interagem com a matéria, são utilizadas para identificar estruturas moleculares e determinar, qualitativa e quantitativamente, compostos orgânicos e inorgânicos. Devido a isso, a espectroscopia de absorção visa quantificar a radiação absorvida ou gerada pelas moléculas ou pelas espécies atômicas em questão (SKOOG, et al., 2006), objetivando a detecção dessas substâncias.

As interações entre a radiação eletromagnética e a matéria podem ser estudadas utilizando-se conhecimentos da Mecânica Quântica (STUART, 2004) para analisar processos de absorção e emissão, a teoria quântica de Max Planck pode ser empregada. Desse modo, a energia de um fóton com seu comprimento de onda e com sua frequência podem ser relacionados de acordo com:

$$E_2 - E_1 = E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Onde “E2” representa o estado com mais energia (estado excitado) e “E1”, o de menos energia (estado fundamental). Essa diferença entre os estados de energia

tem de ser exatamente igual à quantidade de energia emitida ou absorvida pela espécie química na transição eletrônica; “ E ” determina a energia da radiação eletromagnética que está sendo absorvida, “ h ” se refere à constante de Planck ($6,624 \times 10^{-34}$ J.s), “ ν ” caracteriza a frequência da luz que incide na matéria expressa em *Hertz*, “ c ” corresponde à velocidade da luz no vácuo e “ λ ” representa o comprimento de onda em nm (OMIDO, 2014).

Pela equação (1) nota-se que a frequência é diretamente proporcional à energia do fóton, e o comprimento de onda, inversamente proporcional. Em outras palavras, quanto maior a frequência, maior a energia absorvida e menor o comprimento de onda.

Vale frisar que, para o estudo da matéria, todas as regiões do espectro eletromagnético podem ser utilizadas (OMIDO, 2014).

2.2.2 Lei de Lambert-Beer

Também conhecida como lei de absorção ou somente como Lei de Beer, é uma relação empírica que quantifica a absorção, reflexão, transmissão e espalhamento para a radiação em um determinado material. Essa radiação pode ser absorvida, refletida, transmitida ou espalhada, dependendo do meio que afeta sua propagação. A quantificação da energia eletromagnética também é relacionada à concentração das moléculas que absorvem a radiação e à dimensão do caminho sobre o qual a absorção se processa (SKOOG, et al., 2006).

Na absorção, uma porção da energia é transferida para a molécula. No espalhamento, há mudança na direção da radiação absorvida. Quando a molécula absorve energia, considera-se que ela se encontra no estado excitado. Se ela pode ser excitada pela absorção da luz, passa a ser denominada cromóforo (OMIDO, 2014).

Lambert e Beer chegaram a conclusões semelhantes em seus experimentos quanto à interação da luz com um meio absorvente. De acordo com Lambert (1870), “a intensidade da luz emitida decresce exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta aritmeticamente” (HOLLER, et al., 2002) e de acordo com Beer (1852), “a intensidade de um feixe de luz monocromático decresce

exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente" (SKOOG, et al., 2002).

Visto que a determinação quantitativa da radiação absorvida é necessária para a aplicação dessa lei, utilizam-se conceitos de transmitância e absorbância nos cálculos.

A lei de Lambert-Beer, para a absorbância, é representada por:

$$A = abc \quad (2)$$

onde “*a*” representa uma constante de proporcionalidade denominada absortividade, “*b*” é o caminho óptico atravessado pela radiação por intermédio do meio e “*c*” representa a concentração do material absorvente. Como a absorbância é uma grandeza adimensional, a magnitude de “*a*” estará sujeita às unidades utilizadas em “*b*” e “*c*”, pois “*b*” é dado em cm e “*c*” em g/L para soluções da espécie que absorve a radiação (HOLLER, et al., 2009). Desse modo, a absortividade é dada em L/g.cm.

Entretanto, quando a concentração é dada em mol/L e o comprimento da célula em cm, a absortividade passa a se chamar absortividade molar e é representado pelo símbolo ϵ , e a equação (2) passa ser representada por:

$$A = \epsilon bc \quad (3)$$

Onde ϵ é expresso em L/mol.cm.

Embora essa lei seja válida tanto para medidas de absorção atômica tanto para as de absorção molecular, ela apresenta algumas restrições na sua aplicabilidade. Devido a isso, algumas condições são necessárias para o emprego da Lei de Beer-Lambert (MIYAWA, et al., 2002):

- a) a radiação eletromagnética tem de ser aproximadamente monocromática;
- b) não possuir concentração elevada no composto;
- c) a solução tem de ser homogênea e não deve possuir propriedades de fluorescência;
- d) o composto em solução não deve apresentar reações fotoquímicas;

e) não deve haver reações com o composto em solução no qual há combinações instáveis com o solvente.

2.2.3 Espectroscopia de absorção atômica

A espectroscopia de absorção atômica (AAS) é uma técnica espectroanalítica quantitativa que visa determinar elementos químicos por meio da absorção da energia eletromagnética por átomos livres (presentes na fase gasosa) produzidos em um atomizador. Estes absorvem radiação de frequência específica, provocando a transição eletrônica de um ou mais elétrons. Os resultados obtidos são representados por espectros de linhas (CURTIUS, et al., 2005). A quantificação é relacionada com os princípios da Lei de Lambert-Beer.

2.2.4 Espectroscopia de absorção molecular

A espectroscopia de absorção molecular é uma técnica espectroanalítica que baseia-se na absorção da energia eletromagnética por moléculas, permitindo a identificação de compostos bioquímicos, orgânicos e inorgânicos por meio de espectros de banda. Esse método espectrométrico se dá pela quantificação da transmitância ou da absorbância de soluções previamente incluídas em células transparentes em caminho óptico de b cm (HOLLER, et al., 2009), de acordo com a lei de Lambert-Beer. Convém lembrar que, geralmente, a concentração de uma espécie absorvente está associada com a absorbância de forma linear (HOLLER, et al., 2009) também demonstrada pela lei de absorção.

As radiações utilizadas nessa técnica são: ultravioleta, visível e infravermelha.

A absorção da radiação eletromagnética por moléculas se dá pela variação da energia destas devido a uma transição eletrônica ou em virtude dos seus movimentos vibracionais e rotacionais.

2.2.5 Espectroscopia de absorção no UV-Vis

A espectroscopia no UV-Visível é uma técnica utilizada tanto para análises quantitativas quanto qualitativas e é empregada na determinação de compostos

orgânicos e inorgânicos que, por deficiência de elétrons em suas respectivas moléculas, absorvem a radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm), provocando transições eletrônicas do tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, nas quais os desníveis energéticos absorvidos nos variados tipos de transição decorrem da seguinte ordem: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* \ll \sigma \rightarrow \sigma^*$. A absorção na região visível e ultravioleta mostra dependência da disposição e na quantidade dos elétrons nos íons e moléculas absorventes (GODINHO, 2014).

Esse método espectrométrico, aplicado às moléculas, geralmente se expressa em uma ou mais bandas de absorção eletrônicas, sendo cada uma estruturada por linhas discretas e muito próximas. Cada uma dessas linhas é consequência da transição eletrônica do estado fundamental para um dos vários estados de energia vibracional e rotacional relacionadas a cada estado de energia de um elétron excitado (HOLLER, et al., 2009). Em outras palavras, quando a radiação interage com o meio absorvente, o elétron é excitado e se desloca de um estado eletrônico de menor energia para outro de maior energia.

2.2.6 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada na vibração dos átomos das moléculas e visa determinar compostos orgânicos e inorgânicos puros por meio de seus grupos funcionais característicos. Além disso, também pode ser empregada na análise de complexos metálicos que possuem ligações covalentes (SKOOG, et al., 2006). Essa vibração se relaciona com as ligações entre os átomos que, dependendo de suas respectivas massas na molécula, da eletronegatividade e de sua geometria molecular, oscilam de forma característica, contudo, com frequências diferentes (OMIDO, 2014).

Criada em 1940, essa técnica, desde então, tornou-se viável porque todas as moléculas absorvem radiação infravermelha, com exceção de moléculas homonucleares tais como O₂, N₂ e Cl₂ que, por serem apolares, não possuem momento dipolo.

Uma característica importante é que todas as moléculas, com ressalva nas quirais no estado cristalino, indicam um espectro de absorção no infravermelho que

é exclusivo para cada uma delas (SKOOG, et al., 2006), conferindo resultados incontestáveis na determinação de um analito quando este apresenta o mesmo espectro que um composto já conhecido.

A energia da radiação infravermelha promove transições rotacionais e vibracionais nas moléculas, porém não favorece as transições eletrônicas. Logo, os espectros no infravermelho são obtidos pelas transições entre os vários níveis quânticos vibracionais (SKOOG, et al., 2006).

Como mencionado anteriormente, a espectroscopia de absorção no infravermelho se dá pela oscilação dos átomos de moléculas devido as vibrações e rotações às quais são submetidas, que podem ser de diferentes tipos. Quanto aos movimentos vibracionais, eles podem ser classificados em duas categorias: de estiramento e de deformação.

As vibrações de estiramento consistem no aumento (alongamento) ou na diminuição da distância entre os átomos de uma molécula devido ao movimento rítmico dos mesmos. (WEBSTER, 1997). Essas distâncias interatômicas podem ser simétricas ou assimétricas em relação aos átomos ou grupos de átomos da molécula.

Vale salientar que é possível fazer uma analogia entre a vibração de estiramento de uma molécula diatômica e um sistema constituído de duas massas conectadas por uma mola, um oscilador harmônico, conforme ilustrado na Figura 2.2-1. Desse modo, se considerarmos o deslocamento de uma das massas a uma distância “ x ” do seu ponto de equilíbrio, promovida pela ação de uma força ao longo do eixo da mola, essa situação é semelhante ao alongamento interatômico que ocorre nesse tipo de vibração.

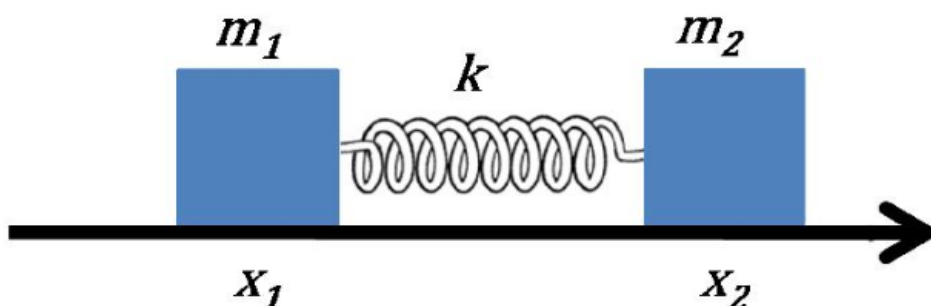


Figura 2.2-1 – Modelo de oscilador harmônico: sistema constituído de duas massas conectadas por uma mola.

Fonte: OMIDO (2014)

As vibrações de deformação são determinadas por uma mudança no ângulo entre duas ligações em relação a um átomo comum ou pelo movimento de grupos de átomos em relação à molécula (WEBSTER, 1997) e podem ser divididas em quatro subtipos: deformação simétrica no plano (*scissoring*, em inglês), deformação assimétrica no plano (*rocking*, em inglês), deformação simétrica fora do plano (*wagging*, em inglês) e deformação assimétrica fora do plano (*twisting*, em inglês). Todos os modos de deformação vibracionais de uma molécula podem ser visualizados no desenho da Figura 2.2-2.

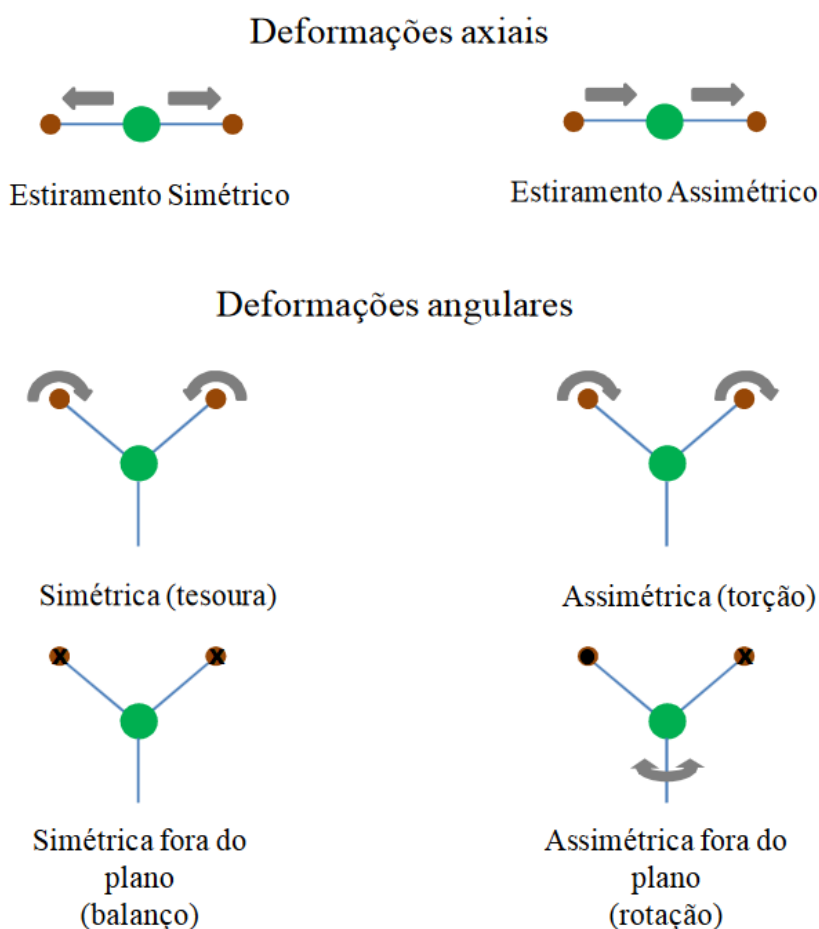


Figura 2.2-2 - Tipos de vibração de uma molécula.
Fonte: OMIDO (2014)

A absorção de radiação IR por uma molécula se dá pela variação no momento de dipolo ao longo do seu movimento vibracional e rotacional, promovendo a interação do campo elétrico alternado da radiação com a molécula, provocando alterações na amplitude de um de seus movimentos (HOLLER, et al.,2009).

As análises utilizando espectroscopia infravermelha podem ser qualitativas ou quantitativas e, para o emprego dessa técnica, são disponíveis três instrumentos: espectrômetros dispersivos (também chamados de espectrofotômetros), espectros com transformada de Fourier (FTIR) (do inglês, Fourier Transform InfraRed) e fotômetros não-dispersivos (também chamados de fotômetros de filtro). O primeiro têm aplicabilidade na análise qualitativa, quanto aos dois últimos, são empregados em estudos quantitativos.

Os estudos nessa região do espectro podem ser divididos em três grupos, classificados de acordo com a proximidade do visível e com a faixa de radiação aplicada: o infravermelho próximo (NIR, do inglês, Near Infrared), o infravermelho médio (MIR, do inglês, Middle Infrared) e o infravermelho distante (FIR, do inglês, Far Infrared). A Tabela 2.2-1 mostra os valores de cada região em comprimento de onda, número de onda e frequência.

Tabela 2.2-1 - Regiões e limites do infravermelho

Região	Comprimento de onda (λ), nm	Número de onda, cm^{-1}	Frequência, Hz
Próximo (NIR)	780 a 2500	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	2500 a 5000	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FIR)	5000 a 10000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: GODINHO (2014)

2.3 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A fluorescência, assim como a fosforescência, é um caso particular de fotoluminescência, que é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após ter sido submetido a uma excitação luminosa. A fluorescência difere da fosforescência pois as transições eletrônicas responsáveis não envolve uma mudança de spin eletrônico (HOLLER, et al., 2009). Assim, o tempo necessário para ocorrer a absorção e emissão é da ordem de 10^{-12} a 10^{-9} segundos. Se esse tempo for maior do que 10^{-8} segundos então a transição é dita proibida (VOGEL et al., 2002). Por outro lado, a mudança de spin eletrônico acompanhada a emissão de

fosforescência e o tempo de vida dos estados excitados é mais longo, na ordem de segundos ou minutos.

A Figura 2.3.1 exemplifica o processo de absorção e emissão de ondas eletromagnéticas. A Figura 2.3-2 ilustra o resultado de espectros de fluorescência de várias amostras de óleo mineral isolante com LED de excitação de 375nm.

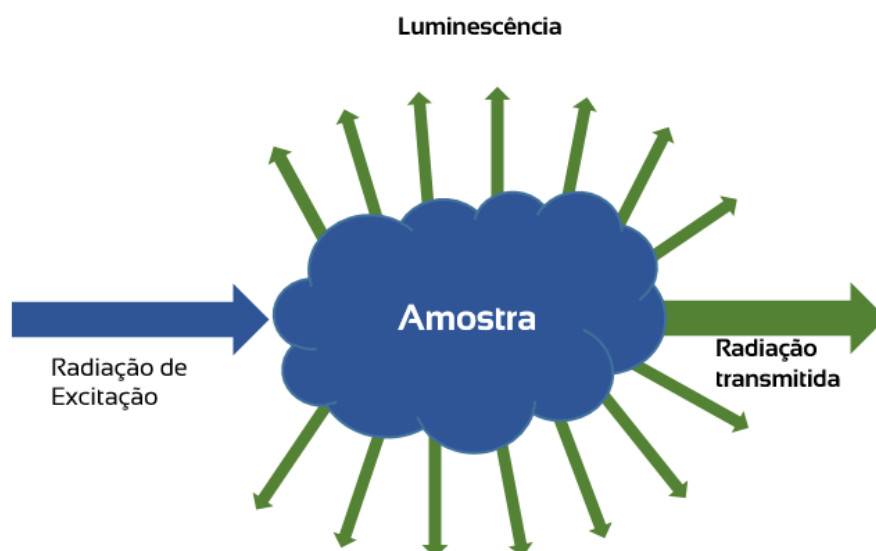


Figura 2.3-1 - Exemplo de fotoluminescência. Radiação transmitida após absorção da radiação de excitação.

Fonte: Do próprio autor.

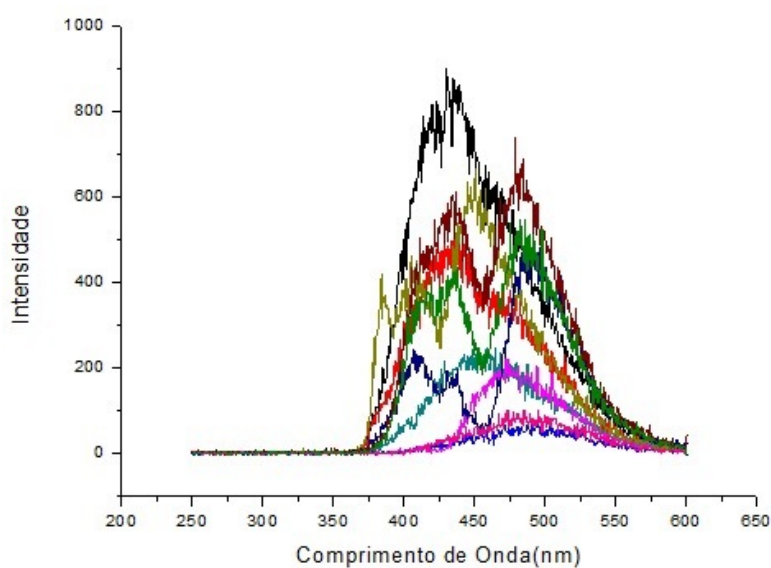


Figura 2.3-2 - Espectros de fluorescência com led de excitação de 375nm.

Fonte: Do próprio autor.

Após a radiação incidir em uma amostra, as moléculas ou átomos são excitados por absorção de radiação eletromagnética (fótons). No estado excitado, as moléculas retornam ao estado fundamental ou outros estados de menor energia. Nesse processo de decaimento de nível energético, as moléculas ou átomos emitem luz. A fluorescência pode ser definida como emissão de parte da energia absorvida sob forma de luz. A luz emitida tem comprimento de onda maior do que a luz absorvida (lei de Stokes) (SILVA, 2012).

O fenômeno de fluorescência pode ser melhor visualizado e compreendido pelo diagrama de Jablonski, ilustrado na Figura 2.3-3. O diagrama relaciona as transições que ocorrem entre os níveis básicos de energia e os níveis excitados, bem como as reemissões de energia radiante (ATVARS & MARTINELLI, 2002).

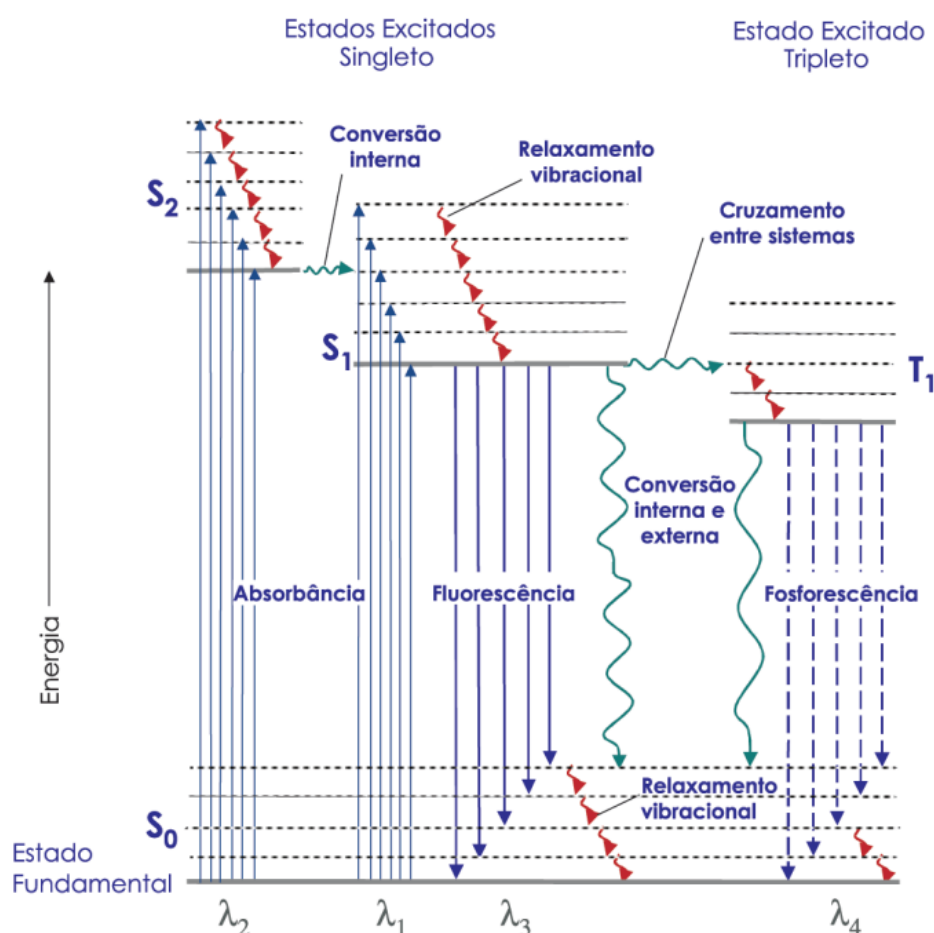


Figura 2.3-3 - Diagrama de Jablonski ilustra os processos físicos que podem ocorrer após a molécula absorver um fóton.

Fonte: SOTOMAYOR (2008)

Conforme Figura 2.3-3, a partir da absorção de radiação, a molécula é promovida para um estado excitado singlete S2. Após, a molécula decai por relaxamento, através dos níveis vibracionais dos estados eletrônicos, até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singlete de menor energia S1. Este processo de relaxamento recebe o nome de conversão interna (EISBERG, 1988).

A partir do estado excitado singlete S1, se a diferença energética entre o estado excitado e o estado fundamental for relativamente grande, a desativação para o estado fundamental se dá com a emissão de radiação na forma de fluorescência (VALEUR, 2002).

Entretanto, nem todas as moléculas que absorvem luz eletromagnética são capazes de reemitir-la. São poucas as moléculas que fluorescem, porque a fluorescência requer características estruturais que diminuam a velocidade da relaxação não-radioativas e que aumentem a velocidade da relaxação por fluorescência. Muitas moléculas sofrem relaxação não-radiativa a uma velocidade significativamente maior que a velocidade de relaxação radiativa, nestes casos, a fluorescência não ocorre (SKOOG, et al., 2006).

A luz emitida ou absorvida, via de regra, pode ser registrada como espectros, em que se relaciona a intensidade da luz emitida ou da absorção de luz, com o respectivo comprimento de onda. Estes espectros podem ser analisados isoladamente ou em conjunto com outras técnicas de análise e fornecer informações importantes quanto a morfologia e substâncias presentes no sistema (DIAS, 2014).

A intensidade de fluorescência pode sofrer variação em relação ao valor esperado. A fluorescência pode ser afetada por alguns fatores, tais como pH da solução, pela concentração dos reagentes adicionados, e pela temperatura (HARRIS, 2005).

Ao analisar a fluorescência de uma amostra, deve-se tomar precaução contra a possibilidade da radiação detectada não ser totalmente originada pela fluorescência da substância analisada. Sabe-se que uma radiação eletromagnética incidente pode não ser apenas absorvida ou transmitida pela amostra, mas essa radiação também pode ser espalhada em várias direções. Esse espalhamento pode ter origem na presença de partículas em suspensão coloidal – espalhamento de Tyndall, ou pode ocorrer a partir das próprias moléculas da substância analisada –

espalhamento Rayleigh (OMIDO, 2014). Quando o comprimento de onda da emissão é próximo do comprimento de onda da excitação da amostra a ser medida, o experimento pode ser afetado pelo espalhamento Rayleigh-Tyndall (WILLIAMS, 1981).

2.4 ANÁLISE MULTIVARIADA APLICADA A ESPECTROSCOPIA

A Análise Multivariada é um conjunto de técnicas estatísticas que focaliza e destaca a estrutura relacional entre vários fenômenos de forma simultânea (LACERDA, 2009). Além disso, também podemos caracterizá-la como sendo uma análise simultânea de múltiplas variáveis em cada conjunto de dados sob investigação, com finalidade em obter alguma relação de calibração, classificação, planejamento e otimização dos dados estudados. Alguns exemplos de técnicas quimiométricas são: Análise de Componentes Principais (PCA, do inglês, *Principal Components Analysis*), Regressão por Quadrados Mínimos Parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Squares regression*), Regressão das Componentes Principais (PCR, do inglês, *Principal Components Regression*), entre outras (SILVA, 2012).

Serão explanadas as técnicas que foram utilizadas para a realização desse trabalho, a saber: Análise dos Componentes Principais e Regressão por Quadrados Mínimos Parciais.

2.4.1 Análise dos Componentes Principais

A Análise dos Componentes Principais é um método matemático utilizado em diversas áreas, incluindo, mas não se limitando à estatística (JOLLIFFE, 2002), genética (RAYCHAUDHURI et al., 2000), neurociência (PEYRACHE et al., 2010), reconhecimento facial (TURK & PENTLAND, 1991) e engenharia mecânica (FENNY & KAPPAGANTU, 1998). Seu principal objetivo é reduzir o espaço dimensional para melhorar a compreensão dos conjuntos de dados obtidos, por meio da projeção dos dados coletados, em um novo sistema de eixos chamados de componentes principais. Também podemos definir o PCA como sendo uma manipulação

matemática de matriz de dados com o objetivo de reduzir a dimensionalidade original, e está fundamentada na correlação de variáveis (WOLD, et al., 1987).

Matematicamente, o PCA cria um novo espaço vetorial, composto por vetores bases, que são chamados de componentes principais. Os vetores são ortogonais entre si e ordenados em termos de quantidade de variância explicada pelos dados, sem que o primeiro vetor encontra-se na direção de maior variância (STRANG, 1976).

O objetivo de reduzir o espaço multidimensional é para facilitar a interpretação e visualização dos dados. Isso é feito por meio da projeção de amostras nos vetores componentes principais. A Figura 2.4-1 é um exemplo de PCA aplicado em um conjunto de dados, demonstrando as duas primeiras componentes principais obtidas pelo método. A Figura 2.4-1 ilustra um conjunto de dados dispostos em duas dimensões (a) e três dimensões (b), contudo, a técnica PCA pode ser aplicado para um espaço vetorial N dimensional.

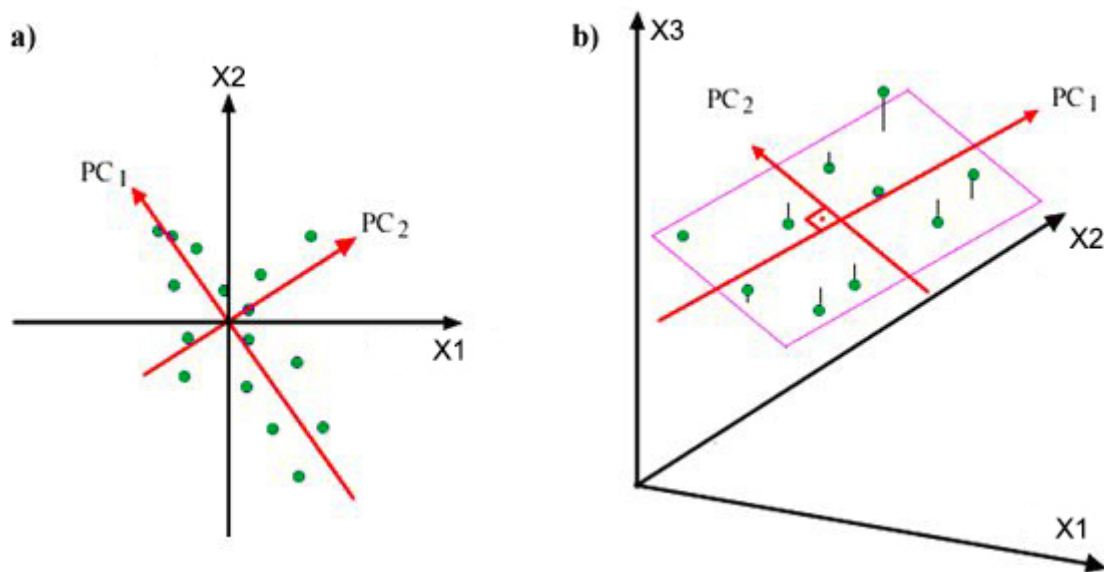


Figura 2.4-1 - Exemplo da técnica PCA aplicada a um conjunto de dados. A) para um conjunto de dados bidimensional B) conjunto de dados tridimensional.

Fonte: Do próprio autor.

Há uma sequência a ser seguida para calcular as componentes principais no método PCA:

- obter as amostras ou dados de dimensão N;
- calcular o valor médio desses dados;
- subtrair a média de todos os dados;
- calcular a matriz de covariância usando todas as subtrações;
- calcular os autovalores e autovetores da matriz de covariância.

De forma geral, as informações geradas pelo PCA são formadas de acordo com a Figura 2.4-2.

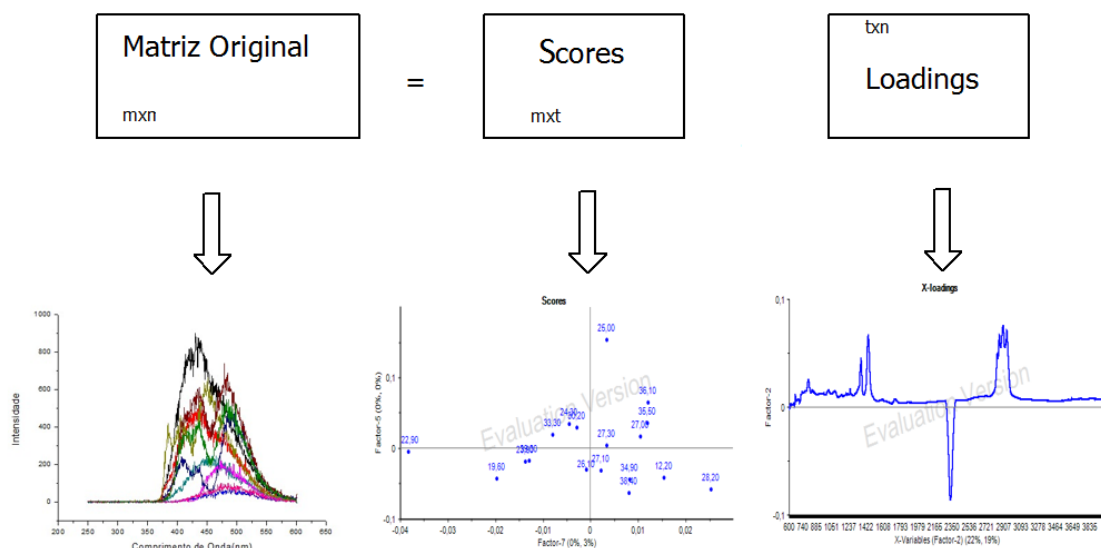


Figura 2.4-2 - Exemplo de decomposição de uma matriz pelo método do PCA.
Fonte: Do próprio autor.

Sendo que a Matriz de Escores representam a projeção das amostras no novo sistema de coordenadas, e a Matriz dos *Loadings* representa a relevância das variáveis originais de cada Componente Principal, sendo assim, podendo identificar quais variáveis que mais influenciam para a descrição de cada conjunto de dados obtidos.

2.4.2 Regressão por Quadrados Mínimos Parciais

A Regressão por Quadrados Mínimos Parciais é um modelo matemático de regressão de dados que tem por objetivo extrair informações relevantes de um conjunto de dados espectrais para correlacioná-las com uma ou mais variáveis de

interesse. Esse método reduz o espaço multivariado por meio da criação de um novo conjunto de variáveis chamadas latentes, podendo ser decompostas em escores e loadings. Assim, é construído um modelo de calibração, com fins de minimizar as diferenças entre os valores previstos e os valores experimentais, proporcionando um menor erro possível de previsão. A principal finalidade do PLS é encontrar combinações lineares relevantes a partir dos valores dos espectros originais, e então, usá-las na equação da regressão. Assim, toda a informação irrelevante será descartada, resolvendo o problema da colinearidade, tornando a equação da regressão mais objetiva (PARREIRA, 2003).

Nesse método, as variáveis de interesse, que no caso em estudo desta dissertação são os valores de concentração e índices físico-químicos do óleo mineral isolante, são denominadas de variáveis dependentes. Para construirmos um modelo matemático, é necessário obtermos informações que possuam relação com a concentração de cada gás (por exemplo), sendo a resposta da amostra, obtida pelo espectrofotômetro e pelo sensor construído, em relação a fluorescência.

2.4.3 Análise Multivariada aplicada a espectroscopia

A execução dos métodos PCA e PLS sobre os dados adquiridos por meio do espectrofotômetro e espectrofluorímetro foram feitas utilizando o software Unscramble 10.3, onde sua principal contribuição é nos fornecer o comprimento de onda ótimo que consiga separar as amostras, fornecendo também os valores de calibração, validação e escores de cada componente principal gerada pelo método.

Por ser uma técnica simples, de análise rápida e apresentar a principal vantagem de não precisar de solventes fluorescentes na preparação das medições das amostras, a técnica de espectrofluorimetria vem se destacando e sendo bastante utilizada em trabalhos que envolvam sensoriamento e análise de fluidos de fluorescentes naturais (SILVA, 2012). No entanto, quando as amostras são compostas de um ambiente de alta complexidade, as análises podem ser limitadas, caso seja realizada em um único comprimento de onda de excitação, emissão ou absorção. Para compensar essa limitação, a análise das misturas pode ser realizada pela associação da quimiometria com as técnicas de Espectroscopia de Fluorescência, onde se obtém simultaneamente a excitação e a emissão, mantendo

uma diferença de comprimento de onda fixo, eliminando a necessidade de realizar a separação dos constituintes de cada amostra (DIVYA & MISHRA, 2007).

Neste trabalho, para estimar a quantidade de gases dissolvidos no óleo mineral isolante, foram propostos alguns métodos que utilizassem a espectrofluorimetria associada a análise multivariada. O ambiente químico de uma amostra de óleo é bastante complexo, e muitas variáveis influenciam no resultado. Utilizando métodos de análise multivariada (PCA e PLS), foi feita a identificação dos comprimentos de onda, tanto de emissão como de excitação, que cada gás respondia de forma otimizada, além de apresentar alto índice de correlação nessas condições descritas por esse método.

CAPÍTULO 3

Neste capítulo, serão apresentados a metodologia para realização dos experimentos, bem como os resultados alcançados. Inicialmente serão descritos a metodologia de determinação dos parâmetros físico-químicos. Durante os resultados, são discutidos os fatores que mais influenciam a correlação com os parâmetros e a espectroscopia de absorção. Além disso, será descrito a metodologia para determinação dos gases dissolvidos no óleo. Também será descrito a instrumentação do sensor óptico para detecção dos gases etileno e etano.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Óleos minerais isolantes são formados basicamente por hidrocarbonetos parafínicos (alcanos) ou naftênicos (cicloalcanos). Como nosso objetivo é o desenvolvimento de sensores que habilitam a quantização da análise da degradação do óleo mineral isolante e considerando que óleos de transformadores são suscetíveis à oxidação, a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho escolhida permite a identificação de compostos que se formam durante a degradação do óleo mineral isolante, tais como ácidos orgânicos (RCOOH), aldeídos (RCOH), ésteres (RCOOR'), cetonas (RCOR'), álcoois (ROH) e peróxidos orgânicos (ROOR') (DEEPA et al., 2006).

Além disso, quando os compostos naftênicos são degradados, resultam em um acréscimo de ligações C=C devido à aromatização (DEEPA et al., 2006). Durante a degradação térmica, a desidrogenação dos compostos parafínicos (alcanos) formam compostos naftênicos (cicloalcanos) (OMIDO, 2014). A desidrogenação desses últimos compostos formam compostos com ligações duplas conjugadas e compostos aromáticos (DEEPA et al., 2006).

Na Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR), a região de 12500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} é utilizada para determinar a tensão interfacial e a densidade relativa dos óleos isolantes (PONTES, 2011). Em nossos estudos de radiação foram utilizados no Infravermelho Médio na região de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} .

3.1.1 Materiais e Métodos

A metodologia da análise dos parâmetros físico-químicos deste trabalho consistiu em utilizar a técnica da Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) usando o software Unscrambler X 10.3 (Camo). A partir de Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier, os espectros das amostras de óleo isolante foram as variáveis independentes e os valores de tensão interfacial foram variáveis dependentes. Para obtenção dos espectros de tensão interfacial, fator de perda dielétrica e teor de água, foi utilizado espectroscopia no FTIR (espectrômetro PerkinElmer, Spectrum 100) na faixa entre 600 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} . Depois da construção dos modelos no PLS, previsões da tensão interfacial, do fator de perda dielétrica e do teor de água podem ser feitas em amostras desconhecidas utilizando espectros no FTIR.

Foram utilizadas 18 amostras de óleo mineral isolante de transformadores de potência em operação. As amostras foram adquiridas da empresa Lorencini, que possui laboratório especializado em realizar cromatografia gasosa e ensaios físico-químicos de óleo mineral isolante. Os valores, para cada parâmetro que serviram como valores de referência, podem ser visualizados na Tabela 3.1-1.

Tabela 3.1-1 - Amostras utilizadas e os valores de cada parâmetro fornecidos pela empresa Lorencini.

Amostra	Tensão interfacial	Teor de água	Fator de perda dielétrica
1	26,10	12,00	00,93
2	33,30	08,60	00,34
3	23,90	14,90	01,20
4	34,90	06,10	00,13
5	36,10	15,60	00,56
6	22,90	17,60	02,70

7	27,30	14,70	01,90
8	24,30	17,90	01,20
9	39,30	15,50	00,68
10	12,20	56,80	12,00
11	25,00	14,60	01,20
12	38,40	08,80	00,45
13	35,50	09,50	00,96
14	27,00	24,20	01,80
15	28,20	10,00	00,56
16	19,60	46,50	06,70
17	30,20	09,10	00,49
18	27,10	11,50	02,40

Fonte: Do próprio autor.

Na Figura 3.1-1 são apresentados os espectros transmitância para as 18 amostras de óleo mineral isolante.

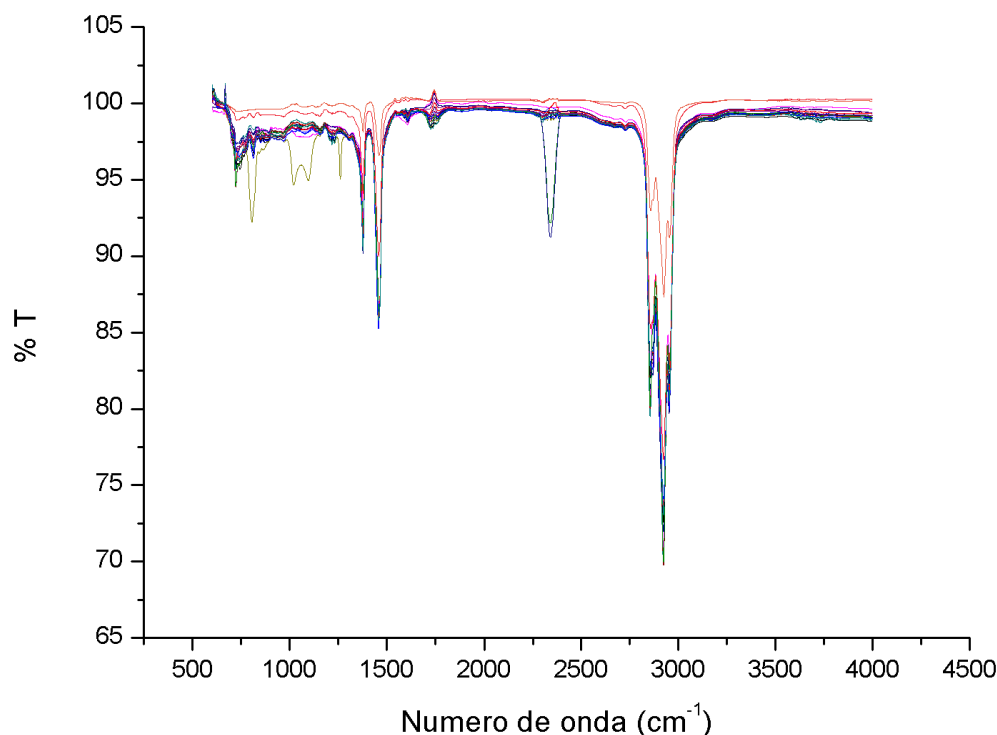


Figura 3.1-1 - Espectros de transmitância das amostras de óleo mineral isolante.

Fonte: Do próprio autor.

3.1.2 Tensão Interfacial

A partir da análise multivariada no PLS para tensão interfacial, na região de $1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$, foi obtido correlação com r-quadrado de 0,9329 para o fator 7 (Figura 3.1-2). Ainda no gráfico da Figura 3.1-2, a curva de validação (vermelha) aproxima-se da curva de calibração (azul). Portanto, o grau de deterioração dos óleos minerais podem ser identificados pelo incremento na quantidade de compostos carbonílicos com um consequente aumento na absorção do espectro no infravermelho. A região de $1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$ é característico do grupo funcional carbonila, o que permite demonstrar a formação de compostos carbonílicos gerados na oxidação do óleo isolante. Esses compostos podem ser ácidos orgânicos (RCOOH), aldeídos (RCOH), ésteres (RCOOR') e cetonas (RCOR'), que afetam as propriedades do óleo. O óleo oxidado é caracterizado por baixos valores de tensão interfacial.

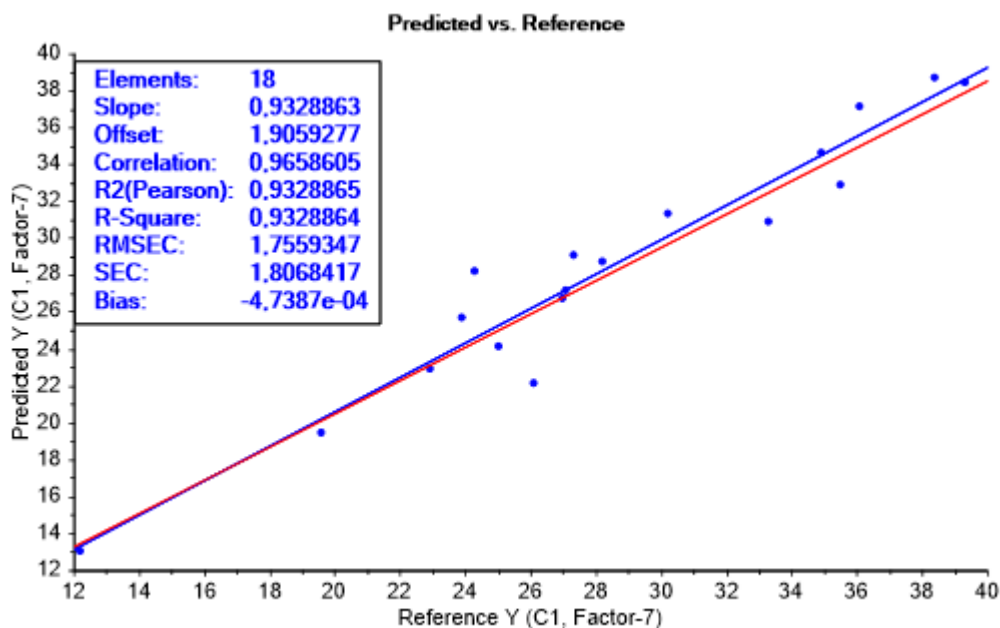


Figura 3.1-2 - Calibração multivariada (PLS) usando o espectro no FTIR na região de 1700-1760 cm^{-1} como variáveis independentes e os valores de tensão interfacial como dependentes variáveis.

Fonte: Do próprio autor.

3.1.3 Teor de Água

A análise multivariada no PLS na faixa 1588 - 1828 cm^{-1} mostrou correlação com r-quadrado de 0,8599 para o teor de água (Figura 3.1-3). Esse resultado se deve ao fato de a faixa incluir a vibração tesoura (*scissoring*) da molécula de água (1596 cm^{-1}) e o estiramento da ligação C=O (1760-1665 cm^{-1}) (BYKOV, 2008). A presença de água no óleo acelera o processo de degradação e consequentemente a formação de compostos carbonílicos gerados na oxidação do óleo mineral. Além disso, quando os compostos naftênicos são degradados, resultam no incremento de ligações C=C devido à aromatização. A vibração de estiramento da ligação C=C de alcenos geralmente dá origem a uma faixa moderada na região de 1680 - 1640 cm^{-1} e a vibração de estiramento da ligação C=C no anel aromático dá origem a bandas nas regiões de 1600 - 1585 cm^{-1} (COLTHUP et al., 1975).

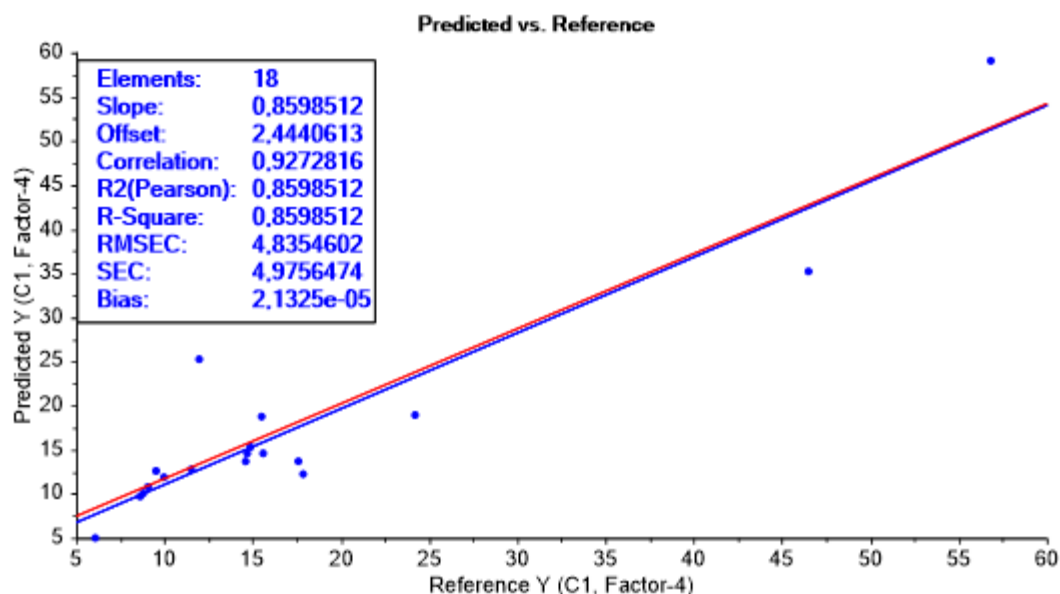


Figura 3.1-3 - Calibração multivariada (PLS) usando espectro FTIR na região de 1588-1828 cm^{-1} como variáveis independentes e os valores de teor de água como variáveis dependentes.

Fonte: Do próprio autor.

3.1.4 Fator de Potência

A análise multivariada no PLS na faixa de 1720 - 1750 cm^{-1} mostrou correlação com r-quadrado (0,9545) para o fator de potência (Figura 3.1-4). Esse resultado se deve a presença de ácidos carboxílicos, aldeídos alifáticos saturados e ésteres gerados na oxidação do óleo isolante. Todos os compostos carbonílicos absorvem na região entre 1760 - 1665 cm^{-1} devido à vibração de estiramento da ligação C=O como uma intensa banda. A carbonila de ácidos carboxílicos aparece entre 1760-1690 cm^{-1} , C=O de ésteres alifáticos aparece entre 1750-1735 cm^{-1} enquanto C=O de aldeídos alifáticos saturados aparece de 1740-1720 cm^{-1} (SINGH et al., 1990).

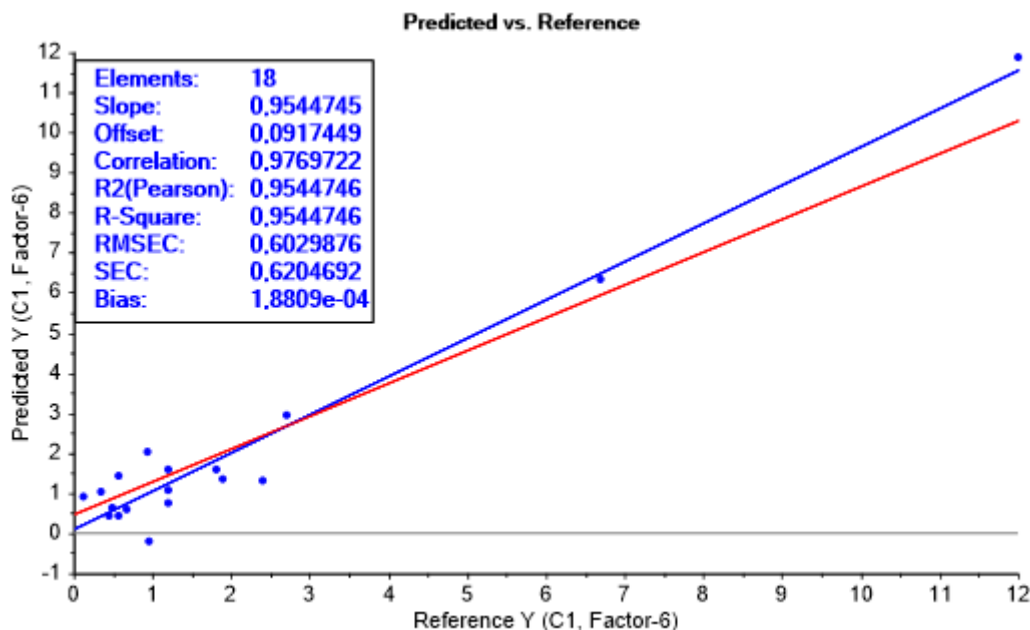


Figura 3.1-4 - Gráfico para a calibração multivariada (PLS) usando espectro FTIR na região de 1720-1750 cm^{-1} como variáveis independentes e valores do fator de perda dielétrica como variáveis dependentes.
 Fonte: Do próprio autor.

Os coeficientes de correlação e valores de r-quadrado estando perto de 1 indica que todos os modelos previram precisamente os valores dos parâmetros de tensão interfacial, teor de água e fator de perda dielétrica nas amostras no óleo mineral, revelando essa técnica potencial um instrumento de baixo custo para analisar a qualidade do óleo mineral em transformadores de potência.

3.2 GASES DISSOLVIDOS NO ÓLEO

Durante a operação de um transformador de potência é normal que ele opere em sobrecarga durante alguns períodos. Isso ocasiona sobreaquecimento e faz com que o óleo submetido a ação do calor se decomponha gerando vários gases (MORAIS, 2004).

Como apresentado na Figura 2.1-5, os principais gases que indicam que o transformador está operando em condições de sobreaquecimento são: Etileno, Etano e Metano. Conforme o método do gás chave, o Etileno é o principal gás que indica sobreaquecimento no transformador.

Estudos relatam que de acordo com a mudança de temperatura das amostras de óleo mineral isolante, a emissão de fluorescência diminuía em sua função, o que indica que podem existir processos de degradação envolvendo os grupos fluoróforos no OMI (VIÑAS et al., 1992; VIÑAS et al., 1994). Visando desenvolver uma metodologia e um sensor óptico para mensurar os gases que indicam sobreaquecimento, foi realizado um estudo com o espectro de fluorescência de amostras de óleo mineral isolantes de transformadores que estavam em operação. Para ter valores de referência, a cromatografia gasosa foi utilizada e correlacionada com os espectros de fluorescência através da análise multivariada.

3.2.1 Materiais e Métodos

Para construção do modelo, foram adquiridas amostras de óleo mineral isolante fornecidas pela empresa Lorencini, especializada em realizar ensaios de cromatografia gasosa em amostras de óleo mineral isolante. Junto com as amostras, a empresa enviou os laudos técnicos informando os valores de concentrações de cada amostra. As amostras foram mantidas em ambiente refrigerado e ficaram vedadas.

Para obtenção dos espectros de fluorescência, utilizou-se o espectrofluorímetro Perkin Elmer – LS55 e cubetas de quartzo de caminho óptico de 10 mm. Os espectros de emissão fluorescente das amostras foram obtidos detectando a emissão de 250 a 600,5 nm, em intervalos de 0,5 nm enquanto a amostra sofria excitação em comprimentos de onda fixos de 225 a 500 nm, com incremento de 25 nm, totalizando 12 comprimentos de onda de excitação. Acima de 600,5 nm não foram identificados comprimentos de onda de emissão. A Figura 3.2-1 ilustra o espectro de fluorescência de algumas amostras do óleo mineral isolante.

A metodologia da análise dos gases dissolvidos deste trabalho consistiu na construção de um modelo matemático correlacionando os espectros de fluorescência das amostras com as concentrações dos gases determinadas por um método de referência, neste caso por cromatografia. Após análise multivariada utilizando o PCA, foi construído um modelo matemático de regressão utilizando o PLS, onde foi correlacionado regiões do comprimento de onda mais correlatas com a concentração em estudo. Para executar algoritmos de PCA e PLS, foi utilizado o

software Unscrambler X 10.3 (Camo). Após validação da metodologia, foi construído um protótipo de bancada para validação dos resultados apontados pelo Unscrambler. Detalhes sobre a construção do protótipo serão discutidos na seção 3.2.2, enquanto as seções 3.2.3 e 3.2.4 descrevem os resultados obtidos para o sensor de etileno e etano.

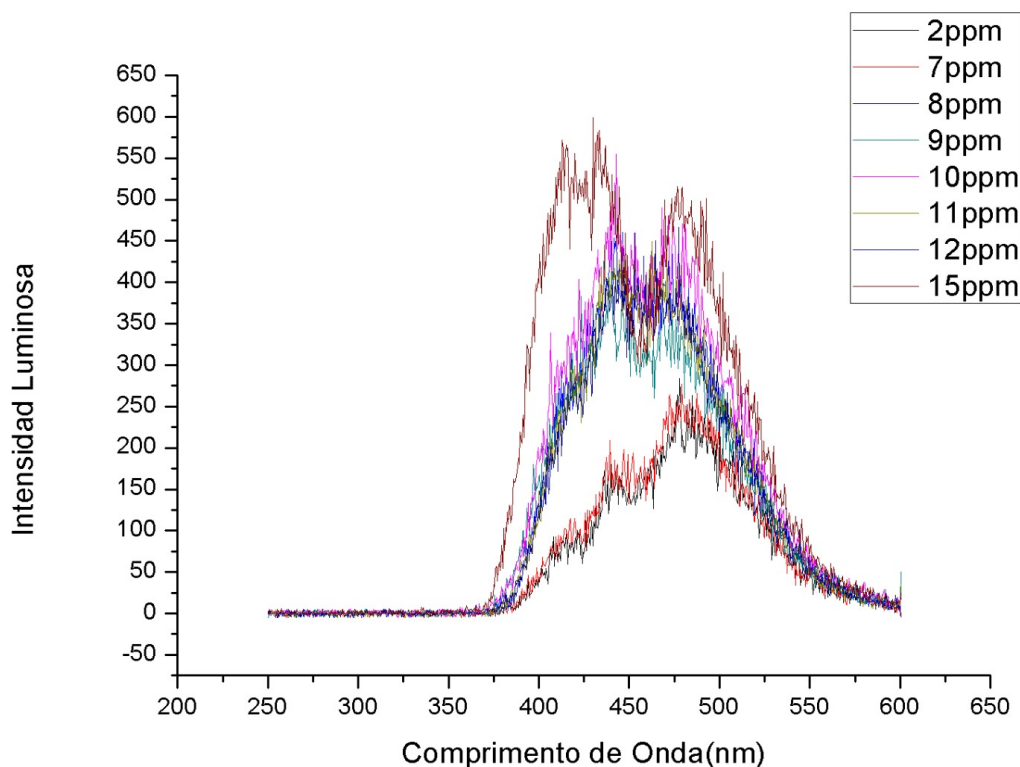


Figura 3.2-1 - Espectro de fluorescência de algumas amostras de óleo mineral isolante com gases dissolvidos.

Fonte: Do próprio autor.

3.2.2 Gás Etano

O loading da PCA ajuda a determinar as condições ótimas para determinar a concentração de etano, correlacionando com o espectro de fluorescência. O comprimento de onda de excitação cujo resultados do PCA e PLS apontaram maior correlação foi o 375 nm. A PCA feita com as amostras de óleo mineral isolante mostrou que os dois primeiros componentes principais (scores), PC1 e PC2,

explicam 96% da variância dos dados. A Figura 3.2-2 apresenta a PC1 em função da PC2.

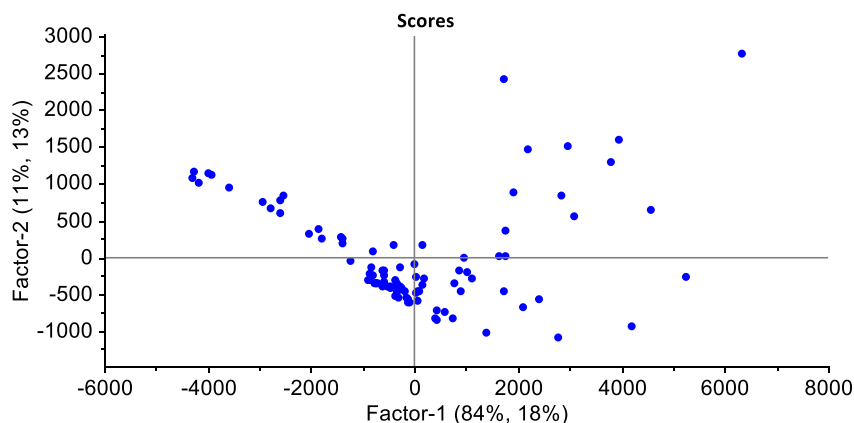


Figura 3.2-2 - Análise de componentes principais, PC1 em relação da PC2 para concentrações de Etano (C_2H_6).
Fonte: Do próprio autor.

Através do gráfico de loadings é possível identificar os comprimentos de ondas de emissão que melhor se correlacionam com as concentrações dos gases. O loading do PC1 está representado na Figura 3.2-3.

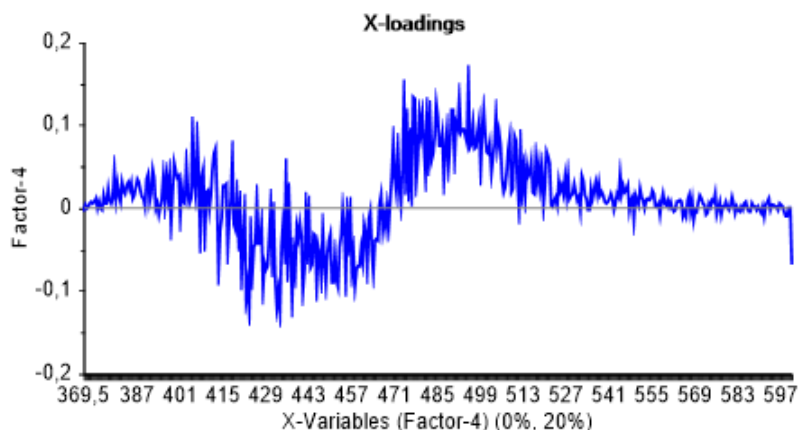


Figura 3.2-3 - Loadings da PC1 das matrizes de fluorescência dos óleos mineral isolante.
Fonte: Do próprio autor.

O modelo PLS, realiza a calibração multivariada, onde os valores preditos são em função dos valores de referência. Os espectros de fluorescência são as variáveis independentes e as concentrações de etano como variáveis dependentes.

Em outras palavras, o método PLS realiza uma regressão linear com base na região de comprimento de onda apontada pelo loading (375 – 600 nm), assim, ele prediz os valores de intensidade da fluorescência com os valores que são referência (concentração em ppm). A Figura 3.2-4 ilustra a calibração com base na PC1.

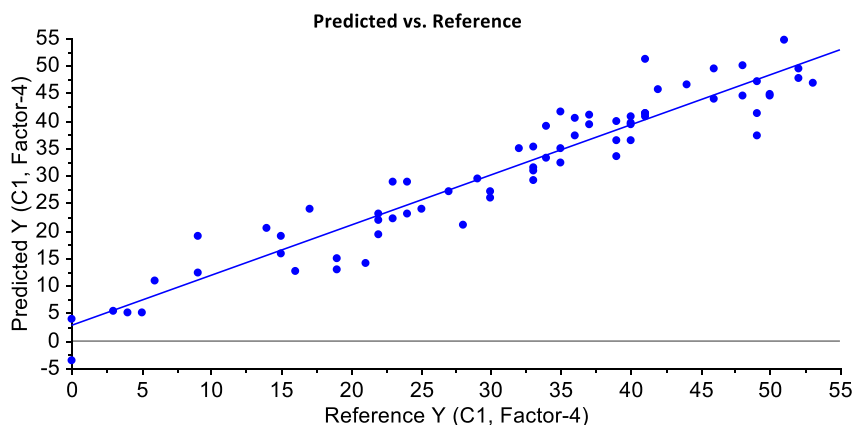


Figura 3.2-4 - Gráfico para a calibração multivariada (PLS) usando espectro de fluorescência na região de 375-600 nm como variáveis independentes e valores da concentração do etano como variáveis dependentes.

Fonte: Do próprio autor.

A análise multivariada no PLS na faixa de 375 – 600 nm mostrou boa correlação (0,9542) e r-quadrado (0,9106), ressaltando que o modelo apresentado apresenta boa correlação com o espectro de fluorescência. Apesar da fluorescência ser sempre maior que a excitação, que foi em 375 nm, o LED utilizado tem largura de banda de 10 nm, começando a excitação em 370 nm. Em termos nominais, nos referimos ao LED pelo seu comprimento de onda central.

3.2.3 Gás Etileno

Assim como o etano, o melhor comprimento de onda de excitação para o etano foi o 375 nm. Isso já era esperado, uma vez que ambos são originados devido a sobreaquecimento do transformador de potência, e os compostos fluoróforos que são gerados emitem fluorescência na mesma região. A PCA feita com as amostras de óleo mineral isolante mostrou que os dois primeiros componentes principais

(scores), PC1 e PC2, explicam 96% da variância dos dados. A Figura 3.2-5 apresenta a PC1 em função da PC2.

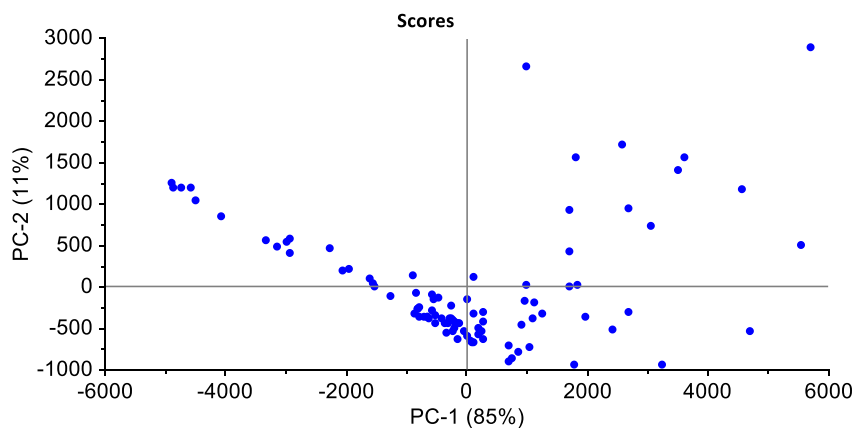


Figura 3.2-5 - Análise de componentes principais, PC1 em relação da PC2 para concentrações de etileno (C₂H₆).
Fonte: Do próprio autor.

Através do gráfico de loadings é possível identificar os comprimentos de ondas de emissão que melhor se correlacionam com as concentrações dos gases. O loading do PC1 está representado na Figura 3.2-6.

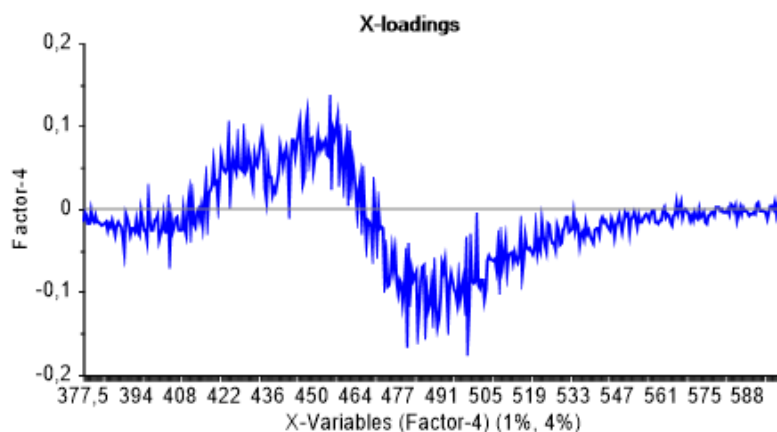


Figura 3.2-6 - Loadings da PC1 das matrizes de fluorescência dos óleos mineral isolante.
Fonte: Do próprio autor.

O modelo PLS, realiza a calibração multivariada, onde os valores preditos são em função dos valores de referência. Os espectros de fluorescência são as

variáveis independentes e as concentrações de etano como variáveis dependentes. A Figura 3.2-7 ilustra a calibração com base na PC1.

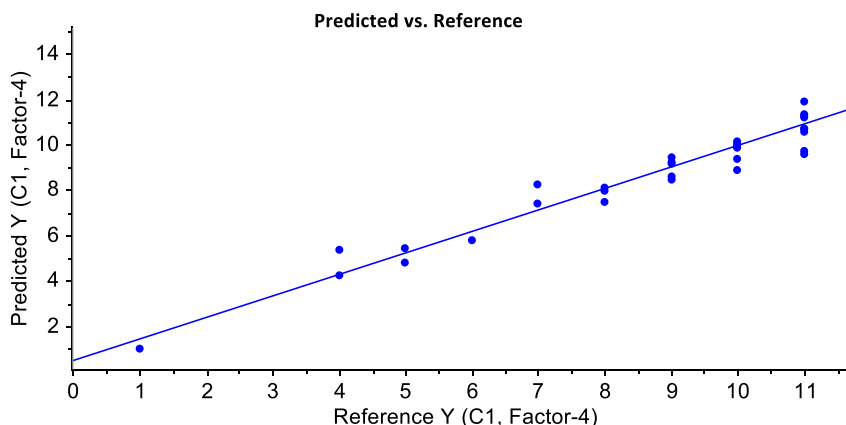


Figura 3.2-7 - Gráfico para a calibração multivariada (pls) usando espectro de fluorescência na região de 375-600 nm como variáveis independentes e valores da concentração do etileno como variáveis dependentes.

Fonte: Do próprio autor.

A análise multivariada no PLS na faixa de 375 – 600 nm mostrou boa correlação (0,9726) e r-quadrado (0,9461), ressaltando que o modelo apresentado apresenta boa correlação com o espectro de fluorescência.

3.2.4 Sensor óptico

O sistema desenvolvido é composto por um equipamento portátil que realiza a medições de espectrofluorimetria e de espectroscopia de absorção, armazena estes dados e mostra os resultados, depois de trata-los, em um display LCD 16x2. A Figura 3.2-8 mostra a visão geral do sistema, contando com uma fonte de alimentação que pode ser ligada diretamente na rede elétrica 110~220V e uma bateria de *back up* de 1,3 Ah e tensão nominal de 12 volts. Como interface de comunicação, o sensor possui uma porta serial RS-232, que pode ser conectado a um modem GPRS para comunicação remota.

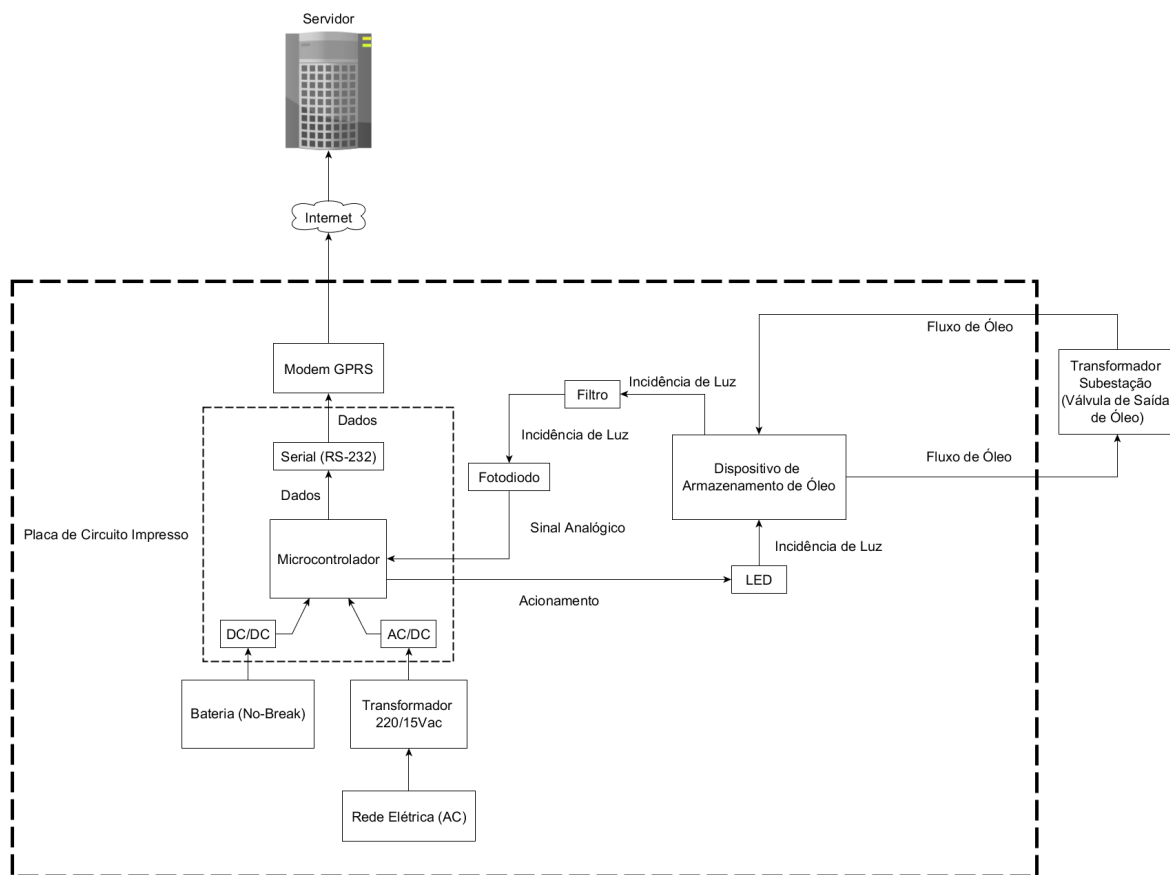


Figura 3.2-8 - Diagrama de blocos do sistema.
Fonte: Do próprio autor.

O sensor foi construído, inicialmente, para a identificação do gás Etileno (C₂H₄) e do gás Etano (C₂H₆) dissolvido no óleo mineral isolante de transformador de potência por meio da avaliação do espectro de fluorescência da amostra de óleo. Contudo, as características do protótipo possibilitam a monitoração de diversos gases do óleo, bem como outras propriedades do óleo e também de outros líquidos, utilizando fluorescência e/ou espectroscopia de absorção.

Na Figura 3.2-9 é apresentado o equipamento que realiza as medições da espectrofluorimetria do óleo coletado. A amostra de óleo, dentro de uma cubeta, é inserido dentro do equipamento por meio do recorte retangular localizado no centro do equipamento. Os valores medidos são mostrados no display LCD 16x2 ou são enviados através da porta serial de comunicação que o equipamento possui.

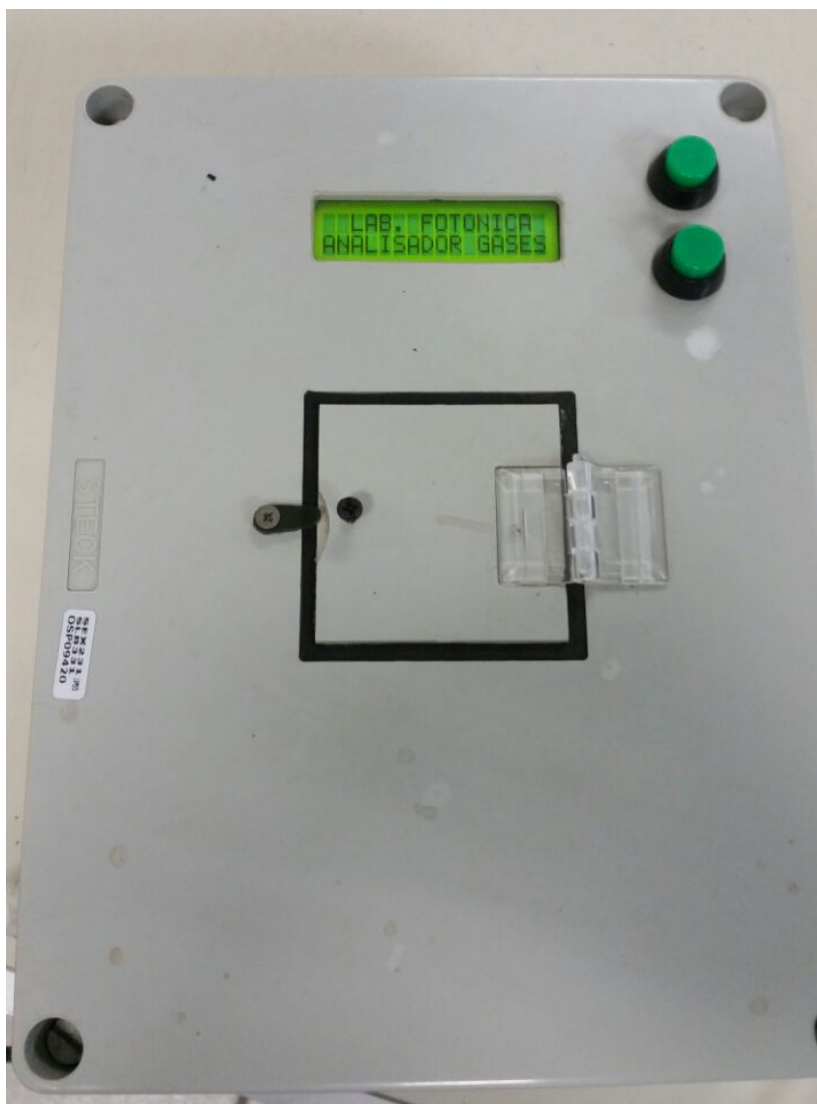


Figura 3.2-9 – Protótipo de bancada utilizado para realizar medições de fluorescência e/ou absorção.
Fonte: Do próprio autor.

Na Figura 3.2-10 é apresentado uma visão explodida do aparato experimental do sensor óptico. Ele é constituído em formato de cubo, cuja face superior tem um par de cavidades, onde cada uma possui proporções adequadas para receber porta-filtros, um porta-cubeta e 3 saídas para 3 fotodiodos, um para cada lateral do cubo. O porta-filtro possui um formato circular de acordo com a cavidade do receptáculo, recebendo assim o filtro óptico. O porta-cubeta possui formato de “U” com um orifício em uma das paredes e cujo interior recebe a cubeta e nesta é inserida a amostra de óleo mineral isolante. A conexão está adequada para

o fotodiodo, sendo que cada lateral, exceto na parte frontal do Led, há uma saída de fotodiodo, totalizando 3 conexões possíveis.

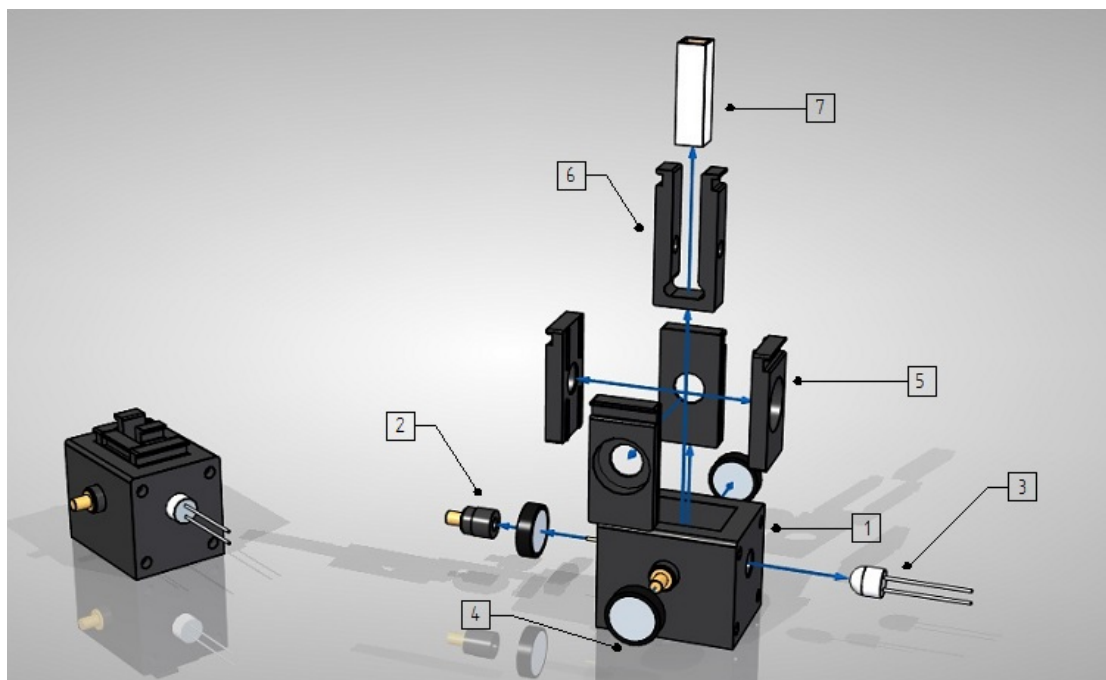


Figura 3.2-10 - Aparato experimental do sensor óptico. Visão explodida.
Fonte: Do próprio autor.

O sistema óptico é constituído por: Cubo base de sustentação de todas as peças (1), fotodiodo (2), LED (3), filtro óptico (4), porta filtro (5), porta cubeta (6), cubetas de 3,5ml e caminho óptico de 10 mm para armazenamento de amostras (7).

Na Figura 3.2-11 é apresentado o protótipo do sensor e o interior do equipamento para realização das medições. A placa de controle é responsável de receber os dados, obtidos pelo fotodiodo, e tratá-los, usando técnicas estatísticas e de predições.



Figura 3.2-11 - Imagem interna do protótipo de bancada. Sensor óptico interligado ao sistema de controle.
 Fonte: Do próprio autor.

Na face frontal da porta cubeta (item 6 da Figura 3.2-10) existe um orifício para a luz do LED passar e a 180° graus do orifício de entrada da luz, existe outro orifício para passar luz transmitida. Assim, é possível analisar fluorescência tanto um ângulo de 90° e 270°, além de analisar absorção a 180°. Os 3 fotodiodos são enroscados para obter a leitura da fluorescência da amostra.

Neste trabalho, foi utilizado como fonte luminosa o dispositivo com lâmpada LED modelo LED370E da marca Thorlabs, visualizado na Figura 3.2-12.



Figura 3.2-12 - Fonte luminosa, LED370E.
 Fonte: THORLABS (2016)

A Figura 3.2-13 é apresentado o espectro de emissão do LED, tendo como comprimento de onda central 370nm e largura de banda de 10nm (THORLABS, 2016). Na Tabela 3.2-1 são apresentadas as demais especificações.

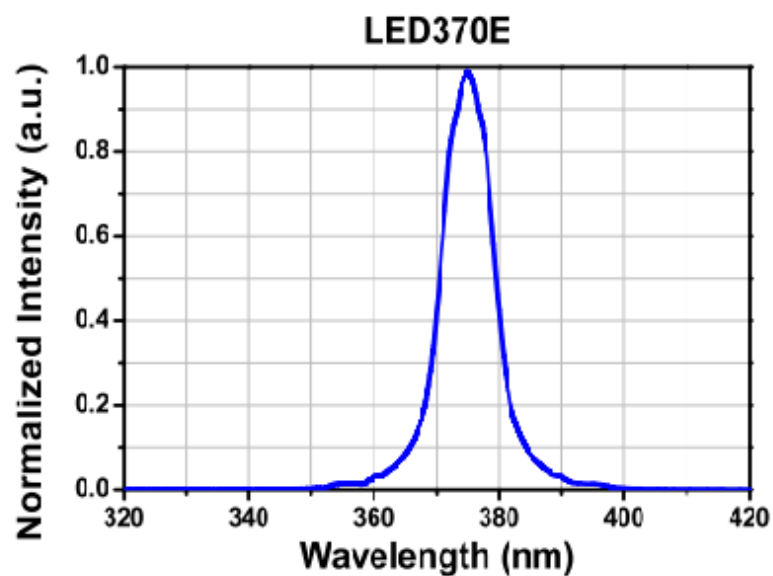


Figura 3.2-13 - Espectro do LED LED370E.
Fonte: THORLABS (2016)

Tabela 3.2-1 - Especificações do LED370E.

Especificação	Valor
Cor	Violeta
Comprimento de Onda	375nm
Corrente Máxima(CW)	30mA
Voltagem	3.0V
Largura de Banda(FWHM)	10nm

Fonte: THORLABS (2016)

Para a leitura da fluorescência e conversão da energia óptica em uma corrente elétrica, foi utilizado o fotodiodo SM05PD1A da marca Thorlabs, na faixa de 350nm e 1100nm, apresentado na Figura 3.2-14.



Figura 3.2-14 - Fotodiodo SM05PD1A.

Fonte: THORLABS (2016)

Na Figura 3.2-15 é apresentado a curva de responsividade do fotodiodo utilizado neste trabalho. A responsividade é a uma medida da sua sensibilidade à luz, ou seja, é uma medida da eficácia da conversão da energia luminosa em corrente elétrica (THORLABS 2016). Na Tabela 3.2-2 são apresentadas as especificações do fotodiodo.

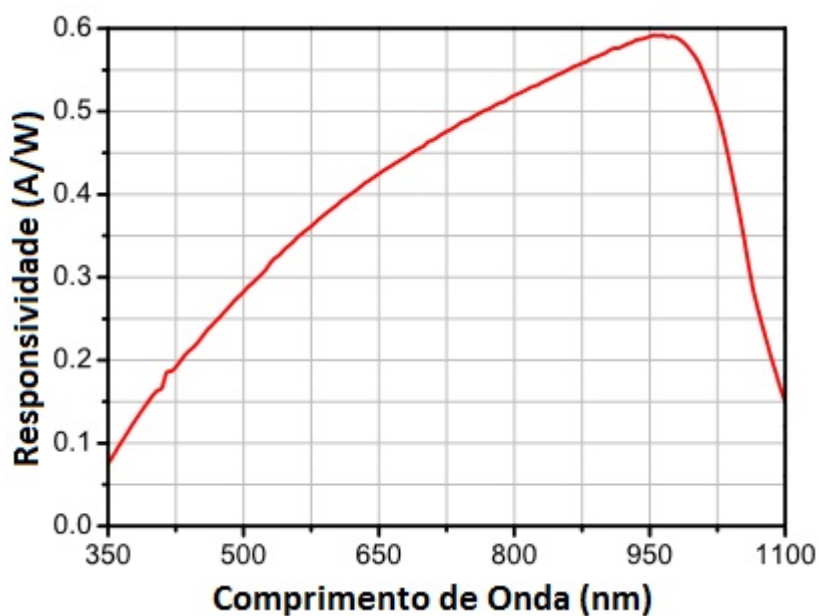


Figura 3.2-15 - Curva de responsividade do fotodiodo SM05PD1A.

Fonte: THORLABS (2016)

Tabela 3.2-2 - Especificações do fotodiodo SM05PD1A.

Especificação	Valor
Faixa de Comprimento de Onda	350-1100nm
Comprimento de Onda de Pico	980nm
Responsividade	0.637A/W
Tempo de elevação/queda	10ns / 10ns

Fonte: THORLABS (2016)

Para selecionador de comprimento de onda, foram utilizados filtros passa-banda (passa-faixa) de 410nm (FB410-10), 430 (FB430-10) e 480nm (FB480-10) da empresa Thorlabs, que podem ser visualizados na Figura 3.2-16. Os filtros são sistemas ópticos capazes de reduzir ou até mesmo bloquear completamente a intensidade da radiação incidente sobre eles em determinados comprimentos de onda ou intervalos de comprimentos de onda. Eles são utilizados para modificar a transmissão de luz através de um sistema óptico, em uma determinada parte do espectro (THORLABS, 2016).



Figura 3.2-16 - Filtros passa-banda utilizados no protótipo.

Fonte: THORLABS (2016).

Nas Figuras 3.2-17 a 3.2-22 e nas Tabelas 3.2-3 a 3.2-5, são apresentadas as curvas de transmissão, densidade óptica e especificações para os filtros utilizados neste trabalho.

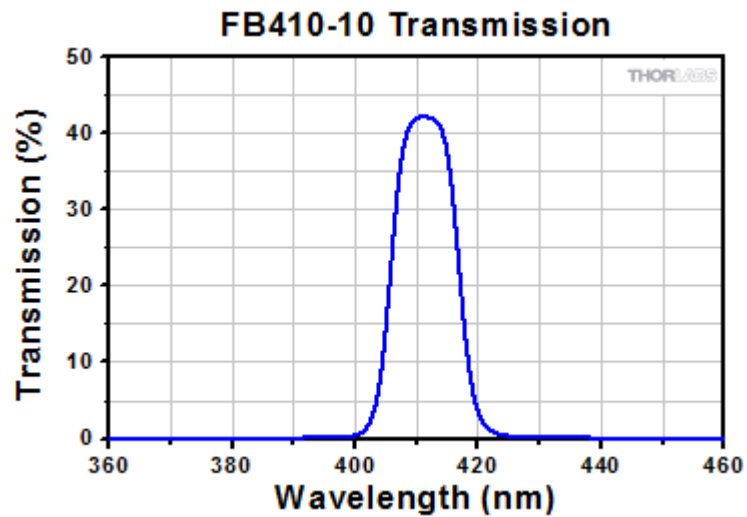


Figura 3.2-17 - Curva de transmissão para o filtro de 410 nm.
Fonte: THORLABS (2016).

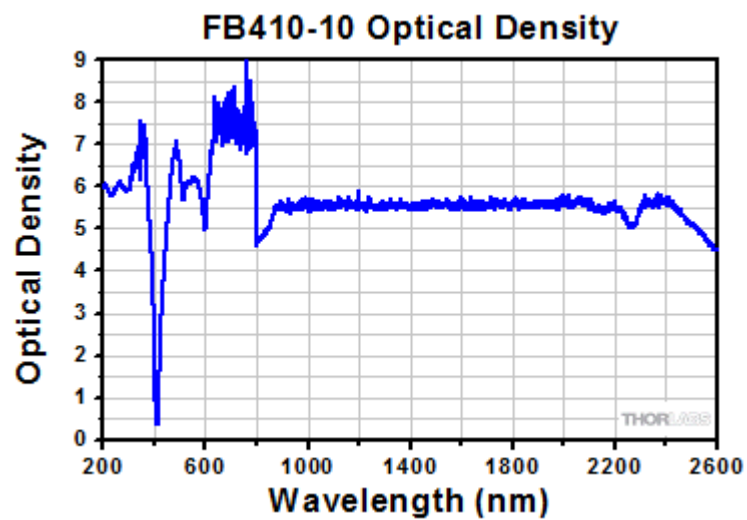


Figura 3.2-18 - Densidade óptica do filtro de 410nm.
Fonte: THORLABS (2016).

Tabela 3.2-3 - Especificações do filtro de 410nm.

Especificações	Valor
Banda de Passagem(CWL)	410nm
Largura de Banda	10nm
Coeficiente de Transmissão	50%
Transmissão fora da Banda	<0,01%
Faixa de Bloqueio	200nm – 3000nm

Fonte: THORLABS (2016).

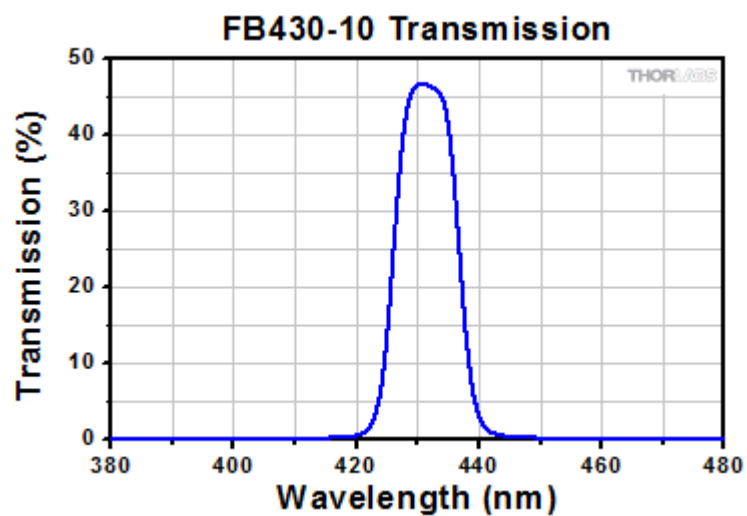


Figura 3.2-19 - Curva de transmissão para o filtro de 410 nm.
Fonte: THORLABS (2016).

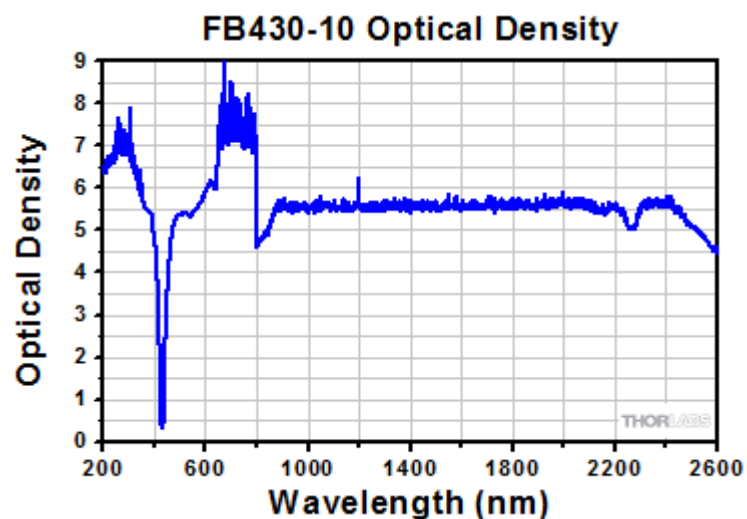


Figura 3.2-20 – Densidade óptica para o filtro de 410 nm.
Fonte: THORLABS (2016).

Tabela 3.2-4 - Especificações do filtro de 430nm.

Especificações	Valor
Banda de Passagem(CWL)	430nm
Largura de Banda	10nm
Coeficiente de Transmissão	50%
Transmissão fora da Banda	<0,01%
Faixa de Bloqueio	200nm – 3000nm

Fonte: THORLABS (2016).

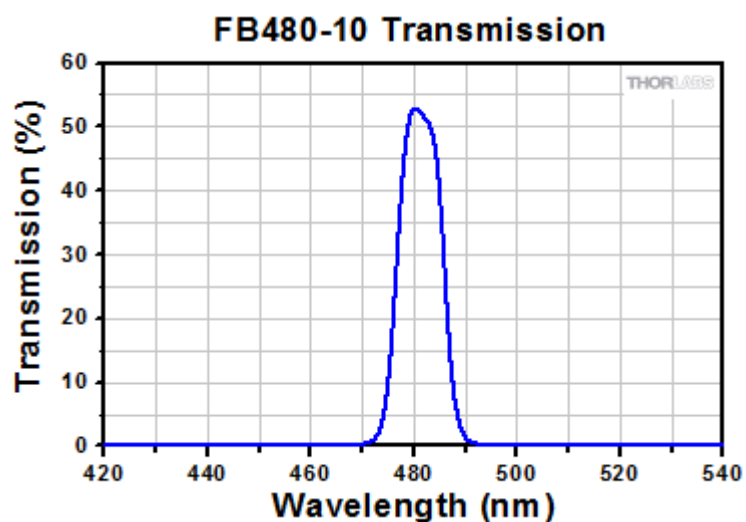


Figura 3.2-21 - Curva de transmissão par ao filtro de 480nm.

Fonte: THORLABS (2016).

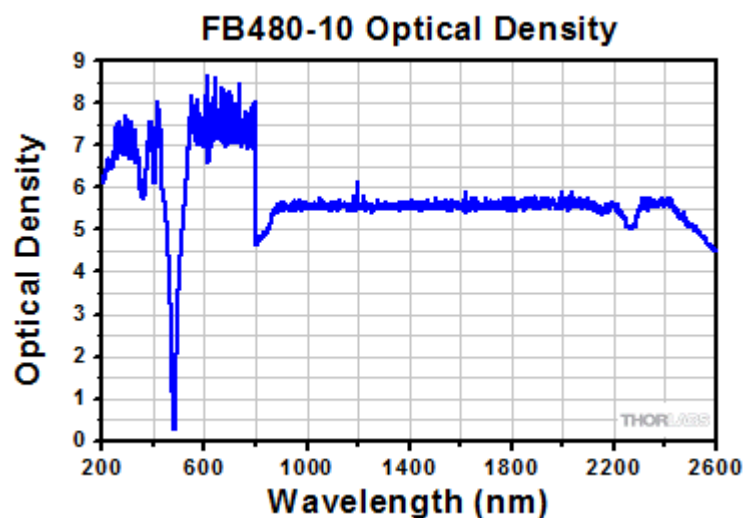


Figura 3.2-22 - Densidade óptica para o filtro de 480nm.

Fonte: THORLABS (2016).

Tabela 3.2-5 - Especificações do filtro de 480nm.

Especificações	Valor
Banda de Passagem(CWL)	480nm
Largura de Banda	10nm
Coeficiente de Transmissão	50%
Transmissão fora da Banda	<0,01%
Faixa de Bloqueio	200nm – 3000nm

Fonte: THORLABS (2016).

Fonte: Do próprio autor.

3.2.5 Resultados Sensor Óptico

Visando comprovar o resultado do modelo PLS em uma situação mais prática, foram adquiridas novas amostras para realizar a validação do modelo em um protótipo de bancada. A instrumentação construída permitiu apenas análise no UV-Vis, assim, o resultado dos gases foram apenas em relação ao gases dissolvidos.

O LED utilizado no protótipo tem o mesmo comprimento de onda do LED que apresentou melhor resultado na fluorescência, o de 375 nm. Para os filtros ópticos, foi levado em consideração os picos de fluorescência apontando pelo loading (Figura 3.2-3 e Figura 3.2-7).

3.2.5.1 Resultado Gás Etano

Para os filtros ópticos, foi levado em consideração os picos de fluorescência apontando pelo *loading* (Figura 3.2-3), que são em 433 nm e 495 nm. Foram testadas correlações com regiões próximas aos picos, no entanto, foi escolhido o de 495 nm, pois apresentou os melhores resultados.

O experimento no protótipo em bancada consistiu em inserir uma amostra de óleo mineral dentro de uma cubeta de quartzo e realizar a leitura fornecida pelo conversor analógico-digital. Ao todo, foram lidas 9 amostras. O filtro utilizado para analisar o pico de fluorescência em 477 foi um filtro passa-faixa com largura de banda de 10 nm e comprimento de onda central de 480 nm.

A Figura 3.2-23 mostra o gráfico construído usando a resposta do sensor óptico. O eixo y representa a tensão (volt), o eixo x representa a concentração em ppm do gás etano (C_2H_6). Os pontos são os valores lidos pelo protótipo, a curva de tendência representa uma função usada para interpolar os resultados. A equação $y = 0,009x + 0,6297$ obteve um r -quadrado de 0,9032.

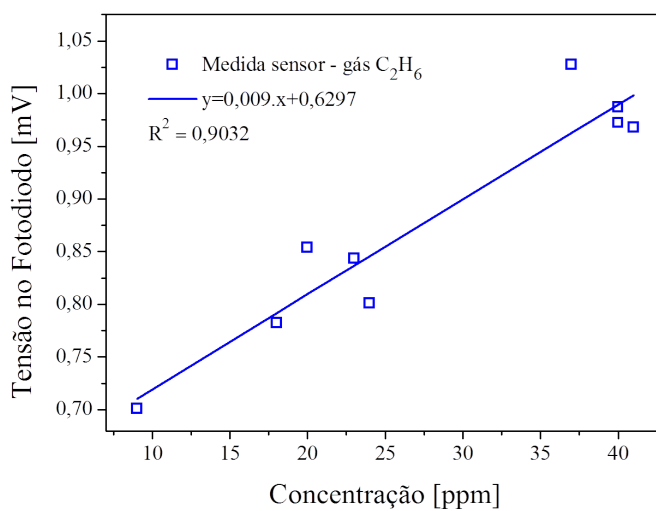


Figura 3.2-23 - Resultados dos testes em bancada do sensor óptico.
Fonte: Do próprio autor.

3.2.5.2 Resultado Gás Etileno

Para os filtros ópticos, foi levado em consideração os picos de fluorescência apontando pelo *loading* (Figura 3.2-6), que são em 428 nm, 458 nm e 483 nm. Foram testadas correlações com as três regiões próximas aos picos, no entanto, foi escolhido o de 428 nm, pois apresentou os melhores resultados.

O experimento no protótipo em bancada consistiu em inserir uma amostra de óleo mineral dentro de uma cubeta de quartzo e realizar a leitura fornecida pelo conversor analógico-digital. Ao todo, foram lidas 9 amostras. O filtro utilizado tem largura de banda de 10 nm e comprimento de onda central de 410 nm.

A Figura 3.2-24 mostra o gráfico construído usando a resposta do sensor óptico. O eixo y representa a tensão (volt), o eixo x representa a concentração em ppm do gás etileno (C_2H_4). Os pontos são os valores lidos pelo protótipo, a curva de

tendência representa uma função usada para interpolar os resultados. A equação $y = 0,013x + 0,1803$ obteve um r-quadrado de 0,8799.

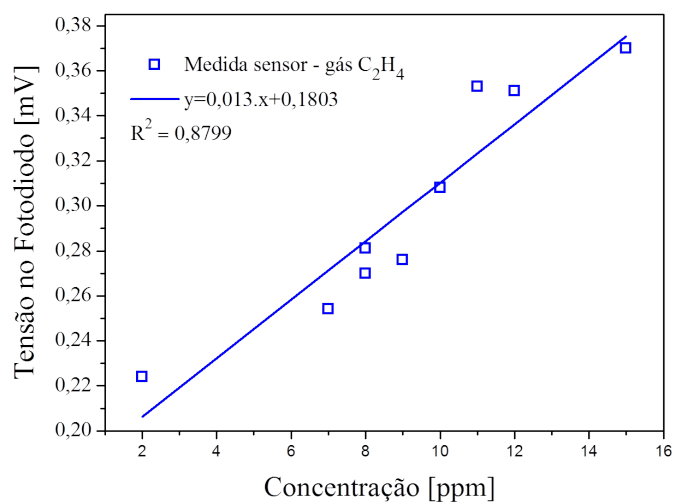


Figura 3.2-24 - Resultados dos testes em bancada do sensor óptico.
Fonte: Do próprio autor.

CAPÍTULO 4

Esse trabalho apresentou o desenvolvimento de um sensor óptico para mensurar os gases etileno e etano dissolvidos em óleo mineral isolante e um método de determinação para os parâmetros físico-químicos tensão interfacial, teor de água e fator de potencia. Para isso foram estudados os espectros de absorção e fluorescências de amostras de óleo e analisada a sua relação com os parâmetros em estudo. Finalizando, o método de determinação para os gases, utilizando fluorescência, foi validado com a construção de um protótipo de bancada.

A seguir apresentaremos as conclusões sobre o trabalho proposto e as perspectivas relacionadas ao trabalho.

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

4.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram abordados métodos para determinação de parâmetros físico-químicos e gases dissolvidos em óleo mineral isolante de transformadores de potência.

O transformador de potência é um dos equipamentos mais importantes em uma planta de distribuição de energia, sendo também, um dos equipamentos de maior investimento. Além de falhas trazerem grande prejuízos financeiros e sociais.

O óleo mineral isolante, principal componente do sistema isolante de um transformador, deve ser monitorado através de ensaios em laboratórios específicos a fim de conseguir um grau adequado de isolamento, garantindo o bom funcionamento do transformador. Já o monitoramento dos gases dissolvidos, que geralmente são feitos em laboratórios específicos, serve para diagnosticar falhas em transformadores. Esses gases identificados no começo, evitam falhas e manutenções corretivas.

A determinação dos parâmetros físico-químicos foi realizada utilizando os espectros de absorção no infravermelho. A partir dos espectros foi utilizado o PCA

para determinar regiões do espectro mais covariante com os parâmetros a serem medidos. Por fim, utilizando a calibração multivariada do PLS.

A faixa apontada pelo método para detecção da tensão interfacial foi de $1700 - 1760 \text{ cm}^{-1}$, com uma correlação de 0,9658 e r-quadrado de 0,9329. A absorção acontece em virtude da presença dos compostos carbonílicos, originados a partir da degradação do óleo.

A região apontada para detecção do teor de água foi de $1588-1828 \text{ cm}^{-1}$ a, com uma correlação de 0,9273 e r-quadrado de 0,8599. A absorção nessa faixa é possivelmente em virtude da vibração tesoura (*scissoring*) da molécula de água.

Na região de $1720 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ foi possível detectar o fator de potência, com uma correlação de 0,9770 e r-quadrado de 0,9545. A causa da absorção foi possivelmente devido à presença compostos cromóforos, tais como ácidos carboxílicos, aldeídos alifáticos saturados e esperados gerados na oxidação do óleo.

Para os gases dissolvidos, foi desenvolvido um método para determinação do gás etileno e etano. Também foi construído um sensor óptico para validação em bancada do método PLS construído.

A metodologia para determinação dos gases foi utilizando a fluorescência no UV-Vis. Ambos os gases surgem em consequência de falhas de sobreaquecimento. O melhor comprimento de onda de excitação foi o mesmo para os dois, 375 nm. A região de fluorescência também foi bem próxima, em virtude de compostos fluoróforos que surgem decorrente da degradação térmica do óleo.

Para o gás etano (C_2H_6), os picos comprimentos de onda ótimos de emissão, que melhor correlacionam o espectro de fluorescência com a concentração, apontando pelo PCA foi de 433 nm e 495 nm. O modelo PLS apresentou correlação de 0,9542 e r-quadrado de 0,9106. Para validação no protótipo de bancada, foi utilizando um filtro passa-banda de 480 nm, utilizando 9 amostras. O resultado foi um gráfico com função $y = 0,009x + 0,6297$ e r-quadrado de 0,9032.

Para o gás etileno (C_2H_4), os picos de comprimentos de onda ótimos de emissão, que melhor correlacionam o espectro de fluorescência com a concentração, apontando pelo PCA foi de 428 nm, 458 nm e 483 nm. O modelo PLS apresentou correlação de 0,9726 e r-quadrado de 0,9461. Para validação no protótipo de bancada, foi utilizando um filtro passa-banda de 410 nm, utilizando 9

amostras. O resultado foi um gráfico com função $y = 0,013x + 0,1803$ e r-quadrado de 0,8799.

Com base no exposto, comprovou-se a eficácia de técnicas de espectrometria para determinação de parâmetros físico-químicos e gases dissolvidos, mesmo em ambientes químicos complexos, no caso em questão, o óleo mineral isolante.

4.2 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas para trabalhos futuros, apresentamos as seguintes propostas:

- 1) Utilizar a técnica de fluorescência associada a análise multivariada para medição de outros gases em OMI.
- 2) Utilizar a técnica de fluorescência associada a análise multivariada para medição de parâmetros físico-químicos em OMI.
- 3) Adquirir um conjunto maior de amostras para validação do protótipo em bancada.
- 4) Transformar este sensor em um produto comercial, trabalhando em aspectos de engenharia de produto para adequação e instalação nos transformadores em operação. Além disso, também adicionar um sistema de telemetria, possibilitando o cliente acompanhar a evolução dos indicadores monitorados em tempo real.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução n. 25, de 9 de setembro de 2005. Especificações dos óleos minerais isolantes tipo A e tipo B, de origem nacional ou importada, comercializado em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento técnico ANP nº 4/2005, parte integrante desta Resolução.

ARANTES, J. G. Diagnóstico de falhas em transformadores de potencia pela análise de gases dissolvidos em óleo isolante através de redes neurais. 2005. 75 f. Dissertação – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10576: guia para acompanhamento de óleo mineral isolante de equipamentos elétricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12133: determinação das perdas dielétricas e da permissividade relativa. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5755: determinação da água em líquidos isolantes (Método Karl Fischer). Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7274: Interpretação da análise dos gases de transformadores em serviço. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6234: determinação da tensão Interfacial. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

- ATVARS, T.D.Z.; MARTINELLI, C. Espectroscopia de Luminescência. Chemkeys, 2002. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeys/br/article1.php?u=ZXNwZWNOcm9zY29waWEtZGUtbHVtaW5lc2NlbnNpYQ=>>. Acesso em: 12/06/2016.
- BENOUNIS, M. et al. NIR and optical fiber sensor for gases detection produced by transformation oil degradation. Sensors and Actuators A: Physical, Lausanne, v. 141, n. 1, p. 76-83, Jan., 2008.
- BEZERRA, C. M. S. ESTIMATIVA DE CUSTO PARA O TRATAMENTO DE ÓLEO MINERAL ISOLANTE EM TRANSFORMADORES DE ENERGIA: ESTUDO DE CASO DA COPEL, CURITIBA, 2009. Dissertação - Graduação em Tecnologia do PRODETEC (IEP-LACTEC), Curitiba. 2009.
- BYKOV, I., Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy. Dissertação – Luleå University of Technology, Luleå, 2008.
- CARDOSO, P. M. Adaptação de um Sistema de Medição de Gases Dissolvidos em Óleo Mineral Isolante para Monitoração de Múltiplos Transformadores de Potência. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Metrologia Científica e Industrial – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- CHU, D. C., LUX, A. S. On-line monitoring of power transformers and components: a review of key parameters. Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing. Cincinnati, OH, 669 - 675, 1999.
- COLTHUP, N. B., DALY, L. H, WIBERLEY, S. E. INTRODUCTION TO INFRARED AND RAMAN SPECTROSCOPY. 2º Edição. New York: Academic Press, 1975. 523p.
- COSTA, S.; BRANDÃO JR., A. F.; 2001. Monitoramento de Transformadores de Potência com Base nas Condições. Eletricidade Moderna, p. 152-162.

- CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BORGES, D. L.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. Revista Analytica, nº 18, p. 58, ago, set. 2005.
- DIAS, D. L., Espectroscopia de Fluorescência Aplicada ao Estudo das Interações de Formação de Nanoestruturas de Peptídeos Contendo Maguemitá. Dissertação – Universidade de Goiás, Goiânia – GO. 2014.
- DIVYA, O.; MISHRA, A. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel kerosene mixtures: A comparative study. Analytica Chimica Acta, v. 592, p. 82, 2007.
- FEENY, B.F., KAPPAGANTU, R. On the Physical Interpretation of Proper Orthogonal Modes in Vibrations, Journal of Sound and Vibration 211(4):607-616, 1998.
- FONTONA, E., URTIGA, L. M. B. A., MARTINS FILHO, J. F. Sensor System for Fault Detection of High Voltage Transformers. Sensors, Lecce, 1368 – 1370, 2008.
- GE ENERGY SERVICES. Hydran 201R Model i System. Rev. 3. Maio 2006. Disponível em: < http://www.ekosinerji.com/pdf/Hydran_Manual_en.pdf>. Acesso em: 04/06/2016.
- GODINHO, M. Avaliação da Degradação do Sistema Isolante Óleo-Papel usando Análise de Imagens e Técnicas Espectroscópicas combinadas com Métodos de Calibração Multivariada e Resolução de Curvas. 2014. 274 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2014.
- GRIFFIN, P.J., LEWAND L.R.A., Practical guide for evaluating the condition of cellulosic insulation in transformers, in: Proceedings of the Sixty-Second Annual International Conference of Doble Clients. Sec.5–6, 1995.

- HARRIS, D. C., *Análise Química Quantitativa*, Rio de Janeiro, Editora LTC, 6ª edição, 2005.
- HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. São Paulo: Bookman, 2009. p. 172, 350, 382, 445-447.
- JOLLIFFE, I. T., *Principal Component Analysis*, Spring Series in Statistics, 2nd edition, Springer: 2002.
- KIM, H. C.; Burgess, D. J. Prediction of interfacial tension between oil mixtures and water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v 241, 509-513, 2001.
- LACERDA, M. B., *Análise Multivariada da Inovação Nos Setores da Indústria Química Nacional*. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- LAURENTINO, A. C. “Regeneração de óleo mineral isolante usando como adsorvente o compósito quitosana/fosfato de cálcio amorfo carbonatado”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- MARTINS, M. A. G. Envelhecimento térmico do papel isolante de transformadores. *Investigação experimental. Modelos de degradação. Ciência & Tecnologia dos Materiais*, Lisboa, v. 22, p. 77-94, 2010.
- MILASCH, M. *Manutenção de transformadores em líquido isolante*. Itajubá, MG: Edgar Blücher, 1984.
- MIYAWA, J.; SCULMAN, S. (Ed.). *Ultraviolet-visible spectrophotometry*. In: OHANNESIAN, L.; STRETER, A. J. (Ed.). *Handbook of pharmaceutical analysis*. Nova Iorque : Marcel Dekker, 2002. p. 117- 224.

MORAIS, D. R., Ferramenta Inteligente para Detecção de Falhas Incipientes em Transformadores Baseada na Análise de Gases Dissolvidos no Óleo Isolante. Dissertação – Universidade de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2004.

MORGAN SCHAFFER SYSTEMS. Calisto - Dissolved Hydrogen and Water Monitor. Disponível em: <<https://www.morganschaffer.com/products.php?id=5>>. Acesso em: 20/05/2016.

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

Orientação Técnica 4096 - Sistema de Análise Diagnostico e Gerenciamento de Manutenção Preditiva de Transformadores e Reguladores de Tensão de Subestações, Grupo CPFL, Junho/2003.

OVERBY, A. B. Dissolved Gas Analysis of Insulating Transformer Oil Using Optical Fiber. Tese – Faculty of the Virginia Polytechnic Institute. Blacksburg, VA. 2014.

PAIXÃO, L. A. “Avaliação da qualidade do óleo isolante em transformadores com o emprego da função discriminante quadrática”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

PARREIRA, T. F., Utilização de Métodos Quimiométricos em Dados de Natureza Multivariada. Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2003.

PEYRACHE, A., BENCHENANE, K., KHAMASSI, M., WIENER, S., BATTAGLIA, F. Principal component analysis of ensemble recordings reveals cell assemblies

- at high temporal resolution Journal of Computational Neuroscience, 29 (1-2): 309-325, 2010.
- PONTES, M. J. C. et al. Determining the quality of insulating oils using near infrared spectroscopy and wavelength selection. Microchemical Journal, Philadelphia, v. 98, n. 2, p. 254-259, 2011.
- QUINTELLA, C. M., MEIRA, M., SILVA, W. L., DIÓGENES FILHO, R. G., ARAÚJO, A. L. C., JÚNIOR, E. T. S, SALES, L. J. O., Development of a spectrofluorimetry-based device for determining the acetylene content in the oils of power transformers. Talanta, Vol. 117, p. 263-267, 2013.
- RAYCHAUDHURI, S., STUART, J., ALTMAN, R., Principal Component Analysis to summarize microarray experiments: Application to sporulation times series, Pac Symp Biocomput 455 - 466, 2000.
- SÁ, A. L. C. R. Avaliação da degradação do papel tipo Kraft por espectroscopia na região do infravermelho e calibração multivariada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2003.
- SAHA, T. K., Review of Modern Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 10, No. 5; October 2003.
- SILVA, H. R. G., Determinação Rápida da Concentração de Biodiesel em Diesel (BXX) Através de Espectrofluorimetria e Análise Covariante de Dados. Dissertação – Universidade Federal da Bahia, 2012.
- SINGH, S. N., AGARWAL, R. K., KATYAL, M., MOLECULAR STRUCTURE A SPECTROSCOPIC APPROACH. New Delhi: Discovery Publishing House, 1990. 340p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. São Paulo: Cengage Learning, 2006. p. 670, 673, 678, 743, 768-769.

STRANG, G. "Linear Algebra and its Applications", Academic Press, Nova Iorque, 2a ed., 1976.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Ltd., 2004. p. 3.

TREE TECH SISTEMAS DIGITAIS. GMP – Medidor de Gás e Umidade Periscópio. Manual Técnico, rev. abril/2015. Disponível em: <<http://www.treetech.com.br/wp-content/uploads/2016/01/Manual-GMP-1.12-pt-2.pdf>>. Acesso em: 05/06/2016.

TURK, M., PENTLAND, A., Eigenfaces for recognition, Journal of Cognitive Neuroscience, 3 (1): 71-86, 1991.

VARTANIAN, P.F. The Chemistry of modern petroleum product additives. Products of Chemistry, v.12, p.1051-1019, 1991.

VASCONCELLOS, V., Proposição de um sistema integrado de gestão de transformadores -- Dissertação - Escola Politécnica da USP -- São Paulo, 2007.

VIÑAS, M. H. et al. Fluorescent probes as mineral oil quality indicators. Journal of Pure and Applied Optics, v. 3, p. 659-666, 1994.

VIÑAS, M. H. et al. Spectroscopic sensor as a mineral oil indicator. Laser Chemistry, New York, v. 12, p. 65-73, 1992.

- VOGEL, BASSETT, J., DENNEY, R. C., JEFFERY, G. H., MENDHAM, J., *Análise Inorgânica Quantitativa*, Rio de Janeiro, Editora Guanabara, 4^o edição, 2002.
- WANG, M.A., *Artificial Intelligence Applications in the Diagnosis of Power Transformer Incipient Faults*, Tese – Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia. 2000.
- WEBSTER, F. X.; SILVERSTEIN, R. M. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 6. ed. Canadá: John Wiley & Sons, Inc., 1997. p. 72.
- WILLIAMS, A. T. R. *An introduction to fluorescence spectroscopy*. Perkin-Elmer: Macmillan, 1981.
- WINDERS, J. *Power transformers: principles and applications*. New York: CRC Press, 2002.
- WOLD, S., GELADI, P., ESBENSEN, K., ÖHMAN, J., *Multi-way principal components-and PLS-analysis*. *Journal of Chemometrics*, v 1, 41-56, 1987.

APÊNDICE A

PASSO A PASSO PARA UTILIZAÇÃO DO UNSCRAMBLER PARA ANÁLISE MULTIVARIADA APLICADA A ESPECTROSCOPIA

Premissas:

Como premissa para a utilidade desse apêndice, é necessário que os dados provenientes de cromatógrafos e espectrofluorímetro, estejam salvos em planilhas com dimensões m x n. Onde “m” representa o comprimento de onda e “n” a intensidade luminosa.

Passo 1: Importação para o Origin

A planilha, referente às amostras, devem ser importadas para o Origin, na qual a primeira coluna se refere ao espectro utilizado no cromatógrafos ou espectrofluorímetro e as demais colunas, aos dados de intensidade luminosa obtidos de cada amostra. As matrizes, referentes às amostras, foram copiadas da planilha do Excel, onde estavam salvas, e coladas na planilha do Origin. A Figura A1 mostra os dados já importados no Origin.

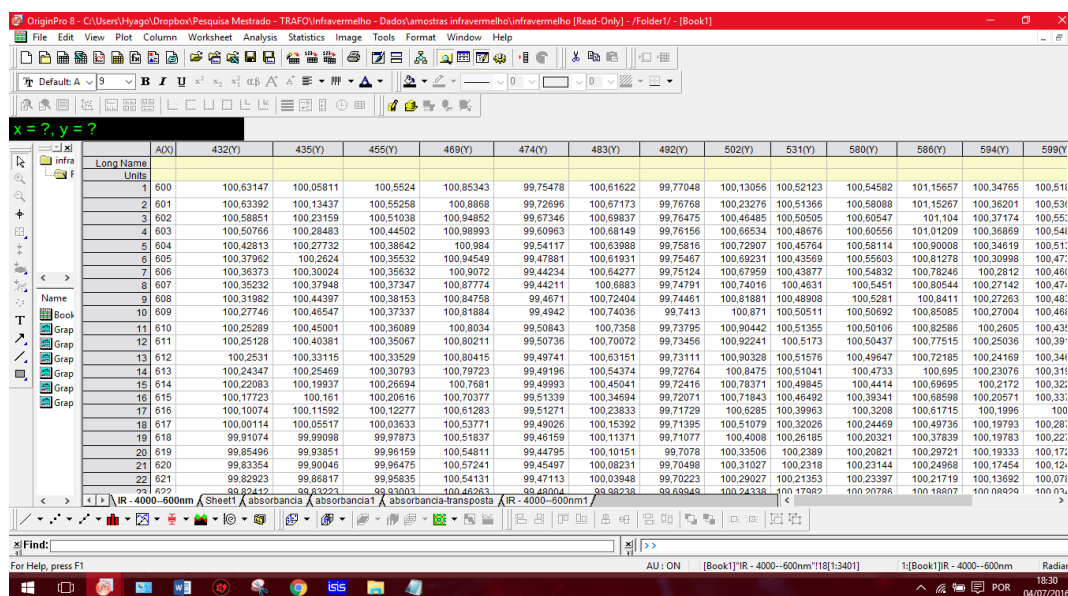


Figura A1 – Dados importados para o Origin.
Fonte: Do próprio autor.

Passo 2: Transposição da matriz

Deleta-se a coluna referente ao espectro e, logo após, a matriz é transposta, de modo que cada coluna, referente a cada amostra, posicione-se em linhas. A Figura A2 ilustra a matriz transposta.

Para transpor a matriz, clica-se na opção *Worksheet*, na parte superior e, depois, seleciona-se a opção *Transpose*. Após esse procedimento, aparece a janela *Data Manipulation\Worksheet: wtranspose*. Na parte inferior dela, clica-se no botão *OK*.

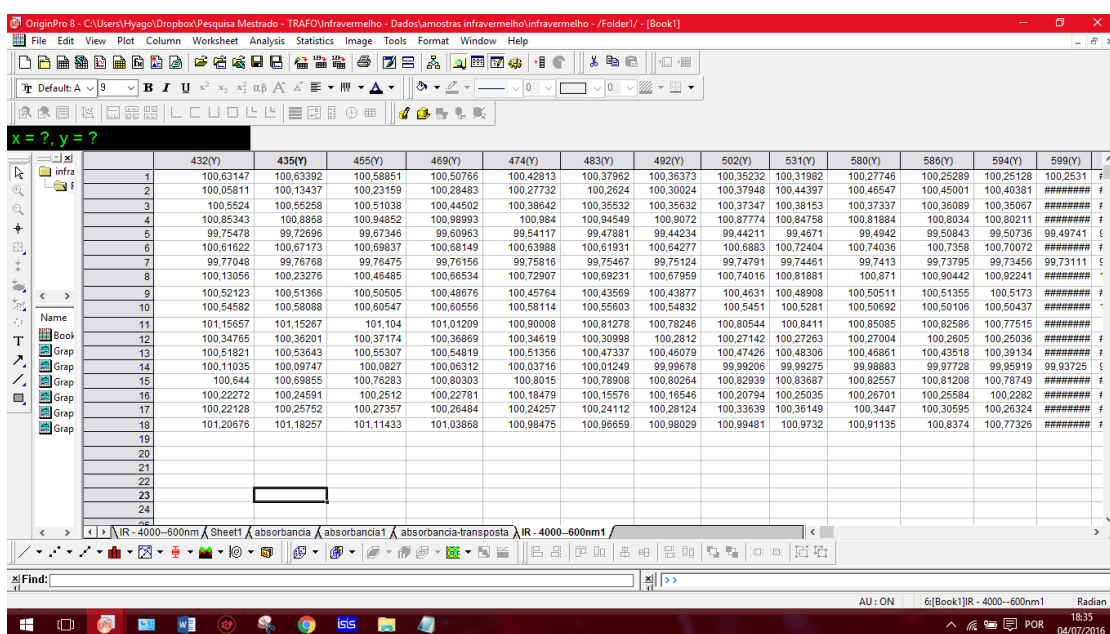


Figura A2 - Matriz de dados transpostos.

Fonte: Do próprio autor.

Passo 3: Geração de matrizes no The Unscrambler

Deve-se gerar uma planilha no software The Unscrambler, com dimensões iguais à matriz que foi transposta no Origin (Figura A3). Após isso, acrescenta-se, à primeira coluna, os dados referentes ao valor de referência que deseja-se obter para cada amostra, em nosso caso, concentração de gás, por exemplo.

Assim que o programa é iniciado, aparece uma janela denominada *Add Data Matrix*. Para gerar uma matriz, nessa janela, seleciona-se ou digita-se o número de linhas (*Rows*) e o número de colunas (*Columns*), de acordo com a dimensão matricial que se deseja obter. Ainda na janela, na opção *Initial values*, seleciona-se a opção *Blank* e clica-se no botão *OK*.

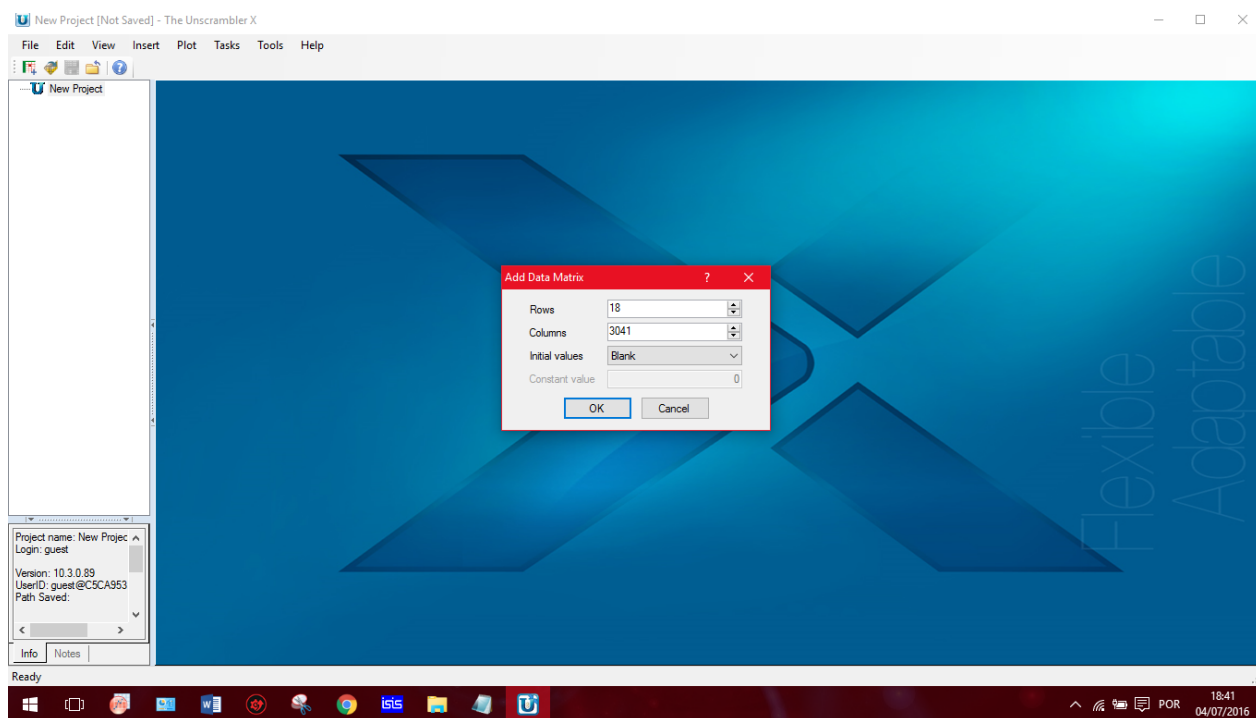


Figura A3 - Criação da planilha no The Unscrambler.
Fonte: Do próprio autor.

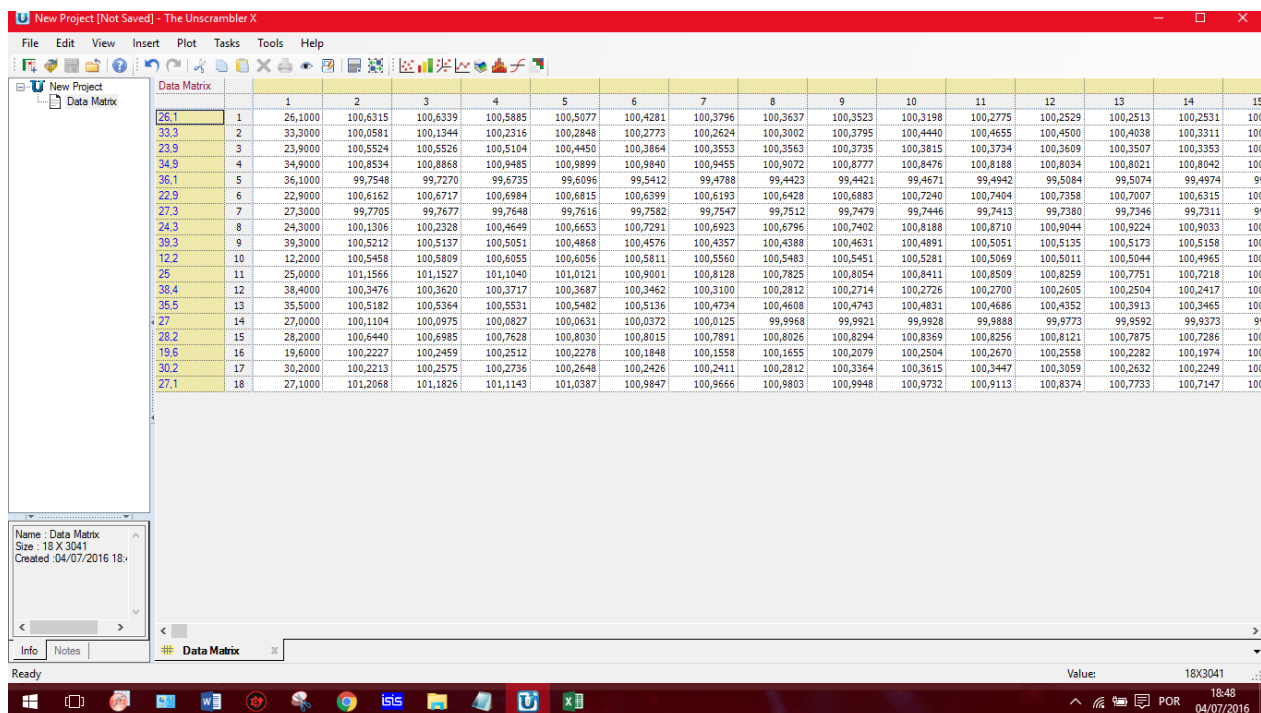


Figura A4 - Acrescenta-se, à primeira coluna, os dados de referência para análise de cada amostra.
Fonte: Do próprio autor.

Passo 4: Execução do PLS

Cada coluna se refere a um espectro diferente. Logo, deve-se escolher a região para analisar no PLS. Essa região pode ser todo o espectro do equipamento ou uma parte dele.

Após a aparição da matriz gerada a partir do passo anterior, seleciona-a toda. Logo após, clicase na opção *Tasks*, na parte superior e, depois, nas opções *Analyze* e, por fim, *Partial Least Squares Regression*. Logo após esse procedimento, aparece a janela *Partial Least Squares*. Ainda nessa mesma janela, para a variável “X”, clicase na opção *Define* e seleciona-se a primeira coluna. Logo após, clicase no botão *OK*. Para a variável “Y”, clicase, novamente, na opção *Define*, seleciona-se o restante da colunas, da segunda em diante, e pressiona-se *OK*. Após todo o processo, clicase na opção *OK*, na parte inferior da janela, ao lado da opção *Cancel*. A partir desse momento, gera-se o modelo *PLS*. As Figuras A5 e A6 ilustram o processo. Na Figura A7, é possível visualizar o resultado do PLS.

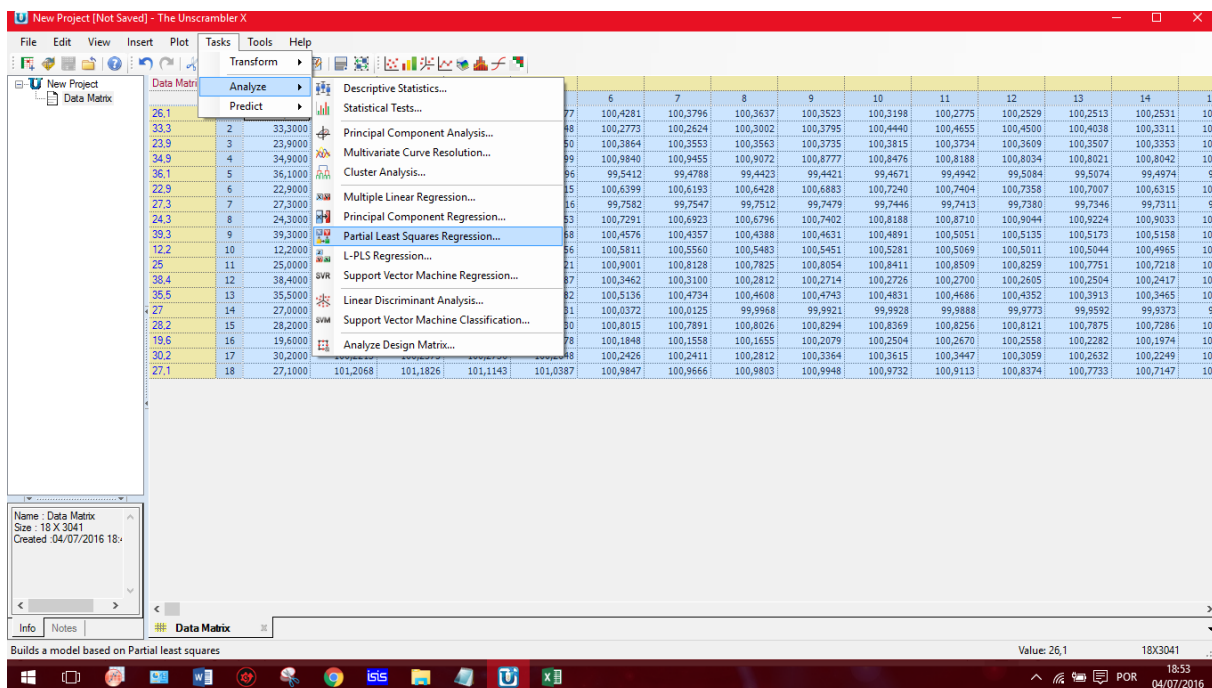


Figura A5 - Deve-se escolher a opção *Partial Least Squares Regression*, localizada no Menu Tasks.
Fonte: Do próprio autor.

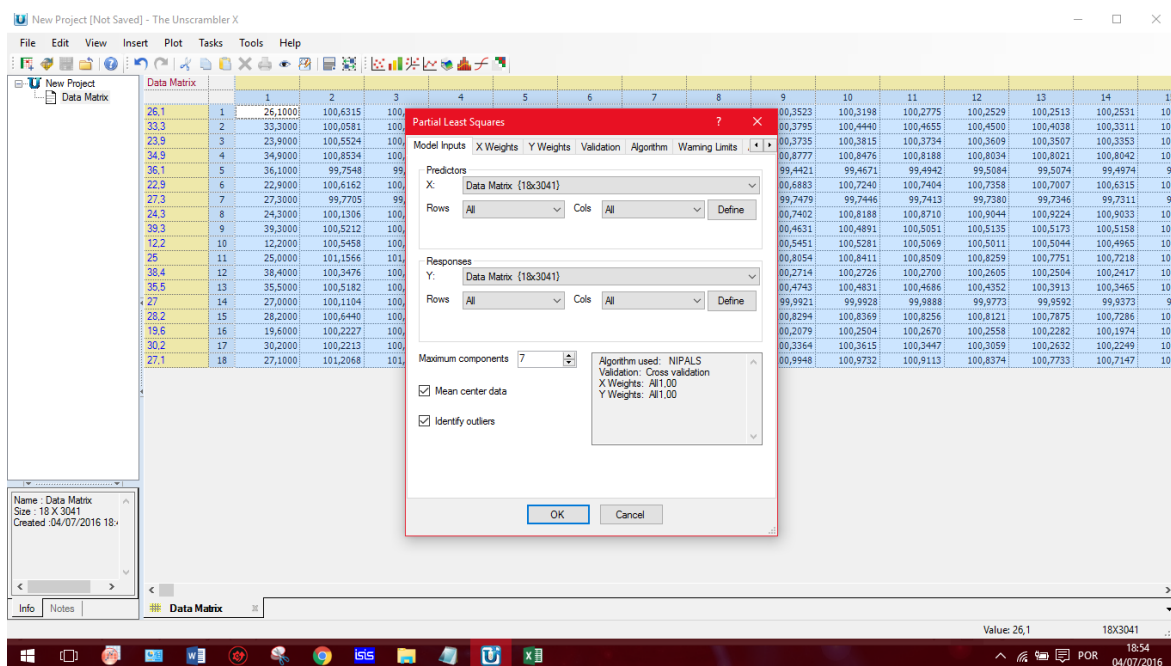


Figura A6 - Deve-se configurar os parâmetros, de modo que as variáveis x devem corresponder à primeira coluna e a variável y, às demais colunas.
Fonte: Do próprio autor.

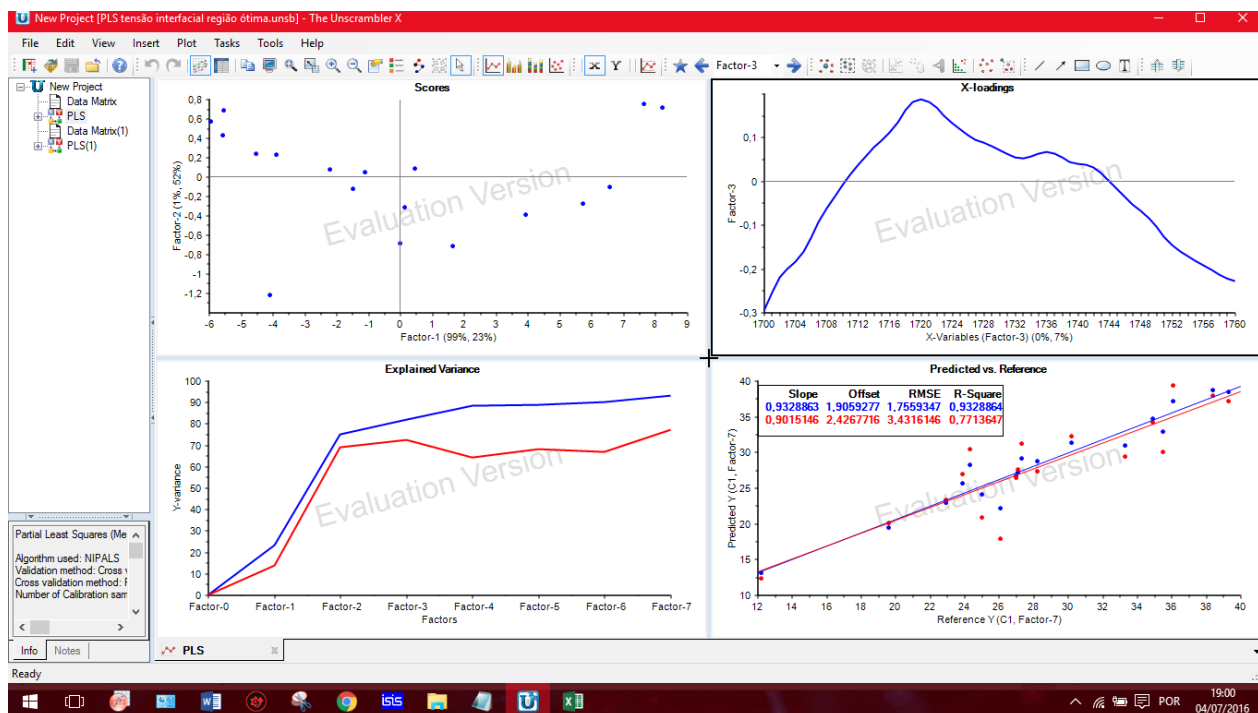


Figura A7 - O resultado do PLS.
 Fonte: Do próprio autor.