

AVALIAÇÃO RÁPIDA DA QUALIDADE DO ÓLEO VEGETAL ISOLANTE DE TRANSFORMADOR POR ESPECTROSCOPIA FTIR E QUIMIOMETRIA

Nathália Vieira Barbosa^{a,b,*}, Larissa Batista dos Santos^c, Lucas Junji Seguchi^d, Beatriz Costa e Silva^e, Thaís Lamoglia de Carvalho^f, Estácio Tavares Wanderley Neto^d, Rossano Gimenes^a, Melina Espanhol Soares^a, Ana Júlia Araujo^a, Flávio Soares Silva^a, Mariana Ramos Almeida^c e Milady Renata Apolinário da Silva^a

^aInstituto de Física e Química, Universidade Federal de Itajubá, 37500-903 Itajubá – MG, Brasil

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sul de Minas Gerais, 37560-260 Pouso Alegre – MG, Brasil

^cDepartamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte – MG, Brasil

^dInstituto de Sistemas Elétricos e Energia, Universidade Federal de Itajubá, 37500-903 Itajubá – MG, Brasil

^eInstituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 14800-900 Araraquara – SP, Brasil

^fNúcleo de Separadores Compactos, Universidade Federal de Itajubá, 37500-903 Itajubá – MG, Brasil

Recebido em 07/02/2022; aceito em 23/05/2022; publicado na web em 15/06/2022

RAPID ASSESSMENT OF TRANSFORMER INSULATING VEGETABLE OIL QUALITY USING FTIR SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRICS. Although analytical techniques to assess the degradation of transformer insulation systems are well established, it is essential to develop fast and effective methodologies for monitoring the quality of power transformer insulating fluid. The objective of this work was to develop a fast, simple, and environmentally friendly method to evaluate and monitor the quality of insulating vegetable oil (IVO) from transformers, using multivariate control chart and infrared spectroscopy (FTIR). For the development of the method, IVO samples were subjected to electrical and thermal stress, as well as to contact with insulating paper and copper, to simulate the internal environment of a transformer before and after energizing. Control chart based on principal component analysis was developed to monitor insulating vegetable oil quality. It was possible to identify oil samples with oxidation levels that were outside the acceptable quality standards for insulating fluid in transformers. The results demonstrated the potential of FTIR spectroscopy and control charts as fast and simple tools for monitoring the quality of insulating fluids, enabling the identification of oil samples that fail to comply with regulation standards for insulating fluids, assisting in the implementation of maintenance programs for power transformers.

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

INTRODUÇÃO

Fluidos isolantes obtidos de oleaginosas foram desenvolvidos para fins isolantes em transformadores como uma alternativa às desvantagens dos óleos minerais, por volta da década de 1990, devido principalmente às suas características biodegradável, não tóxico, não bioacumulativo e renovável.^{1,2} Além disso, os óleos vegetais isolantes (OVI) são considerados fluidos de segurança, pois tem ponto de combustão superior a 300 °C, o que reduz o risco de incêndio em transformadores.³⁻⁸

Apesar de os transformadores de potência mundialmente utilizarem óleo mineral isolante (OMI) como sistema de isolamento, os óleos minerais não são biodegradáveis e apresentam baixos pontos de fulgor e combustão, apesar de alta rigidez dielétrica e estabilidade a altas temperaturas.^{3,7,9,10} OVI's são mais seguros ao ambiente e à saúde, atendem às propriedades dielétricas e refrigerantes e têm capacidade de aumentar a vida útil do papel isolante.^{5,7,8,11,12} Devido à preocupação com questões ambientais e à necessidade de instalações empregando fluidos dielétricos de segurança, fabricantes e empresas de energia têm investido na substituição do óleo mineral por óleos vegetais em transformadores.¹³

Ao longo do tempo de uso, o óleo sofrerá degradação lenta pela exposição ao calor, oxigênio, umidade, descargas elétricas provenientes de instabilidade elétrica e pelo contato com metais constituintes do transformador, como o cobre.^{14,15} Mesmo sob condições ideais de serviço em um transformador, os fluidos

isolantes são contaminados por material do transformador e por produtos de oxidação do papel isolante e do próprio óleo, alterando suas propriedades físico-químicas, o que pode levar a perdas de qualidade das características dielétrica e refrigerante.^{8,16} Um óleo de má qualidade traz sérios danos ao transformador, afetando a vida útil do equipamento.

O funcionamento perfeito dos transformadores é fundamental para o fornecimento de energia elétrica de qualidade. As concessionárias de energia necessitam de equipamentos confiáveis, de maneira a proporcionar segurança e evitar prejuízos financeiros aos usuários, já que a retirada de um ou mais desses equipamentos gera transtornos na linha de produção e no consumo.¹⁷

Os transformadores elétricos possuem vários parâmetros indicativos de normalidade de funcionamento, quando em operação, sendo que um dos principais é o estado da isolamento interna do conjunto óleo-papel isolante.^{7,8,18} O monitoramento da qualidade dos fluidos isolantes é importante, não somente em função do desempenho dos transformadores elétricos, mas devido ao impacto econômico causado pelo mau funcionamento do transformador. Devido ao alto custo desses equipamentos e o prejuízo que causam quando falham, surgem cada vez mais estudos e métodos de avaliação do sistema de isolamento, que permitem detectar problemas no estágio inicial ou ainda, prever possíveis danos possibilitando uma intervenção, antes que o equipamento pare de funcionar.

As técnicas de análise do óleo isolante fazem parte do processo de manutenção de transformadores há décadas e são aplicadas em âmbito mundial, a fim de garantir a qualidade desses fluidos de acordo com os padrões de qualidade regulamentados.^{8,18}

*e-mail: nathalia.barbosa@ifsuldeminas.edu.br

Apesar da ampla utilização dos métodos estabelecidos,^{19,20} eles apresentam algumas desvantagens consideráveis, como a utilização de grandes quantidades de amostra, solventes e reagentes, o alto custo relativo e o longo tempo de análise requerido para alguns procedimentos. Por outro lado, a técnica espectroscópica na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é simples, rápida, confiável, mais ecológica, não destrutiva, não invasiva, de baixo custo, não necessita de preparo da amostra e possui equipamento portátil, o que permite análise em campo. Métodos quimiométricos combinados com técnicas espectroscópicas têm sido propostos como estratégia de controle de qualidade de diversos tipos de amostras, como alimentícias, farmacêuticas, biodiesel, entre outras.²¹⁻³²

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método rápido, simples e baseado nos princípios da química verde, para avaliação e monitoramento da qualidade do óleo vegetal isolante de transformadores por meio da espectroscopia FTIR e carta de controle multivariada baseada na análise de componentes principais (PCA). Este estudo simulou o ambiente interno de um transformador antes e após a energização, a fim de construir um método de monitoramento que retrata a realidade do óleo vegetal isolante. Dentro do equipamento, o fluido está em contato com papel isolante, cobre e sob ação de descargas elétricas e aquecimento, então, a contribuição desses componentes no processo de degradação do óleo isolante foi considerada para a construção do modelo.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparo das amostras

O óleo vegetal isolante utilizado neste estudo foi o Envirotemp FR3, proveniente de óleo de soja e fabricado pela Cargil, sendo estudados três lotes. O óleo Envirotemp FR3 é um dos óleos isolantes à base de plantas mais utilizados como fluidos em transformadores, nos mercados nacional e internacional.⁸ As amostras de OVI foram submetidas a processos de envelhecimentos térmico e elétrico e ao contato com papel isolante e cobre. As placas de cobre e tiras de papel Kraft foram previamente secas em estufa a 100 °C por duas horas. As proporções de óleo/papel e óleo/cobre utilizadas nos ensaios foram conforme a norma técnica ABNT NBR-16431 (2015).³³

O envelhecimento elétrico acelerado do OVI foi realizado por meio da utilização de descargas disruptivas utilizando um gerador de impulsos de 450 kV – 1,6 kJ. Impulsos de tensão de 90 kV foram aplicados em eletrodos semi-esféricos inseridos em um recipiente cerâmico contendo 450 mL de óleo e distanciados de 1 mm,

garantindo a ruptura dielétrica no óleo. Foram aplicadas 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 descargas disruptivas no óleo isolante, e ainda, aplicou-se 1000 descargas elétricas no OVI na presença de papel Kraft e cobre. A utilização das descargas disruptivas teve por objetivo simular o efeito de fenômenos que possam gerar a carbonização do óleo no transformador, tais como a ruptura dielétrica ou o efeito cumulativo de descargas parciais (DP).

Para os ensaios de envelhecimento térmico acelerado, amostras de 160 mL de óleo foram adicionadas em frascos de vidro, previamente limpos e secos. Posteriormente, foram borbulhadas com nitrogênio³³ por dois minutos para retirar o oxigênio dissolvido no óleo, simulando o ambiente interno do transformador, e após, foram aquecidas a 130 °C por até 1080 horas em estufa digital (modelo TE-394/2, TECNAL). Os frascos foram mantidos fechados durante o aquecimento na estufa. Alíquotas foram coletadas após manter os sistemas por 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360, 480 e 1080 horas na estufa a 130 °C. Cada 24 horas de aquecimento do óleo a 130 °C equivalem a dois anos de uso desse óleo no transformador em operação.³⁴

Doze conjuntos de amostras foram preparados, conforme descrito na Tabela 1, para a construção das cartas de controle multivariadas (carta Q e carta T² de *Hotelling*) baseadas na PCA. As amostras do conjunto controle foram coletadas após 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360, 480 e 1080 horas.

Aquisição dos dados espectrais

Os espectros de absorção na região do infravermelho médio das 123 amostras de OVI foram obtidos no espectrômetro modelo Spectrum 100 (Perkin Elmer), por reflectância total atenuada (ATR), na região de 4000 a 650 cm⁻¹, a uma resolução de 4 cm⁻¹, com acumulações de 16 varreduras por amostra, à temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados colocando-se 20 µL da amostra diretamente sobre o cristal de ZnSe.

Análise quimiométrica

A análise quimiométrica consistiu na construção de cartas de controle multivariadas, carta Q e carta T² de *Hotelling*, baseadas na análise de componentes principais com os dados obtidos por FTIR-ATR. Primeiramente, a PCA foi aplicada às 123 amostras para uma análise exploratória dos dados, sendo que para a construção da PCA e das cartas de controle multivariadas foram empregadas duas regiões do espectro, a região de *fingerprint*, de 650 a 1900 cm⁻¹, e a região entre 2700 e 4000 cm⁻¹.

Tabela 1. Composição das amostras do conjunto controle e conjunto teste em relação aos processos de envelhecimento aos quais foram submetidas

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

A construção dos modelos de PCA e das cartas de controle foi realizada utilizando MATLAB 7.10 (The MathWorks, Natick, MA, USA) com pacote PLS Toolbox 5.2.2 (Eigenvector Research, Manson, WA, USA). Os espectros dos óleos vegetais novo e degradados foram pré-processados empregando correção da linha de base, correção de espalhamento múltiplo (*Multiple Scattering Correction*-MSC) para a remoção de desvios de linha de base, alisamento *Savitzky-Golay* com janela de 9 pontos e, depois, centragem na média. O espectro de FTIR com as regiões selecionadas consistiu em 2552 variáveis, formando uma matriz 123 x 2552. Para a construção das cartas de controle, os dados espectrais foram divididos em dois conjuntos, sendo um conjunto controle com 44 amostras e um conjunto teste com 79 amostras. As amostras constituintes do conjunto controle são as que simulam o transformador antes da energização, no qual o óleo entra em contato com materiais do transformador, como papel isolante e cobre, e atendem aos valores limites estabelecidos nas normas reguladoras (amostras dos conjuntos 1 a 4 - Tabela 1). Já as amostras do conjunto teste são aquelas que simulam o transformador após a energização, ou seja, o óleo está em contato com papel isolante, cobre e submetido a aquecimento e descargas elétricas (amostras dos conjuntos 5 a 12 - Tabela 1).

As cartas de controle multivariadas baseadas na PCA consistem na carta T² de *Hotelling* e na carta Q residual. A carta T² de *Hotelling* é construída a partir dos escores mais importantes das componentes principais, e determina se uma amostra tem um desvio sistemático em relação às amostras controle. A carta Q residual calcula os resíduos de uma amostra prevista no modelo PCA construído com as amostras controle.³⁵ De forma geral, a carta T² acompanha a variância sistemática incluída no modelo, enquanto a carta Q residual monitora variações não sistemáticas não explicadas pelo modelo PCA das amostras controle.

Os valores de Q residual são calculados pela Equação 1 e seus limites de confiança podem ser estabelecidos de acordo com as Equações 2-4, como mostrado a seguir:

$$Q = e_i e_i^T = x_i (I - P_k P_k^T) x_i^T \quad (1)$$

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

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

sendo:

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

$$h_0 = 1 - \frac{2\Theta_1 \Theta_3}{3\Theta_2^2} \quad (4)$$

em que c_α é o desvio padrão correspondente à parte superior (1- α) e k é o número de componentes principais do modelo.³⁶

Já os valores de T² são calculados de acordo com Equação 5 e os limites de confiança, calculados por meio da distribuição F, como mostrado na Equação 6:

$$T^2 = (x - \bar{x})^T S^{-1} (x - \bar{x}) \quad (5)$$

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

$$T^2_{k,m,\alpha} = \frac{k(m-1)}{m-k} F_{k,m-k,\alpha} \quad (6)$$

em que m é o número de amostras utilizadas no modelo da PCA, k é o número de componentes principais escolhidas para os modelos e α é o desvio normal correspondente.³⁷

Os limites estatísticos de 95 e 99% de confiança foram calculados utilizando as amostras controle que não foram submetidas a estresses térmico e elétrico e que atendem aos valores limites aceitáveis pelas normas técnicas. O limite de 95% foi estabelecido como limite de alerta e o limite de 99% como limite de ação.³⁸

Análises físico-química e química do OVI

Os parâmetros físico-químicos, índice de acidez e viscosidade, das amostras do conjunto controle foram medidos segundo as normas técnicas ABNT NBR-14248 (2009) e ABNT NBR-10441 (2014), respectivamente.^{39,40} O índice de acidez (mg KOH por g de óleo) foi determinado por titulação clássica, utilizando alíquotas de 3,0 g de cada amostra, em triplicata. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As medidas de viscosidade cinemática a 40 °C (mm²s⁻¹) foram realizadas em viscosímetro (SVM 3000, Anton Paar) utilizando 5,0 mL de cada amostra.

As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (Modelos GC-2010 Plus e QP2020, Shimadzu). As condições analíticas otimizadas foram: preparo da amostra: 200 µL de OVI diluídos em 1,3 mL de acetato de etila; T_{injetor}: 310 °C; volume de injeção: 1 µL (split 20:1); coluna: SH-Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm); programa de temperatura: 60 °C (3 min), 8 °C min⁻¹, 310 °C (10 min); T_{interface}: 315 °C; T_{fonte de íons}: 300 °C; vazão do gás de arraste (He): 1,0 mL min⁻¹; *solvente cut*: 3 min; impacto de elétrons: 70 eV; *m/z*: 50-500. A identificação dos compostos foi realizada por meio da comparação dos espectros de massas dos compostos analisados com os sugeridos pela biblioteca espectral NIST, com similaridade superior a 75%. Nos cromatogramas das amostras foram identificados 20 compostos, cujas áreas dos picos foram determinadas utilizando o programa *Origin 9*.

A PCA foi aplicada aos dados obtidos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) para corroborar com os dados de FTIR. Uma matriz 32 x 20 foi construída com amostras dos conjuntos 1 a 12, sendo realizado o autoescalamento na matriz de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise exploratória dos dados

Na Figura 1 estão apresentados os espectros na região do infravermelho, antes e após o pré-processamento para correção dos desvios presentes na linha de base, das 123 amostras de óleo vegetal isolante (conjuntos 1 a 12 - Tabela 1). É possível notar que as bandas de absorção aparecem em duas regiões, sendo uma entre 650 e 1900 cm⁻¹ e a outra entre 2700 e 4000 cm⁻¹, que foram as duas regiões do espectro utilizadas na construção dos modelos de PCA e das cartas de controle.

No espectro do óleo vegetal não oxidado, as principais bandas foram em 3009 cm⁻¹ atribuída a estiramento da ligação dupla cis de olefinas (=CH); 2923 cm⁻¹ e 2854 cm⁻¹ características de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo metileno, respectivamente; a banda intensa em 1743 cm⁻¹ atribuída a estiramento do grupo C=O de éster; 1653 cm⁻¹ referente a estiramento de ligação dupla de olefinas (C=C); 1461 cm⁻¹ característica de dobramento simétrico no plano do grupo metileno; 1377 cm⁻¹ referente a dobramento simétrico no plano do grupo metila; as bandas em 1236, 1160, 1119 e 1098 cm⁻¹ atribuídas a estiramentos acoplados do grupo C-O de éster; e em 720 cm⁻¹ que pode ser atribuída a dobramento

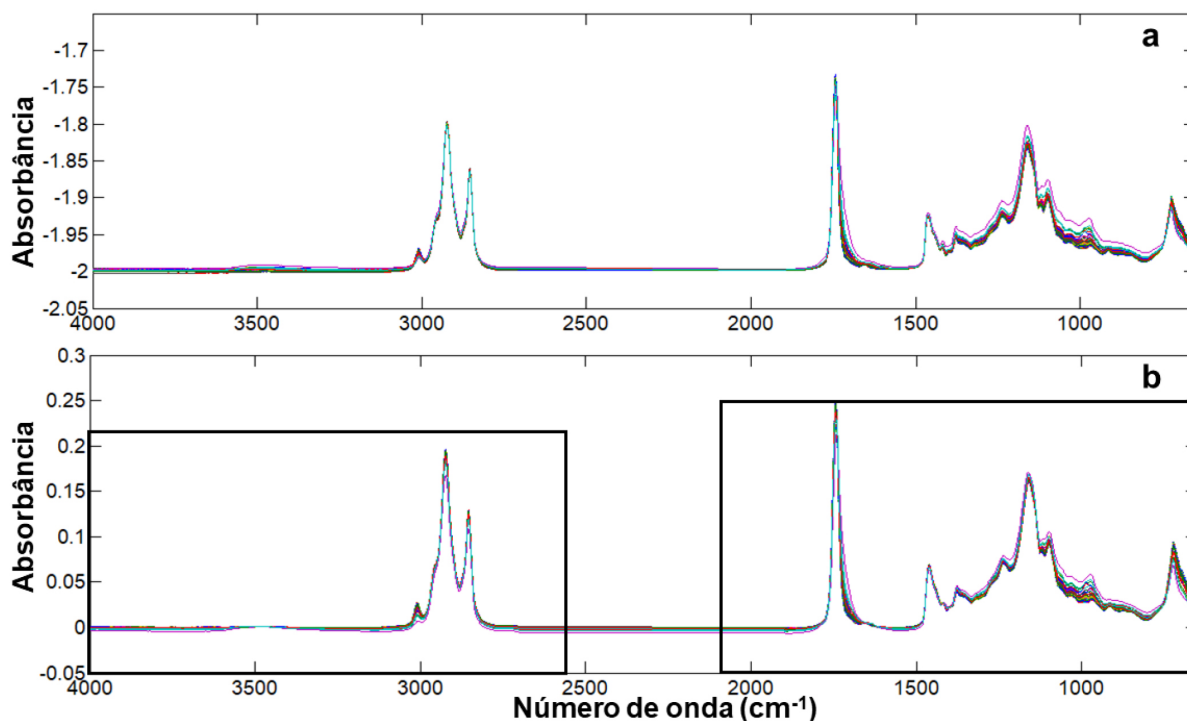


Figura 1. Espectros de FTIR-ATR na região de 4000 a 650 cm^{-1} das 123 amostras de óleo vegetal isolante: a) antes do pré-processamento e b) após o pré-processamento. As regiões marcadas em preto foram as regiões utilizadas para construção dos modelos

simétrico fora do plano de ligação dupla cis e dobramento assimétrico no plano do grupo metileno.⁴¹⁻⁴⁵

As bandas de absorção presentes no espectro de FTIR do OVI estão em acordo com o descrito na literatura.^{5,7,9} Visto que os óleos vegetais contêm, além dos triacilgliceróis, diversos componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferol, proteínas, vitaminas, fosfatídeos (lecitinas, cefalinas, fosfatidil inositol), esteróis (estigmasterol), ceras (palmitato de cetila), hidrocarbonetos insolúveis (esqualeno), carotenóides, clorofila, lactonas e metilcetonas. No processo de degradação dos óleos vegetais são formados compostos altamente reativos, como os radicais livres de ácidos graxos, que por sua vez originam aldeídos, dienos conjugados, hidroperóxidos, monômeros cíclicos e compostos poliméricos de alta massa molecular que degradam o óleo alterando suas propriedades físico-químicas e elétricas.^{5,7,9}

Durante o processo de oxidação do óleo vegetal, observou-se nos espectros de FTIR a diminuição da banda em 720 cm^{-1} , o que está de acordo com a quebra das ligações duplas cis; o aumento das bandas em 966 cm^{-1} e 984 cm^{-1} pode ser atribuído à formação de ligações duplas trans; as bandas em 1161 cm^{-1} e 1461 cm^{-1} permanecem praticamente inalteradas; a diminuição da banda em 1653 cm^{-1} pode ser atribuída à quebra de ligações duplas, enquanto, o alargamento da banda em torno de 1743 cm^{-1} para valores de menor frequência, pode ser atribuído à sobreposição de bandas de $\text{C}=\text{O}$ dos compostos carbonílicos formados durante a oxidação, como aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas. Além disso, as bandas em 2854 cm^{-1} e 2923 cm^{-1} , atribuídas a vibrações do grupo metileno, apresentaram variações muito pequenas; observou-se a diminuição da banda em 3009 cm^{-1} , que é atribuída à diminuição das ligações duplas cis e, finalmente, um pequeno aumento na absorbância em torno de 3475 cm^{-1} foi observado, o que pode ser atribuído a estiramento da ligação OH em hidroperóxidos e álcoois, que são formados durante a oxidação do óleo.^{41-44,46}

Com os espectros de FTIR pré-processados, construiu-se, primeiramente, o modelo de PCA com todas as amostras (matriz 123×2552) para análise exploratória dos dados. Na Figura 2 está

apresentado o gráfico de escores do modelo de PCA com duas componentes principais, no qual estão contidas as 123 amostras de óleo vegetal, conforme legenda da Tabela 1. A primeira componente principal (PC1) foi capaz de explicar 95,01% da variância dos dados, e a segunda componente, PC2, foi responsável por 2,13% da variância. As duas primeiras componentes principais da PCA somaram 97,14% da variância explicada, refletindo a contribuição dos constituintes do transformador (papel isolante, cobre, descarga elétrica e temperatura) na degradação do óleo vegetal. As PC's foram escolhidas com base no gráfico de autovalores, apresentado na Figura 1S do Material Suplementar, no qual foi possível avaliar a variância explicada dos dados em relação ao número de componentes. Uma detecção de *outliers* foi realizada e duas amostras que apresentaram valores de T^2 de Hotelling e Q residual acima do limite foram retiradas do conjunto de dados.

A numeração de 1 a 11 das amostras dos conjuntos 1 a 4 (Tabela 1), na Figura 2, corresponde aos tempos de 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360, 480 e 1080 horas, respectivamente, em que o óleo foi mantido em contato com os materiais (papel, cobre e ambos). Para as amostras dos conjuntos 5 a 12 (Tabela 1), a numeração de 1 a 10 corresponde ao tempo de aquecimento das amostras de 24, 48, 72, 96, 120, 164, 180, 240, 360 e 480 horas, respectivamente, enquanto a numeração das amostras submetidas a apenas descargas elétricas (\blacklozenge) corresponde ao número de descargas disruptivas aplicadas, sendo 10, 20, 50, 100, 200, 300, 500, 800 e 1000 descargas.

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

Na Figura 3 é apresentado o gráfico de *loadings* da PC1 versus número de onda, mostrando a contribuição das bandas espectrais para a primeira componente principal. Por meio da análise do gráfico de *loadings* da PC1, é possível observar que as regiões espectrais mais importantes para a distribuição das amostras na PC1 estão relacionadas com vibrações do grupo $\text{C}=\text{O}$ e de ligações duplas

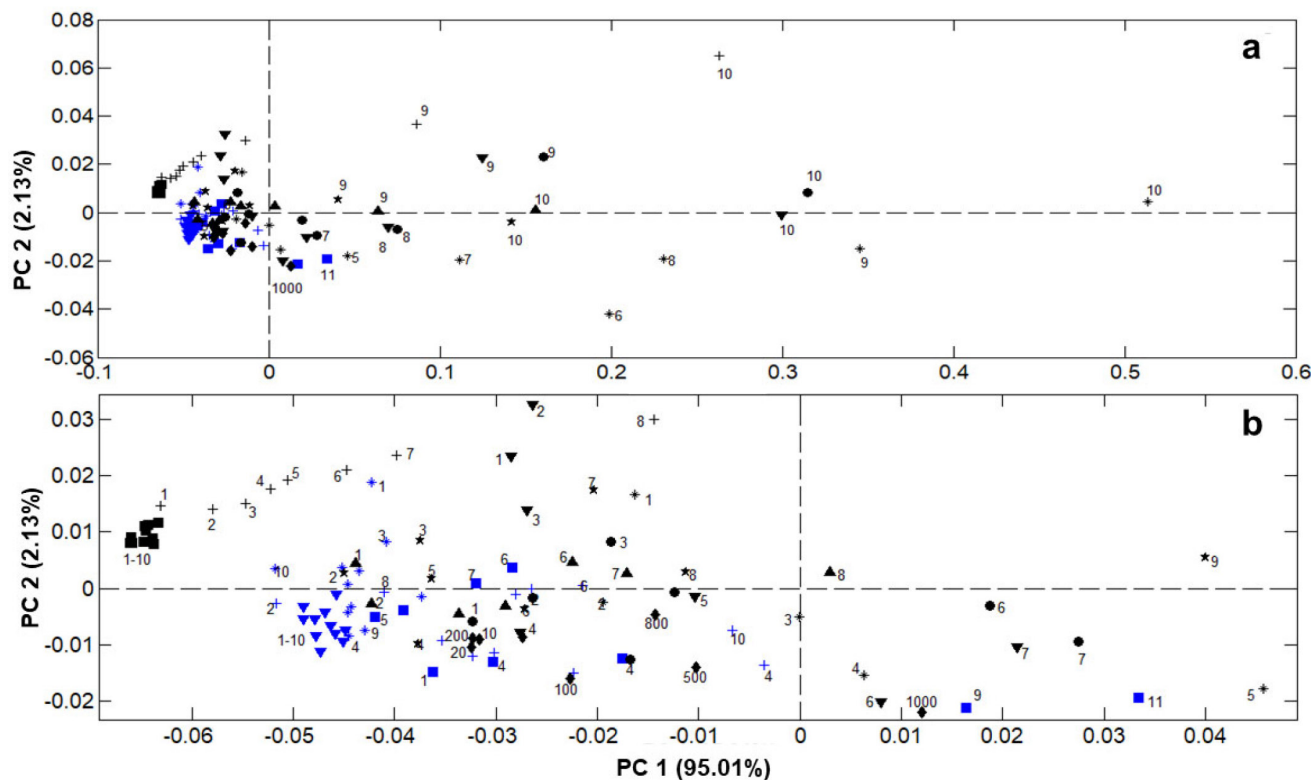


Figura 2. Gráfico de escores do modelo da PCA construído com os dados de FTIR: a) PC2 vs. PC1 e b) região central do gráfico da PC2 vs. PC1 ampliada, sendo OVI puro (▼), OVI + P (*), OVI + Cu (■), OVI + P + Cu (+), OVI + DE (◆), OVI + T (▲), OVI + P + T (★), OVI + Cu + T (●), OVI + P + Cu + T (▼), OVI + DE + T (*), OVI + P + Cu + DE (■) e OVI + P + Cu + DE + T (+)

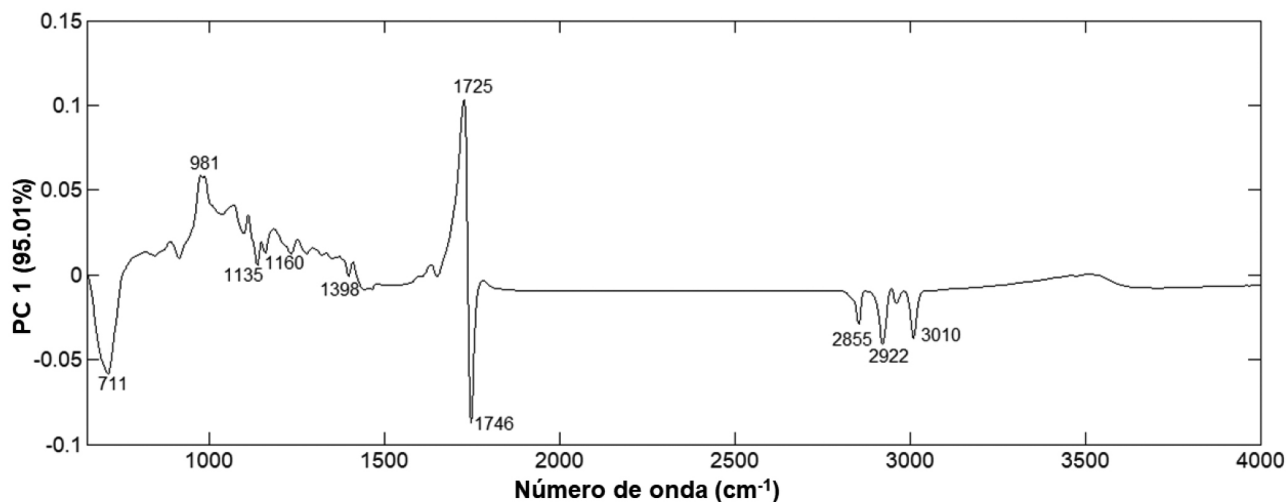


Figura 3. Gráfico de loadings de PC1 vs. número de onda do modelo de PCA dos dados de FTIR

trans, no lado positivo em 1725 cm^{-1} e 981 cm^{-1} , respectivamente, que estão associadas à degradação do óleo vegetal, como formação de compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) e isomerização.⁵ No lado negativo da PC1, as bandas mais importantes para o modelo são em 3010, 1746, 1160, 1135 e 711 cm^{-1} , que podem ser atribuídas, respectivamente, a vibrações das ligações duplas cis, do grupo C=O de éster e às três últimas a vibrações da ligação C-O-C de éster, e estão associadas a óleo vegetal não oxidado, uma vez que são bandas relacionadas à insaturação da cadeia de ácidos graxos insaturados, como ácido oleico, e ao grupo éster do triglicéride, constituintes naturais do óleo vegetal.⁴⁶

Analisando o gráfico de escores da PC2 (Figura 2), observa-se que as amostras que não foram submetidas a aquecimento estão

distribuídas no lado negativo da PC2. O gráfico de *loadings* da PC2, apresentado na Figura 2S em Material Suplementar, forneceu resultados semelhantes aos da PC1, uma vez que a maior parte das amostras se distribuiu no lado negativo da PC1 e PC2.

A PCA mostra uma tendência de separação das amostras de acordo com o nível de degradação do óleo vegetal. As amostras sem aquecimento (▼, *, ■, +, ■) (Figura 2b) estão distribuídas no lado negativo da PC1, juntamente com as amostras aquecidas por menor tempo, até 120 horas (amostras de 1 a 5), sem a contribuição do cobre e das descargas elétricas (▲, ★), de forma que essas amostras apresentam menor nível de degradação, como indicado pelas bandas em 3010, 1746, 1160, 1135 e 711 cm^{-1} no gráfico de *loadings* da PC1 que podem estar relacionadas a grupos constituintes do próprio

óleo vegetal, como os triglicerídeos e ácidos graxos insaturados.⁸ No lado positivo da PC1 estão distribuídas as amostras submetidas a aquecimento (▲,★,●,▼,*,+) e as que foram submetidas a diferentes quantidades de descargas elétricas (◆); enquanto as amostras com maior tempo de aquecimento, acima de 240 horas (amostras 8, 9 e 10) juntamente com a ação do cobre (●,▼) e das descargas elétricas (*,+) encontram-se mais afastadas no lado positivo da PC1, de forma que essas amostras apresentam maior nível de degradação, justificado pelas bandas em 1725 cm⁻¹ e 981 cm⁻¹ no gráfico de *loadings* da PC1 que podem estar relacionadas a produtos de degradação que foram sendo formados à medida que o óleo foi aquecido por um maior período, como epóxido.⁵

A tendência de separação das amostras observada na PCA de acordo com o nível de oxidação do óleo vegetal, pode ainda ser corroborada pelos compostos identificados nas amostras de óleo por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Para corroborar com os dados de FTIR, construiu-se o modelo de PCA com os dados cromatográficos que está apresentado em Material Suplementar. Os dados obtidos por GC-MS explicam o comportamento das amostras em relação a composição do óleo vegetal. A técnica de cromatografia gasosa, apesar de ser mais laboriosa, é mais sensível que a espectroscopia FTIR, assim, fornece mais informações sobre a composição da amostra e possibilita a identificação de compostos que estão presentes em menor concentração na amostra, o que a técnica de FTIR não permite. Para o modelo de PCA construído com os dados cromatográficos foram selecionados quatro componentes principais que explicam 89,79% da variância dos dados. Na Figura 3S do Material Suplementar é possível visualizar o gráfico de escores PC2 vs. PC1, em que PC1 explica 53,45% da variância dos dados e PC2 foi responsável por 21,87% da variância. Nas Figuras 4S e 5S, em Material Suplementar, estão apresentados os gráficos de *loadings* das PC1 e PC2, respectivamente, que descrevem os compostos, identificados por GC-MS, que explicam a distribuição das amostras no modelo de PCA.

A partir da correlação entre os gráficos de escores e *loadings* da PCA (Figuras 3S, 4S e 5S), pode-se observar que amostras submetidas a maior tempo de aquecimento, 240 horas (amostras 5), juntamente com a ação das descargas elétricas (*) e do cobre (●), foram distribuídas no primeiro quadrante da PCA. Isso foi explicado pela formação dos compostos de degradação do óleo vegetal, como aldeídos, álcoois e epóxido, no lado positivo da PC1 no gráfico de *loadings*, sendo as amostras de óleo com maior nível de degradação.^{5,16} As amostras distribuídas no segundo quadrante da PCA, que sofreram a ação do cobre (●), descargas elétricas (*) e aquecimento por 120 e 180 horas (amostras 3 e 4), foram explicadas pela formação dos compostos de degradação do óleo vegetal, como aldeídos, álcoois e glicidil, nos lados positivo de PC1 e negativo de PC2 no gráfico de *loadings*. As amostras distribuídas no terceiro quadrante da PCA, são as amostras com menor tempo de aquecimento, inferior a 120 horas (amostras 2 e 3), cuja distribuição foi explicada pelo composto glicidil (lado negativo da PC2 no gráfico de *loadings*), que é um produto da degradação térmica do óleo vegetal.⁴⁷⁻⁴⁹ Por fim, as amostras distribuídas no quarto quadrante são as que não foram submetidas ao aquecimento (▼,*,■,+), cuja distribuição foi explicada pelos compostos antioxidantes do óleo, como 2,6-di-terc-butil-*p*-cresol (DBPC), tocoferol, stigmasterol e sitosterol, pelas duas PC's, tanto pelo lado negativo da PC1 quanto pelo positivo de PC2 no gráfico de *loadings*; sendo, portanto, amostras não oxidadas ou com baixo nível de degradação, uma vez que os antioxidantes não foram degradados. As duas amostras mais distantes no lado positivo da PC1 são as que foram submetidas a descargas elétricas (*) juntamente com maior tempo de aquecimento, 180 e 240 horas (amostras 4 e 5), apresentando maior nível de degradação do óleo vegetal. Isso evidencia a ação das

descargas elétricas e do aquecimento sobre a oxidação do óleo vegetal.

Os compostos identificados por GC-MS corroboraram com as bandas de absorção presentes nos espectros de FTIR das amostras de OVI para evidenciar que o aquecimento é o fator que exerce maior influência na degradação do óleo, e descargas elétricas e cobre reforçam tal degradação.⁵⁰

Construção das cartas de controle multivariadas

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

Parte dos equipamentos elétricos é fornecida ao usuário final já preenchida com óleo isolante, o que faz com que o fluido entre em contato com o isolante sólido e outros materiais do transformador antes da energização.⁵¹ A fim de estabelecer um modelo mais próximo da realidade, o conjunto controle é composto por amostras de fluido isolante que simulam o ambiente interno do transformador antes da energização. Para isso, utilizou-se amostras do óleo vegetal novo, juntamente com amostras do óleo em contato com materiais do transformador, como papel isolante e cobre, por até 1080 horas. Uma vez dentro do transformador, o óleo não pode mais ser considerado um óleo novo conforme definido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) e suas propriedades são consideradas da mesma maneira que aquelas aplicáveis ao óleo usado, mesmo que o equipamento não tenha sido energizado.^{51,52} Assim, a fim de certificar a normalidade dessas amostras quanto aos padrões aceitáveis estabelecidos nas normas reguladoras para OVI, para que pudessem constituir o conjunto controle das cartas Q e T², dois parâmetros utilizados para monitoramento do fluido vegetal, viscosidade e índice de acidez, foram avaliados. Esses dois parâmetros são importantes porque podem afetar o resfriamento e o desempenho do equipamento. Os valores de acidez e viscosidade dos OVIs são naturalmente mais altos que os dos óleos minerais. Os ácidos formados no processo de oxidação do óleo vegetal podem se polimerizar, dificultando a transferência de calor para o meio ambiente; e aumentos na viscosidade do óleo ao longo do tempo de uso dificultam a circulação do fluido por convecção e, conseqüentemente, o resfriamento do equipamento.⁵² Daí a importância da análise desses parâmetros das amostras do conjunto controle.

O índice de acidez das amostras do conjunto controle apresentou valores entre 0,01 mg KOH g⁻¹ para o OVI novo e 0,3 mg KOH g⁻¹ para a amostra de OVI em contato com cobre por 1080 horas; enquanto a viscosidade apresentou valores entre 33,02 mm² s⁻¹ para o OVI novo e 36,70 mm² s⁻¹ para a amostra de OVI em contato com cobre por 1080 horas. De acordo com as diretrizes para supervisão e manutenção do óleo vegetal isolante de equipamentos elétricos (ABNT NBR-16518/2017), os valores de índice de acidez e viscosidade para provocar uma investigação do transformador são valores superiores a 0,3 mg KOH g⁻¹ para acidez e um aumento de viscosidade, a 40 °C, maior que 10% em relação ao valor antes da energização; e valores de viscosidade acima de 50,0 mm² s⁻¹ indicam que o óleo vegetal necessita de ação corretiva, como regeneração ou substituição. Assim, de acordo com o estabelecido na norma técnica ABNT NBR-16518/2017, os valores de viscosidade e índice de acidez das amostras do conjunto controle estão dentro dos valores aceitáveis estabelecidos pela norma, podendo ser consideradas amostras que "atendem aos valores-limite".⁵²

A PCA dos dados das análises cromatográficas mostrou similaridade do perfil cromatográfico das amostras do conjunto controle, uma vez que essas amostras foram distribuídas no quarto quadrante do gráfico de escores da PC2 versus PC1 (Figura 3S em Material Suplementar). Essa distribuição no quarto quadrante é justificada pelos compostos antioxidantes DBPC, tocoferol, sitosterol

e stigmaterol, tanto pela PC1 (parte negativa) quanto pela PC2 (parte positiva), conforme gráficos de *loadings* apresentados nas Figuras 4S e 5S. Esses resultados corroboram com os dados dos parâmetros físico-químicos e, juntos, mostram que as amostras do conjunto controle são óleo vegetal não oxidado ou com baixo nível de oxidação.

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

Construção das cartas Q residual e T^2 de Hotelling

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

O conjunto controle contém 44 amostras (conjuntos 1 a 4) que simulam o ambiente interno do transformador antes da energização, conforme legenda da Tabela 1. Todas as amostras do conjunto controle são amostras que atendem aos valores-limite estabelecidos pelas diretrizes para supervisão e manutenção de óleo vegetal isolante de equipamentos elétricos (ABNT NBR-16518/2017).⁵²

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

Na Figura 4 está apresentada a carta Q residual construída a partir do modelo PCA dos espectros de FTIR das amostras controle, com limites de 95 e 99% de confiança. Esses limites foram estabelecidos uma vez que as amostras degradadas estavam localizadas acima do limite de 99%, enquanto no intervalo entre 95 e 99% estavam localizadas as amostras no início do processo de degradação.

Os valores de Q residual para o conjunto teste podem ser comparados com os valores limites de 95 e 99% de confiança, estabelecidos no gráfico de controle multivariado e, portanto, as

amostras “sob controle” e “fora de controle” podem ser visualizadas nesse gráfico (Figura 4). Uma amostra é considerada “sob controle” quando seu valor de Q residual for encontrado dentro do limite de controle, abaixo da linha pontilhada.

Na Figura 4b é possível observar que as amostras que estão dentro do limite de controle são as amostras submetidas apenas a descargas elétricas (◆) sem ação da temperatura, e as amostras de óleo puro (▲), óleo em contato com papel (★) e óleo em contato com cobre (●) submetidas a até 48 horas de aquecimento. As amostras do conjunto controle, que simulam o transformador antes da energização, também estão “sob controle”, com exceção da amostra de OVI em contato com cobre (■) por 1080 horas que apresentou maior valor residual quando comparado às outras amostras. Tal comportamento pode ser justificado pelos altos valores de acidez e viscosidade encontrados para essa amostra. Isso mostra que com um maior tempo de contato com cobre, o óleo deve ser monitorado. Todas as outras amostras do conjunto teste estão fora dos limites de controle, mostrando que o tempo de aquecimento é o principal parâmetro que causa modificação no comportamento das amostras, uma vez que à medida que o tempo de aquecimento das amostras aumenta, há um aumento nos valores residuais, mostrando assim, que a variância do conjunto controle não é suficiente para explicá-las. Uma tendência no aumento dos resíduos das amostras com o aumento do tempo de aquecimento é observada em todos os sistemas estudados.

Como observado nos resultados obtidos na carta Q , a temperatura é o fator que exerce maior ação sobre a degradação do óleo vegetal e ainda, que descarga elétrica, papel e cobre reforçam o efeito do aquecimento na degradação do OVI.

A carta T^2 de Hotelling, apresentada na Figura 5, corroborou para explicar que a temperatura é o fator estudado que exerce maior influência no modelo de monitoramento da qualidade do óleo vegetal isolante, uma vez que as amostras que estão fora de controle na carta T^2 são amostras que possuem maior variabilidade e maior tempo de aquecimento. Foi observado, tanto na carta T^2 de Hotelling quanto nos escores da PCA (Figura 2), uma tendência de afastamento dessas amostras, com valores mais positivos na PC1. Assim como na carta T^2 , essas amostras também foram observadas como fora de controle na carta Q residual (Figura 4).

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se nas transições vibracionais e rotacionais nas ligações das moléculas, e

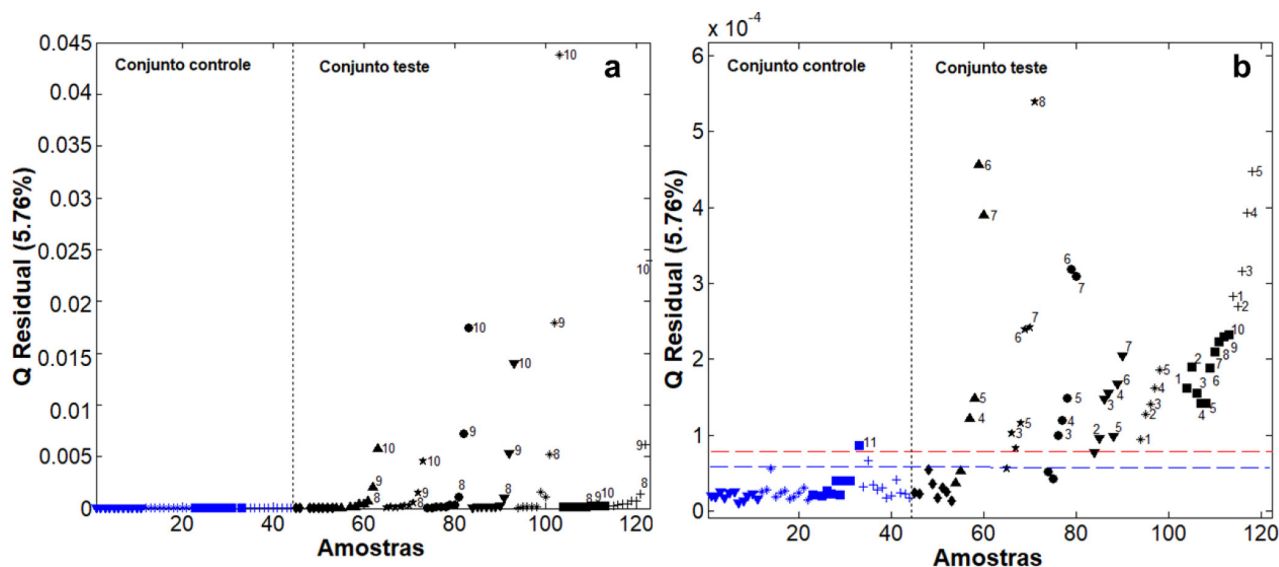


Figura 4. Carta de controle multivariada com amostras do conjunto controle e conjunto teste: a) carta Q com todas as amostras e b) ampliação da carta Q com os respectivos níveis de confiança estabelecidos de 95 % (---) e 99 % (---), sendo OVI puro (▼), OVI + P (*), OVI + Cu (■), OVI + P + Cu (+), OVI + DE (◆), OVI + T (▲), OVI + P + T (★), OVI + Cu + T (●), OVI + P + Cu + T (▼), OVI + DE + T (*), OVI + P + Cu + DE (■) e OVI + P + Cu + DE + T (+)

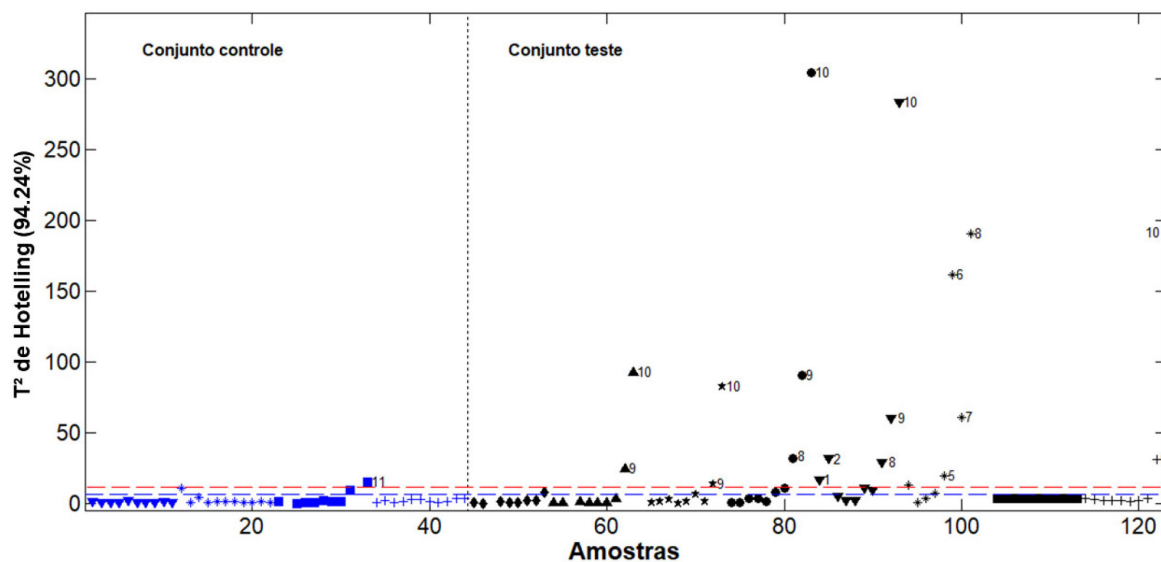


Figura 5. Gráfico da carta T^2 de Hotelling, sendo OVI puro (∇), OVI + P ($*$), OVI + Cu (\blacksquare), OVI + P + Cu (\blacklozenge), OVI + DE (\blacklozenge), OVI + T (\blacktriangle), OVI + P + T (\blackstar), OVI + Cu + T (\bullet), OVI + P + Cu + T (\blacktriangledown), OVI + DE + T ($*$), OVI + P + Cu + DE (\blacksquare) e OVI + P + Cu + DE + T (\blackplus)

na região do infravermelho médio ocorrem transições fundamentais, em que pequenas diferenças na estrutura e na constituição de uma molécula resultam em mudanças significativas no perfil e na distribuição das bandas de absorção no espectro.⁵³ Por isso, pequenas diferenças ou semelhanças entre dois espectros, constituem evidências da identidade dos compostos que produzem os espectros, e assim, possibilitam a classificação das amostras em relação ao conjunto controle na carta de controle multivariada.

A carta Q residual foi construída com base na PCA das amostras controle, e as bandas que possuem maior contribuição para as

amostras “sob controle” estão apresentadas nas Figuras 6a e 6b por meio dos gráficos de *loadings* das PC1 e PC2 *versus* número de onda, respectivamente. Como discutido anteriormente, as vibrações das ligações duplas cis (3010 cm^{-1}), do grupo C=O de éster (1746 cm^{-1}), do grupo metila (1368 cm^{-1}) e a vibrações da ligação C-O-C de éster ($1218, 1160, 1135$ e 709 cm^{-1}) estão associadas a óleo vegetal não oxidado.

Em relação a parte não modelada, representada na Figura 6c por meio do gráfico de número de onda *versus* Q residual, verifica-se que a diferenciação das amostras se deu pelas vibrações do grupo metileno,

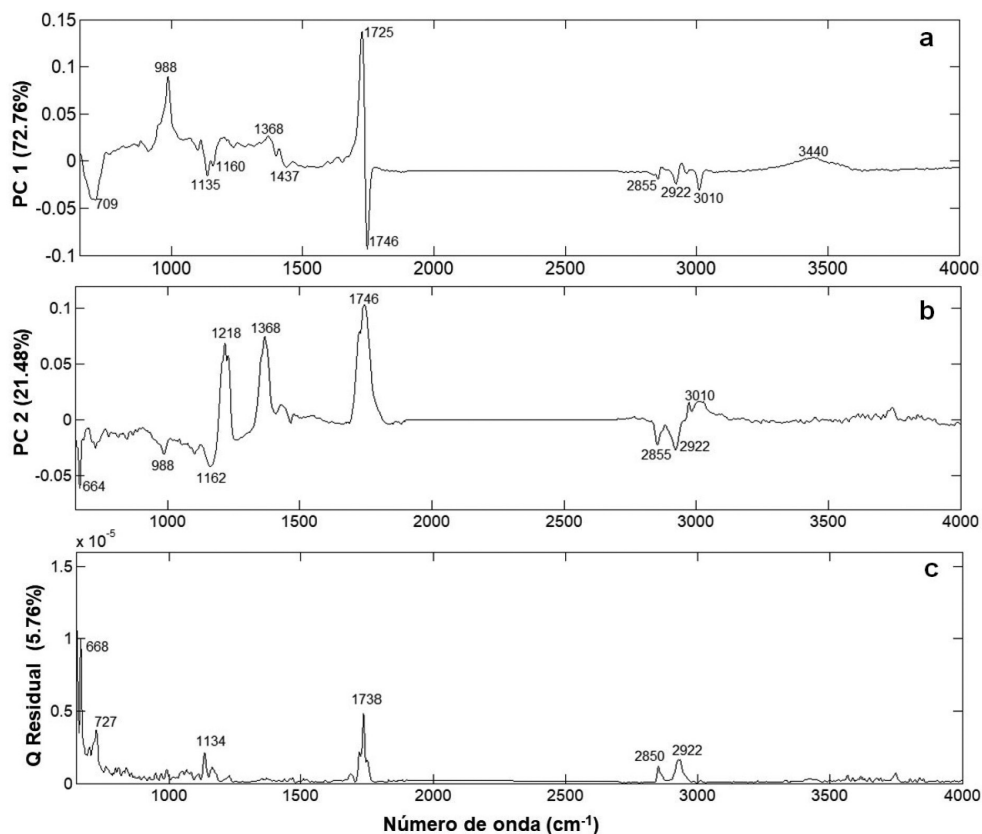


Figura 6. a) Gráfico de *loadings* de PC1 *versus* número de onda do modelo de PCA para as amostras controle, b) gráfico de *loadings* de PC2 *versus* número de onda do modelo de PCA para as amostras controle e c) gráfico de Q residual *versus* número de onda

atribuídas às bandas em 2922 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (ν_{as} e ν_{s} CH_2); vibrações da carbonila, atribuídas à banda em 1738 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$); vibrações do grupo C-O-C de éster, atribuídas à banda em 1134 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$); e vibrações das olefinas, atribuídas à banda em 727 cm^{-1} (ν_{as} =CH).

[INSERIR FIGURA 6]

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

A combinação da espectroscopia FTIR e carta de controle multivariada pode ser empregada para o monitoramento da qualidade do fluido isolante de transformadores em análises de rotina, uma vez que o método é capaz de distinguir estados de envelhecimento do óleo que podem ser explorados para tomadas de decisões sobre ações corretivas no óleo isolante e manutenção de transformadores. Além disso, o método é rápido, permite análises *in situ* e apresenta a vantagem do uso de pouco volume de amostras para a análise.^{54,55}

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

CONCLUSÕES

Neste trabalho, a espectroscopia na região do infravermelho médio e cartas de controle multivariadas, baseadas na PCA, foram empregadas no desenvolvimento de uma metodologia para monitorar a qualidade de óleo vegetal isolante mais utilizado nos mercados nacional e internacional. O método proposto é simples, rápido, não necessita da preparação prévia da amostra e segue os princípios da química verde. Além disso, o método é adaptável ao monitoramento do processo de envelhecimento do óleo, o que pode ser realizado em campo por meio dos equipamentos portáteis. As cartas de controle podem ser facilmente atualizadas com adição de novas amostras de diferentes lotes e origens, uma vez que a atualização requer a aquisição de espectros na região do infravermelho de um conjunto de amostras dentro dos padrões estabelecidos pelas normas regulamentadoras para calcular novos limites para as cartas de controle.

Assim, o método proposto consiste em uma alternativa viável que pode ser usada pelas empresas responsáveis pela manutenção e controle de qualidade de fluidos isolantes, pois permite monitorar o processo de envelhecimento do óleo, bem como guiar o plano de manutenção de transformadores, a fim de determinar possíveis falhas térmicas ou elétricas em estados ainda incipientes.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Os gráficos de autovalores, *loadings* da PC2 obtidos com os dados de FTIR e escores e *loadings* da PCA obtidos com os dados da análise cromatográfica estão disponíveis em <http://quimicanova.sbg.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a M. V. B. Zanoni por contribuições experimentais, o suporte tecnológico do Instituto Nacional de Tecnologias Alternativas para Detecção, Avaliação Toxicológica e Remoção de Micropoluentes e Radioativos, INCT-DATREM (FAPESP #2014/50945-4; CNPq #465571/2014-0) e do Núcleo de Separadores Compactos (NUSEC). Agradecem também ao CNPq pelo apoio por meio de bolsas do CNPq (#150223/2019-6; #154112/2019-4), o apoio financeiro das agências brasileiras de pesquisa CAPES (Código Financeiro 001) e FAPEMIG, além do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG) e do Instituto Federal do Sul de Minas Gerais (IFSULDEMINAS) pelo apoio.

REFERÊNCIAS

- Genga Devi, K.; Ravindran, M.; Senthil Kumar, S.; *Proc. 10th Int. Conf. Intell. Syst. Control. ISCO* **2016**, 1. [Crossref]
- Spohner, M.; *IEEE 19th Int. Conf. Dielectr. Liq. ICDL* **2017**, 1. [Crossref]
- Chronis, I.; Kalogeropoulou, S.; Psomopoulos, C. S.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *28*, 33828. [Crossref]
- Wilhelm, H. M.; Tulio, L.; Jasinski, R.; Almeida, G.; *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2011**, *18*, 714. [Crossref]
- Fox, N. J.; Stachowiak, G. W.; *Tribol. Int.* **2007**, *40*, 1035. [Crossref]
- Rafiq, M.; Shafique, M.; Azam, A.; Ateeq, M.; Khan, I. A.; Hussain, A.; *Molecules* **2020**, *25*, 3901. [Crossref]
- Rafiq, M.; Lv, Y. Z.; Zhou, Y.; Ma, K. B.; Wang, W.; Li, C. R.; Wang, Q.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *52*, 308. [Crossref]
- Shen, Z.; Wang, F.; Wang, Z.; Li, J.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2021**, *141*, 110783. [Crossref]
- Mohan Rao, U.; Fofana, I.; Jaya, T.; Rodriguez-Celis, E. M.; Jalbert, J.; Picher, P.; *IEEE Access* **2019**, *7*, 184552. [Crossref]
- Rouse, T. O.; *IEEE Electr. Insul. Mag.* **1998**, *14*, 6. [Crossref]
- Liao, R.; Hao, J.; Chen, G.; Ma, Z.; Yang, L.; *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2011**, *18*, 1626. [Crossref]
- Bandara, K.; Ekanayake, C.; Saha, T. K.; Annamalai, P. K.; *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2016**, *23*, 246. [Crossref]
- Sbravati, A.; *Distributed Energy: The Journal of Energy Efficiency & Reliability*, 2020, p. 14.
- Behjat, V.; Vahedi, A.; *Electrical Engineering* **2013**, *95*, 135. [Crossref]
- Chandrasekar, S.; Montanari, G. C.; *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2014**, *21*, 1251. [Crossref]
- Waltking, A. E.; Seery, W. E.; Bleffert, G. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1975**, *52*, 96. [Crossref]
- Danikas, M.; Sarathi, R.; Morsalin, S.; *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* **2020**, *10*, 5742. [Crossref]
- Wang, X.; Tang, C.; Huang, B.; Hao, J.; Chen, G.; *Energies* **2018**, *11*, 487. [Crossref]
- Meira, M.; Ruschetti, C.; Álvarez, R.; Catalano, L.; Verucchi, C.; *IET Generation, Transmission & Distribution* **2019**, *13*, 5441. [Crossref]
- Chen, S.; Chen, Y.; Yu, N.; Pang, X.; Zhang, L.; Han, Z.; Feng, G.; Jia, Y.; Xu, T.; *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *493*, 012069. [Crossref]
- Botelho, B. G.; Mendes, B. A. P.; Sena, M. M.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 1416. [Crossref]
- Morro, F. G.; Schnitzler, D. C.; *Quim. Nova* **2021**, *44*, 936. [Crossref]
- Sun, X.; Lin, W.; Li, X.; Shen, Q.; Luo, H.; *Anal. Methods* **2015**, *7*, 3939. [Crossref]
- Goh, K. M.; Maulidiani, M.; Rudyanto, R.; Wong, Y. H.; Ang, M. Y.; Yew, W. M.; Abas, F.; Lai, O. M.; Wang, Y.; Tan, C. P.; *Talanta* **2019**, *198*, 215. [Crossref]
- Medeghini, L.; Mignardi, S.; De Vito, C.; Conte, A. M.; *Microchem. J.* **2016**, *125*, 224. [Crossref]

26. Nunes, K. M.; Andrade, M. V. O.; Almeida, M. R.; Sena, M. M.; *Food Anal. Methods* **2020**, *13*, 1699. [Crossref]
27. Nunes, K. M.; Andrade, M. V. O.; Almeida, M. R.; Fantini, C.; Sena, M. M.; *Microchem. J.* **2019**, *147*, 582. [Crossref]
28. Siteo, B. V.; Costa, L. G. da; Santos, B. A. dos; Santos, D. Q.; Waldomiro Neto, B.; *Quim. Nova* **2020**, *43*, 1. [Crossref]
29. Barbosa, C. D.; Baqueta, M. R.; Rodrigues Santos, W. C.; Gomes, D.; Alvarenga, V. O.; Teixeira, P.; Albano, H.; Rosa, C. A.; Valderrama, P.; Lacerda, I. C. A.; *LWT – Food Sci. Technol.* **2020**, *133*, 109875. [Crossref]
30. Margaritis, A.; Soenen, H.; Fransen, E.; Pipintakos, G.; Jacobs, G.; Blom, J.; Van den bergh, W.; *Constr. Build. Mater.* **2020**, *244*, 118276. [Crossref]
31. Godinho, M. S.; Blanco, M. R.; Gambarra Neto, F. F.; Lião, L. M.; Sena, M. M.; Tauler, R.; De Oliveira, A. E.; *Talanta* **2014**, *129*, 143. [Crossref]
32. Almeida, M. R.; Logrado, L. P. L.; Zacca, J. J.; Correa, D. N.; Poppi, R. J.; *Talanta* **2017**, *174*, 628. [Crossref]
33. *ABNT NBR 16431, Equipamento elétrico – Determinação da compatibilidade de materiais empregados com óleo vegetal isolante*; Associação Brasileira de Normas Técnicas: Brasil, 2015.
34. Wada, J.; Ueta, G.; Okabe, S.; Amimoto, T.; *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2013**, *20*, 1388. [Crossref]
35. Tôres, A. R.; de Oliveira, A. D. P.; Grangeiro, S.; Fragosó, W. D.; *J. Process Control* **2018**, *69*, 97. [Crossref]
36. Wise, B. M.; Gallagher, N. B.; Bro, R.; Shaver, J. M.; Windig, W.; Koch, R. S.; *PLS_Toolbox Version 4.0 for use with MATLAB™*; Manson, 2006; pp. 414.
37. Ávila, T. C.; Poppi, R. J.; Lunardi, I.; Tizei, P. A. G.; Pereira, G. A. G.; *Biotechnol. Prog.* **2012**, *28*, 1598. [Crossref]
38. Miller, J.N.; Miller, J. .; *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*; Pearson Education Limited, Ed.; 5th ed.; Edinburgh Gate, 2005.
39. *ABNT NBR 14248, Produtos de petróleo – Determinação do número de acidez e basicidade – Método do indicador*; Associação Brasileira de Normas Técnicas: Brasil, 2009.
40. *ABNT NBR 10441, Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica*; Associação Brasileira de Normas Técnicas: Brasil, 2014.
41. Muik, B.; Lendl, B.; Molina-Diaz, A.; Valcarcel, M.; Ayora-Cañada, M. J.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *593*, 54. [Crossref]
42. Herculano, L. S.; Lukasiewicz, G. V. B.; Sehn, E.; Torquato, A. S.; Belançon, M. P.; Savi, E.; Kimura, N. M.; Malacarne, L. C.; Baesso, M. L.; Astrath, N. G. C.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2021**, *245*, 118877. [Crossref]
43. Cucos, A.; Budrugaec, P.; Lingvay, I.; Bors, A. M.; Voina, A.; *Rev. Chim.* **2018**, *69*, 2366. [Crossref]
44. Tudorachi, N.; Mustata, F.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *119*, 1703. [Crossref]
45. Vlachos, N.; Skopelitis, Y.; Psaroudaki, M.; Konstantinidou, V.; Chatzilazarou, A.; Tegou, E.; *Anal. Chim. Acta* **2006**, *573–574*, 459. [Crossref]
46. Guillén, M. D.; Cabo, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74*, 1281. [Crossref]
47. Cheng, W.; Liu, G.; Liu, X.; *J. Agric. Food Chem.* **2016**, *64*, 5919. [Crossref]
48. Cheng, W. W.; Liu, G. Q.; Wang, L. Q.; Liu, Z. S.; *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2017**, *16*, 263. [Crossref]
49. Haines, T. D.; Adlaf, K. J.; Pierceall, R. M.; Lee, I.; Venkatasubramanian, P.; Collison, M. W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2011**, *88*, 1. [Crossref]
50. Wang, K.; Wang, F.; Li, J.; Zhao, Q.; Wen, G.; Zhang, T.; *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2018**, *25*, 1621. [Crossref]
51. *ABNT NBR 10576, Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção*; Associação Brasileira de Normas Técnicas: Brasil, 2006.
52. *ABNT NBR 16518, Óleo vegetal isolante para equipamentos elétricos – Diretrizes para supervisão e manutenção*; Associação Brasileira de Normas Técnicas: Brasil, 2017.
53. Coates, J.; *Encycl. Anal. Chem.* **2006**, 10815. [Crossref]
54. De Santana, F. B.; Gontijo, L. C.; Mitsutake, H.; Mazivila, S. J.; De Souza, L. M.; Borges Neto, W.; *Food Chem.* **2016**, *209*, 228. [Crossref]
55. Mazivila, S. J.; *Talanta* **2018**, *180*, 239. [Crossref]