



UnB

Universidade de Brasília

Instituto de Química

LARISSA WANZELLER LEMOS

**DETERMINAÇÃO DO ADITIVO DBPC EM ÓLEO ISOLANTE UTILIZANDO
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Brasília, DF

2022

Larissa Wanzeller Lemos

**DETERMINAÇÃO DO ADITIVO DBPC EM ÓLEO ISOLANTE UTILIZANDO
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE
MASSAS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof.º Dr. Cyro Lucas Silva Chagas

Brasília, DF

2022

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1. Tipos de óleos	12
2.2. Legislação vigente	13
2.3. Parâmetros de qualidade	13
2.4. Ensaio realizados	16
2.4.1. Cor e aparência	16
2.4.2. Densidade	16
2.4.3. Fator de perdas dielétrica e resistividade	17
2.4.4. Índice de neutralização	17
2.4.5. Rigidez dielétrica	18
2.4.6. Tensão Interfacial	18
2.4.7. Teor de água	18
2.5. Cromatografia gasosa para análise de óleos isolantes	19
2.5.1. Determinação de gases livres e dissolvidos	19
2.5.2. Determinação de teor de dibenzil dissulfeto (DBDS)	19
2.5.3. Determinação do teor de 2,6 di-terc-butil-p-cresol (DBPC)	20
2.6. FTIR para análise de óleo e aditivos	20
3. METODOLOGIA.....	22
3.1. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS)	22

3.1.1. Equipamento e parâmetros	22
3.1.2. Calibração e preparo da amostra	23
3.2. Espectrômetro de Infravermelho (FT-IR)	24
3.2.1. Equipamento e parâmetros	24
3.2.2. Calibração e preparo da amostra	24
3.3. Outros ensaios	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-MS)	25
4.2. Espectrômetro de Infravermelho (FT-IR)	27
4.3. Outros ensaios	29
5. CONCLUSÃO.....	32
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

RESUMO

O 2,6-di-terc-butil-p-cresol (DBPC) é um aditivo de óleo mineral isolante utilizado em transformadores de tensão elétrica para prevenir a oxidação precoce, estendendo a vida útil do óleo, e também prevenindo acidentes relacionados a transmissão de energia elétrica. Todavia, esse aditivo é consumido ao longo dos anos, e, portanto, o monitoramento de sua concentração é crucial para manutenção de funcionamento dos transformadores. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é implementar um método de análise de teor de DBPC utilizando cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas, comparando-o com um método por espectroscopia por infravermelho, a fim de verificar se o método implementado é confiável. Foi observado que embora o método proposto seja capaz de identificar e quantificar o DBPC, este ainda necessita de ajustes, devido a disparidade entre os resultados obtidos quando a amostra de óleo já se encontra muito desgastada devido tempo de residência no transformador.

Palavras chave: DBPC, aditivo, óleo mineral isolante, cromatografia gasosa, infravermelho.

ABSTRACT

2,6-di-tert-butyl-p-cresol (DBPC) is an insulating mineral oil additive used in voltage transformers to prevent premature oxidation, extending the usage life of the oil, and also preventing accidents related to the transmission of electrical energy. However, this additive is consumed over the years, and therefore, monitoring its concentration is crucial for the proper maintenance of the transformers. Therefore, the objective of this study is to implement a method for analyzing the content of DBPC using gas chromatography coupled to a mass spectrometer, comparing it with an infra-red spectroscopy method, in order to verify if the implemented method is reliable. It was observed that although the proposed method is capable to identify and quantify the DBPC, it still needs adjustments, due to the disparity between the results obtained when the oil sample is already worn out due to the residence time in the transformer.

Keywords: DBPC, additive, insulating mineral oil, gas chromatography, infra-red.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comportamento de degradação do óleo isolante ao longo do tempo ...	11
Figura 2 – Estruturas encontradas em óleos naftênicos	12
Figura 3 – Estruturas encontradas em óleos parafínicos	13
Figura 4 – Estrutura molecular do DBPC	21
Figura 5 – Espectro obtido da concentração de DBPC na norma ASTM 26698..	22
Figura 6 – Gráfico da curva de calibração.	26
Figura 7 – Cromatograma do primeiro ponto da curva	26
Figura 8 – Espectro dos pontos de calibração.....	27
Figura 9 – Gráfico da curva de calibração.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ensaio realizado para óleo mineral isolante.....	15
Tabela 2 – Pontos de calibração com suas respectivas concentrações e área do CG-MS.....	25
Tabela 3 – Resultados da análise de CG-MS.....	27
Tabela 4 – Pontos de calibração com suas respectivas concentrações e absorvâncias.....	28
Tabela 5 – Amostras e suas respectivas concentrações e absorvâncias.....	29
Tabela 6 – Resultados obtidos das análises físico-químicas das amostras.....	29
Tabela 7 – Resultados obtidos das análises físico-químicas das amostras.....	30
Tabela 8 – Resultados obtidos da análise de DGA das amostras.....	31

1. INTRODUÇÃO

A energia elétrica é de extrema importância para a sociedade atual, uma vez que a eletricidade está enraizada no dia a dia das pessoas, permitindo desde o funcionamento de itens de um lar até a operação de um maquinário nas fábricas e locais de trabalho. Essa importância também pode ser vista na prática, quando em 2020 houve um apagão no Amapá e diversas cidades permaneceram sem eletricidade por alguns dias, comprometendo o transporte de pessoas, o funcionamento de equipamentos hospitalares, a impossibilidade de guardar alimentos refrigerados e outros problemas ocorridos que levaram a morte de 8 pessoas. Todos esses problemas foram causados pela explosão de transformadores que supriam o estado do Amapá [1]. Esses transformadores fazem parte da cadeia de transmissão e distribuição de energia elétrica.

A rede elétrica moderna funciona da seguinte forma: as unidades geradoras são responsáveis pela transformação de uma fonte (hidráulica, termelétrica, nuclear, solar, eólica, dentre outras) em energia elétrica. Essa energia elétrica sofre uma alteração de tensão, pelos transformadores, o que permite que esta possa ser transmitida ao longo de grandes distâncias pelas linhas de transmissão de alta tensão. Essas linhas de transmissão chegam a uma subestação de distribuição, que possui transformadores capazes de alterar novamente a tensão para que seja distribuída, com carga adequada, para os centros urbanos [2].

Uma peça importante na rede de transmissão é o transformador de tensão que possui a capacidade de conversão de tensão podendo aumentar ou diminuir a tensão recebida. Este funcionamento ocorre devido a uma alteração de campo magnético que é capaz de induzir uma corrente elétrica em um circuito a partir de outro circuito. Esse funcionamento baseia-se na lei de Faraday. Porém, é importante notar que existe uma outra lei, a lei de Joule, que diz que ao passar uma corrente elétrica por um condutor, os elétrons sofrem choques com a matéria causando o aquecimento da mesma. Sendo assim, nestes transformadores ocorre um alto aquecimento de suas partes metálicas condutoras o que acarretaria em um derretimento destas partes caso não houvesse um meio de dissipar essa energia térmica. E por esse motivo que dentro de transformadores de tensão, é colocado um óleo conhecido como óleo mineral isolante que é capaz de dissipar energia

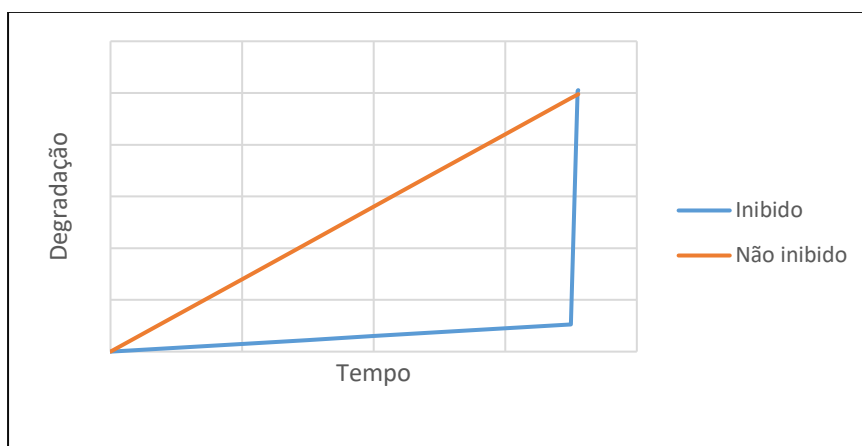
térmica e impedir a passagem de corrente elétrica para o exterior do transformador, mantendo-o sobre um funcionamento seguro e prolongado [3].

Esse óleo mineral isolante é produzido a partir da destilação de petróleo, e pode ser dividido em duas categorias: óleo mineral isolante naftênico, composto majoritariamente de cadeias carbônicas de alcanos cíclicos, e o óleo mineral isolante parafínico, composto majoritariamente de cadeias carbônicas de alcanos acíclicos. Embora haja essa diferença em composição, as características físico-químicas são similares e são elas: alto ponto de fulgor, para evitar ignição, baixo ponto de congelamento, para garantir que o óleo não se solidifique em cidades com temperaturas mais baixas, e baixa viscosidade para que seja possível a dissipação de calor [4].

Contudo, é preciso notar que as condições de operação de um transformador podem causar a oxidação do óleo. Isso ocorre devido a altas temperaturas, presença de oxigênio e água, além da presença das peças de Cobre, metal que contém uma certa capacidade oxidativa. Desta forma, a oxidação deste óleo pode causar a liberação de ácidos, radicais livres, cetonas, dentre outras substâncias responsáveis pela corrosão das partes metálicas de um transformador, causando o mau funcionamento do mesmo [5]. Para evitar que isto ocorra, os óleos são aditivados com substâncias tais como o DBPC (2,6 diterc-butil-paracresol) ou o DBP (2,6 - diterc-butil-fenol-DBP).

Os agentes antioxidantes, tais como o DBPC e o DBP, funcionam pela doação de elétrons para radicais livres que impedem a reação destes com os metais do transformador. Dessa forma com a adição destes agentes, é possível reduzir a taxa de degradação do óleo, fazendo com que a degradação deste ocorra de forma mais lenta e menos gradual, fazendo com que os óleos consigam estender sua vida útil de 15 anos para mais de 25 anos. Um óleo mineral isolante que não possui esse inibidor de oxidação geralmente tem sua estabilidade sendo reduzida de forma constante, porém lentamente, o que faz com que seja fácil acompanhar a estabilidade deste óleo ao longo do tempo. Já com o óleo mineral que é aditivado, sua degradação sofre mudanças extremamente insignificantes ao longo de um determinado período enquanto ele ainda possui o DBPC ou DBP. Porém, quando a concentração deste aditivo está abaixo de um nível recomendado, há um aumento na degradação significativo (Figura 1) [6].

Figura 1 – Comportamento de degradação do óleo isolante ao longo do tempo.



Por este motivo apresentado, é que existe a necessidade do monitoramento constante. Embora a adição de DBPC estenda a vida útil, é preciso monitorar esse parâmetro de modo que possa ser previsto quando este óleo precisa ser reconicionado de modo a manter a ação antioxidativa. Com isso, o objetivo deste trabalho é implementar esta análise de quantificação deste aditivo em um laboratório de monitoramento de uma empresa de transmissão de energia elétrica. Essa análise toma como base a norma europeia IEC 60666 que estabelece alguns parâmetros e orientações para a quantificação de DBPC e DBP utilizando a cromatografia gasosa ou infravermelho, na qual a que se deseja implementar é a de cromatografia gasosa [7]. Além da implementação deste método, será avaliado como a concentração de DBPC se comporta ao longo do tempo, fazendo a comparação de um óleo recém aditivado com um óleo que já possui alguns anos desde sua aditivação. Ambos resultados também serão medidos usando o método implementado e comparando-o com uma quantificação realizada por infravermelho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Tipos de óleos

Os óleos minerais que preenchem a maioria dos aparelhos elétricos responsáveis pela transmissão e distribuição de energia elétrica são provenientes do petróleo. Para a produção deste óleo são necessários alguns procedimentos como o refino do mesmo. Por ser um produto derivado do petróleo, o óleo mineral pode ter uma mistura complexa de moléculas sendo essas moléculas hidrocarbonetos naftênico, aromáticos e parafínicos [8]. Sendo dois tipos mais encontrados o óleo mineral parafínico e o óleo mineral naftênico [9]. Levando em consideração o nome de cada óleo, pode-se afirmar que o óleo mineral parafínico é derivado do petróleo parafínico, ou seja, possuem uma estrutura molecular composta majoritariamente de alcanos acíclicos, que podem ser ramificadas ou não, e possuem fórmula geral C_nH_{2n} (Figura 3). Os óleos com cadeias ramificadas podem ser classificados como alcanos de cadeia normal dando características de cera [10]. Com isso, pode-se observar uma densidade menor e menor estabilidade relacionado a temperatura e viscosidade.

Já o óleo mineral naftênico é derivado também de petróleo, porém com estruturas distintas quando comparados aos óleos minerais parafínicos. Os óleos naftênicos possuem hidrocarbonetos com a tendência de formar estruturas em forma de ciclos, estruturas sem duplas ligações mais instáveis conhecidas como cicloalcanos (Figura 2). Nesta estrutura cíclica podem existir 5, 6 ou 7 carbonos, mas a estrutura mais predominante observada é a com 6 [10].

Figura 2 - Estruturas encontradas em óleos naftênicos.

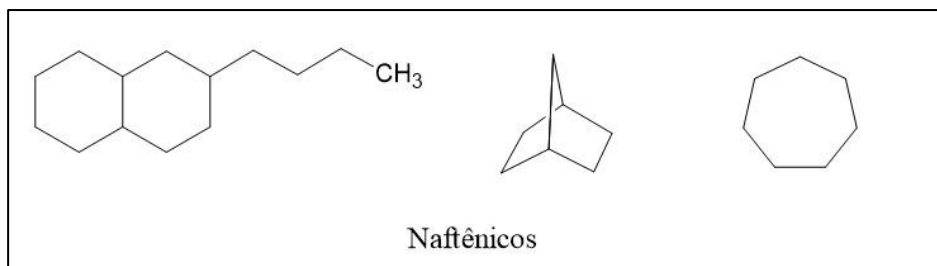
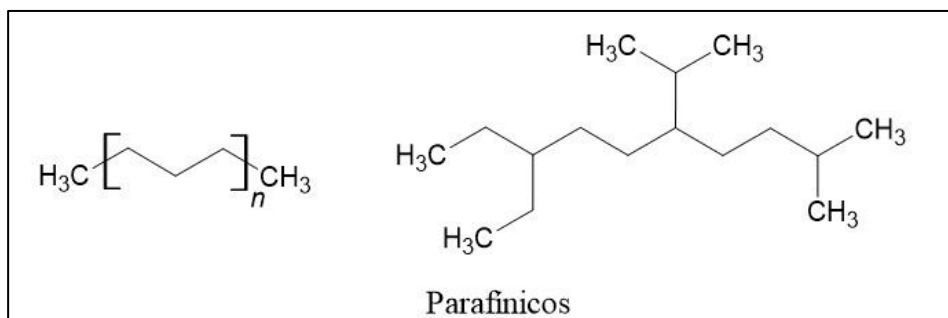


Figura 3 – Estruturas encontradas em óleos parafínicos.



2.2. Legislação vigente

Com o intuito garantir a qualidade, preço e oferta justos dos produtos derivados de petróleo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, a ANP, por meio de suas atribuições geraram uma resolução de nº36 de 5.12.2008 para determinar especificações dos óleos minerais isolantes do tipo A e tipo B tanto de origem nacional ou origem importada contando que seja comercializada em território brasileiro [11].

A classificação utilizada se refere a composição do óleo mineral, sendo de base naftênica ou de base parafínica. Os óleos minerais de base naftênica são classificados como óleo tipo A e os derivados de petróleo de base parafínica são classificados como óleo tipo B. Ambos possuem métodos específicos segundo normas nacionais e internacionais para determinação dos ensaios químicos necessários. Cabe ao analista a escolha do método a seguir de acordo com a preferência do laboratório que irá realizar as análises. As normas mais utilizadas são da ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, da IEC, International Electrotechnical Commission, e também a ASTM, American Society for Testing and Materials.

2.3. Parâmetros de qualidade

As legislações vigentes no Brasil têm como objetivo principal informar os direitos e deveres dos cidadãos. Esse cenário não seria diferente para os artefatos e produtos que interferem direta ou indiretamente os seres vivos de nossa

sociedade. Levando em consideração essa analogia pode-se afirmar que o produto a ser monitorado, supervisionado e fiscalizado é o óleo mineral isolante. Essas verificações e especificações já determinadas garantem a funcionalidade deste óleo de forma mais adequada possível com o intuito de preservar e garantir bom funcionamento dos equipamentos elétricos utilizados na geração, transmissão e distribuição da energia elétrica.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) determina as diretrizes para supervisão e manutenção do óleo mineral isolante de equipamentos elétricos dentro da NBR 10576 [12]. A partir dela podemos determinar se um óleo está adequado ou não para cumprir suas obrigações nos equipamentos elétricos garantindo parâmetros de qualidade como uma alta rigidez dielétrica para suportar grandes tensões elétricas, uma viscosidade na qual garanta a circulação e transferência do calor de forma adequada e resistência à oxidação do equipamento no qual garanta uma vida útil apropriada.

Dito isso, segundo a norma ABNT NBR 10576, pode-se afirmar que apesar de um óleo mineral isolante ser de fábrica um óleo de qualidade, ele pode, com o tempo, estar submetido a condições que interferem essa qualidade e deterioram o mesmo [12]. Isto pode ocorrer por diversos motivos, entre eles estão as reações químicas de oxidação que ocorrem entre os compostos metálicos presentes no material do equipamento elétrico em funcionamento ou até o aumento no índice de acidez devido a formação de compostos ácidos durante as operações. Essa deterioração pode ocorrer também por presença de água ou sólidos particulados.

Para garantir que o óleo mineral isolante mantenha boas condições de uso foram determinados ensaios químicos nos quais garantem a verificação das propriedades do óleo nas quais possam garantir a qualidade do mesmo e o bom funcionamento dos equipamentos elétricos. Todos os ensaios são determinados e especificados por normas e alguns foram exemplificados como na Tabela 1.

Tabela 1 – Alguns ensaios realizados para óleo mineral isolante.

Propriedade	Norma
Cor e aparência	ABNT NBR 14483
Densidade	ABNT NBR 7148
Fator de perdas dielétricas	ABNT NBR 12133
Índice de neutralização	ABNT NBR 14248
	ABNT NBR 14448
Rigidez dielétrica	ABNT NBR IEC 60156
Tensão interfacial	ABNT NBR 6234
Teor de água	ABNT NBR 10710
Sedimento e borra	ANEXO A
Teor de inibidor	ABNT NBR 12134
Bifenilas policloradas (PCB)	ABNT NBR 13882
Compatibilidade	ABNT NBR 14274
Enxofre corrosivo	ABNT NBR 10505
Estabilidade à oxidação	ABNT NBR 10504
	ABNT NBR 15362
Partículas (contagem de partículas)	ISO 4407
	ABNT NBR 14274
Ponto de fluidez	ABNT NBR 11349
Ponto de fulgor e combustão	ABNT NBR 11341
Resistividade	ASTM D 1169
Teor de DBDS	ABNT NBR 16412
Teor de passivador	ABNT NBR 16270
Viscosidade cinemática	ABNT NBR 10441
Análise de gases dissolvidos (AGD)	ABNT NBR 7070
	ABNT NBR7274
Teor de DBPC	IEC 60666
	ASTM D2668

A periodicidade das análises de óleo em serviço pode ser definida de forma a garantir mais parâmetros de qualidade. Levando em consideração o tipo, a função a categoria e as condições de serviço do óleo e do equipamento podemos quantificar a periodicidade. Segundo a norma ABNT NBR 10576 os transformadores de potência e os reatores tem como sugestão para a realização dos ensaios toda vez que o equipamento for energizado deve-se coletar uma amostra antes da operação, depois de 24 a 72 horas da energização e 30 dias após [12]. Recomenda-se também as análises semestrais até o término da garantia provida pelos fabricantes e após o tempo de garantia, realizar as análises anualmente.

2.4. Ensaio realizados

2.4.1 Cor e aparência

Como dito antes, para cada ensaio especificado há uma norma vigente. Para o ensaio de cor existe a norma ASTM D 1500 [13]. Com ela pode-se determinar o aspecto visual da cor de vários produtos derivados do petróleo como óleos lubrificantes, óleos de aquecimento ou óleos combustíveis diesel. Este ensaio determina uma escala de cores de 0,5 a 8,0 a partir de uma fonte de luz padrão e a amostra líquida inserida em uma cubeta. O aparelho utilizado é o Colorímetro, nele há uma fonte de luz na qual incide em uma cubeta de quartzo na qual está a amostra líquida. Este aparelho já nos dá a escala observada do óleo de acordo com a ASTM Color.

2.4.2 Densidade

A necessidade de se determinar a massa específica ou densidade relativa se dá para a conversão de volumes verificados em volumes e/ou massas à uma temperatura específica de referência no momento da comercialização do mesmo. Foi observado também que se pode utilizar o valor da densidade como forma de identificar o óleo e comprovar sua origem a partir do rótulo inicial.

Esse ensaio pode ser especificado pela norma ABNT NBR 7148 na qual determina a massa de um líquido derivado de petróleo por unidade de volume a

uma temperatura de referência [14]. O ensaio pode ser realizado em um equipamento chamado densímetro no qual coloca-se uma alíquota representativa da amostra com um auxílio de uma seringa na abertura externa que leva ao tubo em formato de U. Este tubo em formato de U, um tubo oco, é eletronicamente excitado por um movimento harmônico no qual há uma troca de frequência natural de um tubo oco, sendo ele a referência, e um tubo cheio, que será a da amostra.

2.4.3 Fator de perdas dielétricas e resistividade

Quantificar as perdas dielétricas e a resistividade de um óleo é de extrema importância para garantir a qualidade do equipamento e o seu bom funcionamento. A norma que especifica este ensaio é a ASTM D 924, nela há a especificação entre os ensaios de fator de dissipação e o fator de potência [15]. Ambos são utilizados para quantificar o fator de perdas dielétricas do óleo mineral isolante, porém, em temperaturas diferentes, e realizando um cálculo específico para cada. Para o fator de dissipação é realizado o cálculo referente à tangente do ângulo de perda do óleo. Este óleo é submetido à uma corrente A/C para determinar essa tangente, que relaciona a capacitância com a resistividade do óleo. Já o fator de potência pode ser calculado a partir do seno desse mesmo ângulo de perda, sendo expressa em valor decimal ou percentual, segundo a norma.

2.4.4 Índice de neutralização

Para determinar a acidez ou a basicidade do óleo mineral isolante é necessário o preparo de uma solução de solventes e água para a titulação ocorrer de forma eficaz segundo a norma ABNT NBR 14248 [16]. Os solventes empregados são tolueno e álcool isopropílico em sua maioria e uma pequena quantidade de água é adicionada ao final. Essa solução preparada é titulada juntamente com a amostra e o equipamento de titulação automática calcula a curva de titulação e em seguida informa o valor obtido.

Ao saber o valor obtido do número de acidez ou basicidade pode-se relacionar com vários produtos de oxidação presentes no óleo. Com o envelhecimento já esperado do óleo e conseqüentemente a sua oxidação o número

de acidez observado é maior, ou seja, para minimizar os efeitos desse envelhecimento do óleo, o número de acidez é monitorado.

2.4.5 Rigidez dielétrica

Outro ensaio importante é a determinação da rigidez dielétrica. Neste ensaio se consegue determinar se o óleo isolante consegue suportar uma tensão elevada sem apresentar falha. O equipamento utilizado, que segue a norma IEC 60 156, é composto por um transformador e dois eletrodos, no qual é gerado uma diferença de tensão com o intuito de submeter o óleo a uma alta tensão até o rompimento da sua barreira dielétrica, ou seja, quanto maior essa rigidez maior é a capacidade desse óleo de suportar a tensão [17].

2.4.6 Tensão interfacial

Para detectar pequenas quantidades de possíveis contaminantes polares solúveis e alguns produtos de oxidação é realizado o ensaio de tensão interfacial. Segundo a norma ASTM D 971-12 a tensão interfacial pode ser determinada a partir de uma força aplicada a um anel planar de fio de platina imerso em uma mistura de água-óleo [18]. Ou seja, determina-se a força necessária para desprender esse anel do líquido de maior tensão superficial, da água ou do óleo. Para termos um valor numérico dessa força é necessário a realização de cálculos e fatores de correções determinados empiricamente que dependem das densidades do óleo, da água e das dimensões do anel.

2.4.7 Teor de água

Segundo a ABNT NBR 10710 a determinação do teor de água em um líquido isolante elétrico é realizada por um método coulométrico utilizando o reagente de Karl Fischer [19]. Basicamente, a quantidade de água é determinada diretamente pela quantidade de eletricidade necessária para a reação de eletrólise ocorrer. Essa determinação ocorre para não afetar a capacidade de o óleo atingir a rigidez dielétrica necessária e não afetar as baixas perdas dielétricas do sistema.

2.5.Cromatografia gasosa para análise de óleos isolantes

A cromatografia gasosa é uma técnica utilizada para separar substâncias volatilizáveis ou gases tendo como princípio a diferença de polaridade entre o composto, a fase móvel e a fase estacionária [20]. Esta técnica é utilizada de diferentes formas na análise de óleo mineral isolante sendo três delas a determinação de gases dissolvidos no óleo, a determinação do teor de DBDS e determinação do teor de DBPC.

2.5.1 Determinação de gases livres e dissolvidos

Os equipamentos elétricos que são imersos em óleo podem apresentar uma formação de gases. Essa formação é devida principalmente ao processo de envelhecimento natural deste óleo ou por condições precárias do mesmo. A determinação desses gases é de extrema importância para manter a qualidade e o bom funcionamento destes equipamentos. O ensaio nos permite identificar a concentração de gases nos óleos analisados, sendo a relação entre a concentração destes gases e a taxa de crescimento em um certo período o diagnóstico ideal para monitorar o estado operativo do equipamento. Com esse diagnóstico, presença de descargas elétricas internas podem ser identificadas, ou um sobreaquecimento do equipamento e até outras falhas térmicas muito prejudiciais ao equipamento.

A norma que auxilia no desenvolvimento do ensaio de determinação de gases livres e dissolvidos é a ASTM D3612 na qual determina o uso de um cromatógrafo gasoso para identificar os gases hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, metano, etileno, etano, acetileno, monóxido de carbono e dióxido de carbono [21]. A norma que orienta sobre a amostragem de óleo isolante é a ABNT NBR 7070 [22]. Já para a interpretação dos resultados obtidos pelo o cromatógrafo gasoso é utilizado a norma ABNT NBR 7274 [23].

2.5.2 Determinação do teor de dibenzil dissulfeto (DBDS)

Por processos de refino não tão satisfatórios algumas formas de enxofre encontradas no petróleo podem ser a causa da corrosividade do óleo mineral. Estudos identificaram uma dessas formas de enxofre corrosivo como sendo o

DBDS. Essa identificação foi necessária para apontar falhas constantes nos equipamentos elétricos por conta deste ataque corrosivo do enxofre as partes metálicas desses equipamentos e à formação de sulfeto de cobre [24].

O ensaio de determinação do teor de dibenzil dissulfeto em óleo isolante pode ser feito tanto com cromatografia em fase gasosa com detector de captura de elétrons como com cromatografia em fase gasosa com detector de massa. Ambas técnicas seguem a norma ABNT NBR 16412 [25].

2.5.3 Determinação do teor de 2,6-di-terc-butil-p-cresol (DBPC)

Alguns aditivos são adicionados ao óleo mineral isolante com o intuito de evitar sua oxidação. Eles agem como inibidores oxidativos liberando compostos que reagem com os radicais da oxidação da molécula dos hidrocarbonetos dos óleos [26].

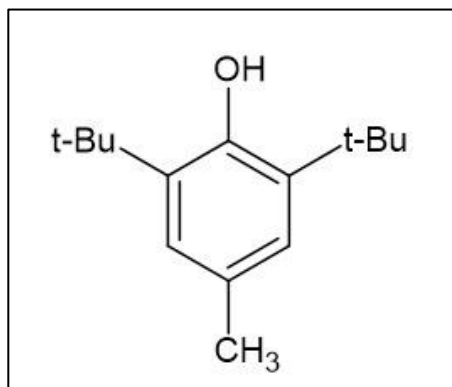
A determinação do teor deste inibidor oxidativos sintético pode ser realizado com a técnica de espectrometria na faixa do infravermelho (FTIR), por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e por cromatografia gasosa com detector de massa (CG-MS). As técnicas podem seguir a norma IEC 60666 [7] e para a análise somente no equipamento espectrofotômetro infravermelho de varredura rápida de transformada de Fourier (FTIR) a norma utilizada é a ASTM D2668 [27].

2.6. FTIR para análise de óleo e aditivos

A fim de determinar a existência de um composto em uma determinada amostra a utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho é satisfatória pelo fato dos espectros serem únicos para cada molécula. Isso acontece porque cada tipo de ligação possui sua própria frequência natural de vibração nos quais correspondem a níveis de energia desta molécula. Assim, cada ligação absorve em um certo comprimento de onda, no qual é possível observar no espectro quais ligações fazem parte desse composto [28]. Essa absorção que é apresentada por um espectro que é possível de se obter por um equipamento conhecido como espectrômetro.

Segundo a norma IEC 60666 [7], para determinar uma quantidade ou concentração de 2,6-di-terc-butil-para-cresol (DBPC) em óleos minerais é necessário obter a medição referente a absorção de infravermelho na banda do estiramento da ligação O-H em fenóis impedidos (Figura 4).

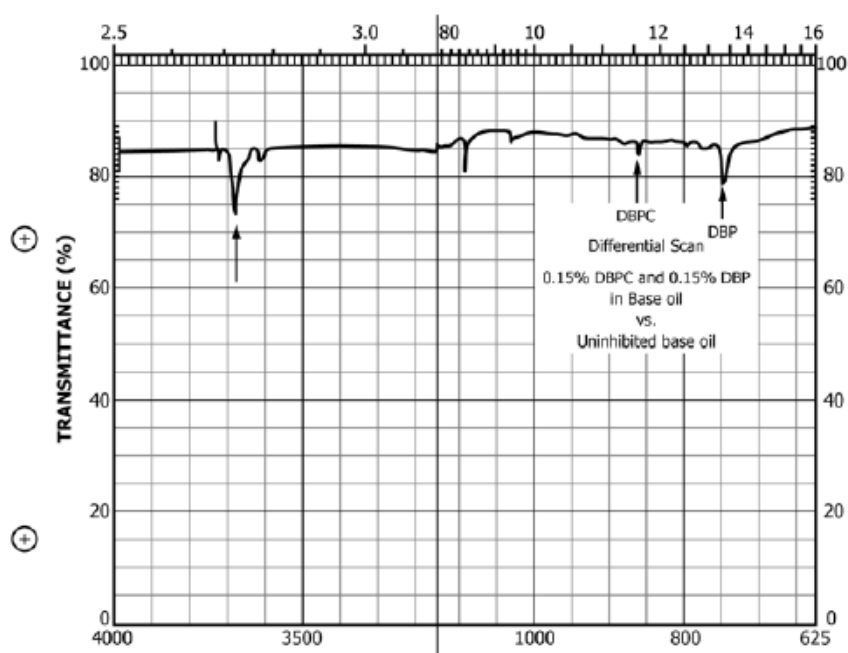
Figura 4 - Estrutura molecular do DBPC.



Levando em consideração que esta metodologia só é eficaz em óleos minerais novos, pelo fato de não possuírem subprodutos da oxidação do óleo que atrapalham o espectro de IR absorvendo na mesma faixa do ativo de interesse e interferindo na linha de base do mesmo. O equipamento que pode ser utilizado nesta norma é o espectrômetro infravermelho (IR) de feixe duplo, no qual a amostra é colocada em um feixe e com a presença de um espelho o feixe é dividido paralelamente em relação a intensidade de radiação e com a ajuda de um monocromador, que dispensará a um espectro de infravermelho a partir do feixe, entrega a radiação para o detector [28]. A banda que pode ser observada no espectro está em aproximadamente 3650 cm^{-1} .

Com a norma ASTM D2668 é determinado a porcentagem em peso do 2,6-di-terc-butil-para-cresol (DBPC) por um espectrômetro infravermelho de varredura rápida de transformada de Fourier (FTIR) que obtém o espectro com o auxílio de um interferograma que é um gráfico de intensidade versus tempo e a transformada de Fourier é utilizada nesse momento, no qual transforma essas unidades para um gráfico de intensidade versus frequência [27]. Com esse equipamento o tempo necessário para a análise é menor pois o interferograma é produzido em muito pouco tempo [28]. A banda que dever ser observada é por volta de 3650 cm^{-1} e em 860 cm^{-1} (Figura 5).

Figura 5 – Espectro obtido da concentração de DBPC na norma ASTM 2668 [27].



3. METODOLOGIA

3.1. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-MS)

3.1.1. Equipamento e parâmetros

A determinação do aditivo DBPC foi realizada através de um cromatógrafo gasoso da marca Agilent Technologies modelo 7890B acoplado a um espectrômetro de massas também da marca Agilent Technologies modelo 5977A com filtro de massa quadrupolo com parâmetros adaptados para a análise. A partir da norma IEC 60666 foi possível obter informações como a injeção, o gás carreador, tipo de coluna etc [7]. Os parâmetros foram os especificados abaixo.

- Injeção: 1 μL injetado com uma razão de 200:1 a 275°C
- Gás carreador: Hélio
- Pressão da cabeça da coluna: Modo de fluxo constante por 1 a 2 mL/min
- Coluna: 5% fenil – 95% dimetil-polissiloxano, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μm ou equivalente.
- Rampa de temperatura: Iniciar em 120°C, manter por 1 min, aumentar 10°C por minuto até o DBPC eluir. Então aumentar 50°C

por minuto até 300°C mantendo a essa temperatura até a linha de base ser restaurada.

- Configuração geral do MS: temperatura do purgador a 150°C com a temperatura do coletor de 80°C, uma varredura de $m/z = 50$ a 500 e 3 varreduras por segundo para estabelecer os tempos de retenção.

3.1.2. Calibração e preparo de amostra

Tanto para desenvolver a curva de calibração no equipamento, quanto para as amostras que serão analisadas, é necessário preparar duas soluções previamente que correspondem ao padrão interno da análise. A primeira solução é composta por 2,50 g de Ftalato de dimetila pesados em um béquer e transferidos para um balão de 250 mL avolumado com tolueno. Essa solução tem uma concentração de 10000 ppm. Para a segunda solução foi realizada uma diluição da primeira, isto é, foi transferido 25 mL da solução 1 para um balão volumétrico de 250 mL avolumado com tolueno. Ambas as soluções foram homogeneizadas com o auxílio de um vórtex e um banho ultrassom, e foram ajustados os meniscos conforme a necessidade.

Para realizar o primeiro passo da calibração foi necessário pesar 0,28 g da solução de DBPC, obtida comercialmente, em um vial de 20 mL. Em seguida, 8 g de óleo mineral isento de DBPC foi adicionado ao vial. Essa solução, a solução estoque, foi homogeneizada da mesma forma que as demais.

A partir da solução estoque foram preparados 5 pontos de calibração para construção da curva. Sendo as respectivas concentrações de 200, 400, 1000, 2000 e 4000 ppm.

A solução 2 preparada anteriormente é necessária na fase de preparo da amostra. Essa fase é fundamental tanto para os pontos de calibração como para as amostras analisadas. O preparo consiste em transferir 1000 μL da solução 2 para um vial de 2 mL, e 100 μL da amostra ou do ponto de calibração desejado. Após a inserção da solução e da amostra, o vial também é homogeneizado com a ajuda do vórtex e do banho de ultrassom.

3.2. Espectrômetro de infravermelho (FT-IR)

3.2.1. Equipamento e parâmetros

A determinação de DBPC pela técnica de espectroscopia por infravermelho foi realizada com o auxílio de um espectrômetro infravermelho de varredura rápida de transformada de Fourier (FTIR) da marca Bruker modelo Tensor II. Foi utilizado uma célula de CaF_2 com um espaçamento entre as placas de 0,5 mm. A norma ASTM D2668 foi utilizada como base para a execução do ensaio [27].

3.2.2. Calibração e preparo da amostra

Para realizar a calibração foi necessário preparar 6 soluções anteriormente. Sendo elas, a solução estoque e mais 5 pontos de calibração. Para prepara-las foi necessário pesar 0,28 g da solução de DBPC em um vial de 20 mL. Em seguida, foi adicionado 8,0 g de um óleo mineral isento de DBPC. A solução foi homogeneizada com o auxílio de um vórtex por 2 minutos e de um banho de ultrassom por 8 minutos. Os pontos de calibração foram preparados a partir da solução estoque tendo como concentração 500, 1000, 2000, 3000 e 4000 ppm. Todos foram homogeneizados da mesma forma que a solução estoque. Para este método não há necessidade de um preparo da amostra.

3.3. Outros ensaios

A fim de correlacionar a concentração de DBPC no óleo com outras características físico-químicas foram realizados outros ensaios. Ensaios estes que foram citados no ponto 2.4 deste texto. São ensaios físico-químicos realizados em sua maioria por um equipamento específico já previsto em cada norma. Nenhum equipamento necessita de um preparo de curva de calibração prévia, somente, as calibrações periódicas de cada um.

Os ensaios realizados foram os de cor e aparência, densidade, fator de perdas dielétricas e resistividade, índice de neutralização, rigidez dielétrica, tensão interfacial e teor de água.

A determinação da concentração de gases dissolvidos é feita de maneira similar a realizada para determinação de teor de DBPC, utilizando cromatografia gasosa. Consiste na utilização do mesmo cromatógrafo, Agilent Technologies

modelo 7890B, porém agora acoplado a um amostrador headspace e com detector FID. Para analisar as amostras é feito uma curva de calibração com 3 pontos, no qual cada ponto é um padrão comercialmente disponível de concentração diferente, não exigindo então nenhum preparo prévio além da pressurização do vial para a extração dos gases de interesse. Após analisados os padrões, a identificação de cada pico é feita utilizando as informações disponibilizadas pelo fabricante dos mesmos.

Tendo essa curva de calibração preparada, a amostra passa por um processo de extração por pressurização do vial em que as mesmas se encontram. Os cromatogramas são registrados e o software faz o cálculo da área de cada pico. A concentração de cada um desses gases é feita pela correlação desta área obtida com a curva de calibração previamente obtida.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

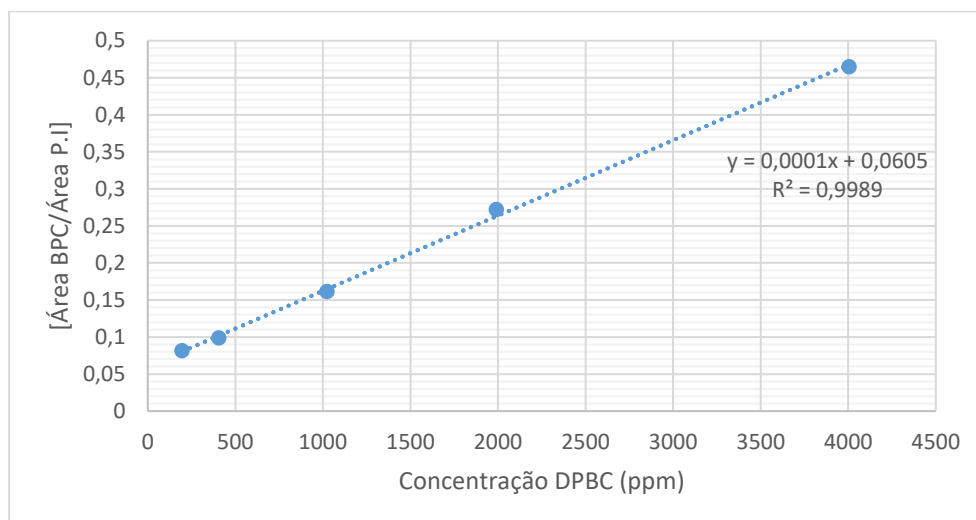
4.1. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG-MS)

As análises foram realizadas após a leitura dos pontos de calibração para a obtenção da sua respectiva curva, a qual foi plotada com o auxílio do programa Excel a partir dos valores informados pelo software do equipamento. De acordo com o gráfico plotado, a curva se mostra dentro do parâmetro aceitável para o R^2 com o valor de 0,9989 (Figura 6). Além disso, a tabela 2 construída a partir das informações que o software do equipamento concede mostra a concentração e a área do DBPC, assim como a área do padrão interno e a relação entre os dois.

Tabela 2 – Pontos de calibração com suas respectivas concentrações e área do CG-MS.

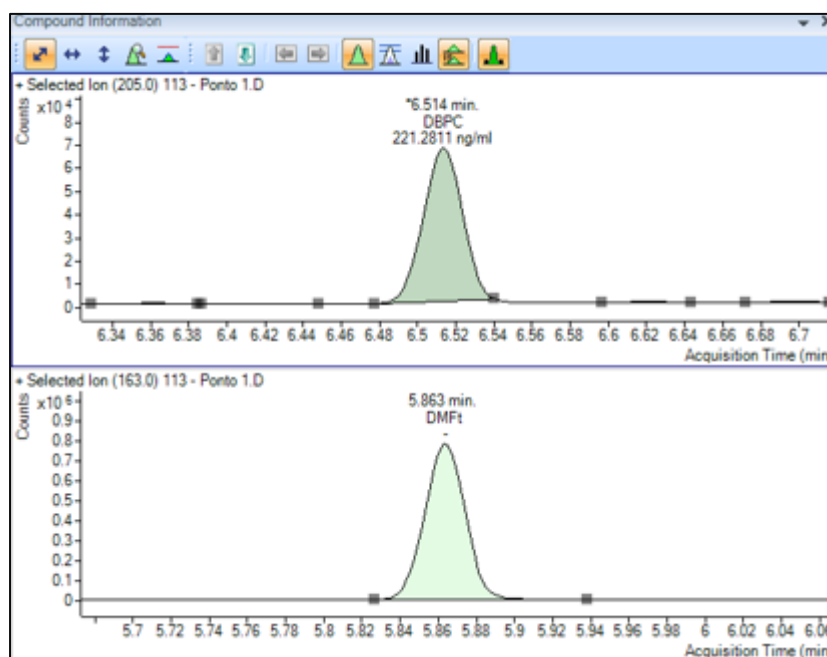
Pontos	Concentração (ppm)	Área _(DBPC)	Área _(DMFt)	Área _(DBPC) / Área _(DMFt)
1	221,28	94903,9	1166835,0	0,0813
2	393,26	111621,0	1133207,0	0,0985
3	1023,40	188312,0	1166783,0	0,1614
4	2129,45	310378,0	1141987,0	0,2718
5	4060,11	526218,0	1132903,0	0,4645

Figura 6 – Gráfico da curva de calibração.



O software do equipamento também indica o pico encontrado do íon alvo e do padrão interno, e seu respectivo tempo de retenção para cada ponto. Na figura 7 pode-se observar o pico do íon alvo e do padrão interno do primeiro ponto de calibração da curva.

Figura 7 – Cromatograma do primeiro ponto da curva.



A partir da curva de calibração preparada como descrito no ponto 3.1.2 foi possível realizar a análise de quantificação do DBPC no CG-MS. Foram analisadas 4 amostras a fim de quantificar pelo menos dois tipos de óleo. Duas

dessas quatro amostras são óleos que obtiveram a adição do aditivo antioxidativo DBPC em 2018 (amostra 1 e 2) e as outras duas obtivam a adição desse composto nesse ano, 2022 (amostras 3 e 4). Na tabela 3 é possível observar a diferença entre as concentrações. Levando em consideração que a concentração esperada é de 3000 ppm ou 0,03%.

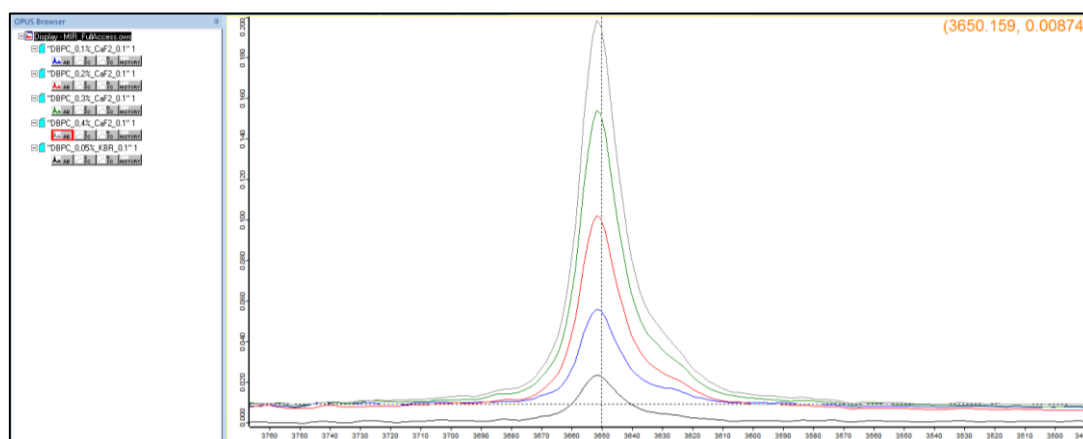
Tabela 3 – Resultados da análise de CG-MS.

Amostras	Concentração (ppm)	Área _(DBPC)	Área _(DMFt)	Área _(DBPC) /Área _(DMFt)
1	1615,29	243354,89	1096050,0	0,222029
2	671,74	1413622,94	1107214,06	0,127674
3	2719,52	369604,21	1111749,22	0,332452
4	2633,51	350883,95	1083474,46	0,323851

4.2. Espectrômetro de infravermelho (FT-IR)

Os pontos da curva de calibração foram analisados e foi obtido um espectro satisfatório, como é representado na Figura 8, com um aumento pronunciado em absorbância de 3650 cm^{-1} como é esperado pela norma ASTM D2668 [27].

Figura 8 – Espectro dos pontos de calibração da curva.

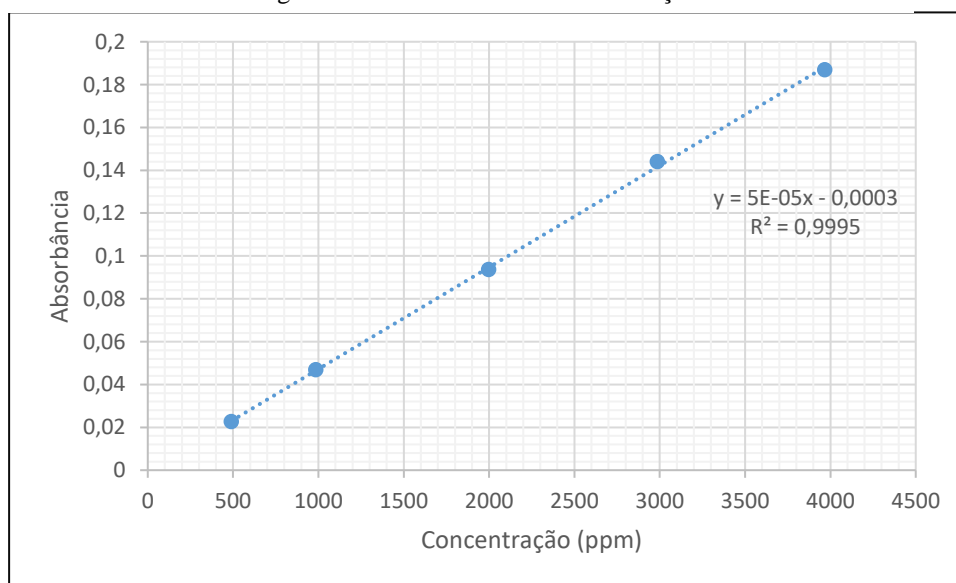


As concentrações obtidas e suas respectivas absorvâncias encontradas no espectrômetro foram adicionadas à uma tabela e em seguida um gráfico foi plotado com a equação da reta da curva e o seu R^2 (Figura 9).

Tabela 4: Pontos de calibração com suas respectivas concentrações e absorvâncias.

Pontos	Concentração (ppm)	Absorvância
1	489,64	0,02266
2	985,75	0,04681
3	1997,86	0,093557
4	2986,98	0,144
5	3967,79	0,1869

Figura 9 – Gráfico da curva de calibração.



As respostas obtidas pela curva de calibração foram satisfatórias e a curva foi aceita por apresentar um valor satisfatório de R^2 assim como pede na norma ASTM D2668 na qual orienta a obtenção de um R^2 com um valor superior a 0,99 [27].

Em seguida, foram analisadas as amostras escolhidas. As quantificações das amostras foram realizadas utilizando o software do equipamento, no qual informa as concentrações calculadas utilizando a curva de calibração construída

anteriormente, e a absorvância obtida com aproximação de duas casas decimais. Os resultados podem ser observados na tabela 5 e para nível de comparação, os resultados obtidos nos dois métodos podem ser observado na tabela 6.

Tabela 5: Amostras e suas respectivas concentrações e absorvâncias.

Amostras	Concentração (ppm)	Absorvância
1	2236,42	0,11
2	1352,26	0,06
3	2652,90	0,13
4	2577,66	0,12

Tabela 6: Comparação entre os métodos.

Amostras	Concentração CG – MS	Concentração
	(ppm)	FTIR (ppm)
1	1615,29	2236,42
2	671,74	1352,26
3	2719,52	2652,90
4	2633,51	2577,66

4.3. Outros ensaios

Com o intuito de correlacionar os valores obtidos de concentração de DBPC com as condições físico-químicas das amostras foram realizados os seguintes 8 ensaios e a determinação de gases dissolvidos no óleo. Os resultados são demonstrados na tabela 7.

Tabela 7: Resultados obtidos das análises físico-químicas das amostras.

Ensaio	Amostras			
	1	2	3	4
Cor	1,0	2,0	0,5	0,5
Densidade	0,889	0,888	0,887	0,888
Fator de Dissipação	0,11	0,51	0,10	0,08
Fator de Potência	0,15	0,70	0,13	0,11
Índice de Neutralização	0,01	0,01	0,01	0,01
Rigidez Dielétrica	96	81	84	88
Tensão Interfacial	40	37	39	41
Teor de Água	6	7	10	6

Observa-se uma diferença maior entre os resultados nos ensaios de cor, fator de dissipação, fator de potência e tensão interfacial. A maior discrepância ocorreu na amostra 2. Essa mesma amostra demonstrou comportamento de um óleo mais antigo, características de um óleo que pode ter sido degradado ao longo do tempo, ou seja, o consumo do aditivo pode ter ocorrido entre os anos de 2018 e 2022. Pode-se inferir do ensaio de cor para esta amostra comparada as demais é característica de um óleo ou contaminado ou degradado.

Para os ensaios de fator de dissipação e fator de potência, pode-se concluir o mesmo raciocínio, maiores valores podem indicar contaminação ou degradação do óleo. Já uma tensão interfacial menor é um indicativo de possível processo de oxidação iniciado ou contaminação com compostos polares solúveis. Podemos

Tabela 8. Resultados obtidos da análise de DGA das amostras.

Gases	Amostras			
	1	2	3	4
H₂	2,8	1,7	0	5,8
CH₄	1	1,5	0,4	0,6
C₂H₆	0	0	0	0
C₂H₄	0,6	37	0	0,6
C₂H₂	0	0	0	0
CO	100,5	102,9	21	47,3
CO₂	578,4	1498,7	334,6	593,4
O₂	13011,1	6729,2	8853	5555,1
N₂	39980,4	28902,8	27639,6	20968,2
TCG	104,9	143,1	21,4	54,3

Apesar de todas as amostras estarem dentro da faixa de aceitação para o ensaio de DGA, os valores podem ser interpretados a fim de comprovar o processo de degradação que pode ter sido iniciado. Altas concentrações dos gases monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) podem ser interpretados como uma decomposição do papel isolante. Para altas concentrações de gases como hidrogênio (H₂), metano (CH₄), acetileno (C₂H₂), etileno (C₂H₄) e etano (C₂H₆) podem indicar uma degradação do óleo comparada a sua composição de fábrica [29].

5. CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi bem-sucedido por ter implementado uma análise química que quantifica o teor de DBPC utilizando cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. A fim de tornar a análise mais confiável foi proposto uma comparação entre o método que utiliza o CG-MS e o método que utiliza o FTIR. Foi realizado também análises físico-químicas e de DGA dos óleos com o intuito de obter mais dados das amostras analisadas e realizar uma possível comparação entre a concentração do aditivo e as condições dos óleos.

Foi observado que para os óleos que passaram pelo processo de adição do DBPC em 2018 houve uma diferença discrepante entre os dois métodos e entre os resultados de Cor, Fatores de Perdas Dielétricas, Tensão Interfacial e Análise de Gases Dissolvidos. Podendo concluir que o composto DBPC é consumido ao longo dos anos e que a falta desse aditivo pode interferir nas condições físico-químicas dos mesmos e no bom funcionamento do equipamento elétrico a fim de evitar um sobreaquecimento ou presença de descargas elétricas.

A diferença entre as concentrações entre os dois óleos que passaram pelo processo de adição do DBPC em 2018 observada entre os dois equipamentos pode ser explicada pela norma IEC 60666. Essa norma salienta que o método de determinação do aditivo por FTIR foi satisfatório apenas para óleos mais novos, tendo como justificativa uma interferência dos subprodutos da oxidação desses óleos que podem modificar a linha de base do equipamento. Pode-se levar em consideração também o fato da análise de CG-MS possuir um padrão interno e não ter interferências climáticas sob os resultados, assim como ocorre com o FTIR quando há presença de umidade elevada no ambiente. Portanto, podemos pressupor que a análise realizada no cromatógrafo forneceu uma maior confiabilidade na determinação do aditivo. Vale ressaltar que para averiguar a exatidão do método, seria necessário realizar uma leitura de um material de referência com valores certificados. Dessa forma seria possível assegurar qual dos métodos é realmente o mais preciso.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JULIANA ARINI (Macapá). Repóter Brasil. **Crise no Amapá: apagão causa ao menos 8 mortes em meio ao descaso das autoridades.** apagão causa ao menos 8 mortes em meio ao descaso das autoridades. 2020. Disponível em: <https://reporterbrasil.org.br/2020/12/crise-no-amapa-apagao-causa-ao-menos-8-mortes-em-meio-ao-descaso-das-autoridades/>. Acesso em: 10 ago. 2022.
- [2] NEOENERGIA (Brasília). Neoenergia. **Entenda o caminho da energia, da geração à distribuição.** 2021. Disponível em: <https://www.neoenergia.com/pt-br/sala-de-imprensa/noticias/Paginas/neoenergia-atua-cadeia-produtiva-do-setor-eletrico-geracao-distribuicao-entenda-caminho-da-energia.aspx>. Acesso em: 10 ago. 2022.
- [3] NIKOLA LUKENDA. Transformers Magazine. **Mineral oils.** 2019. Disponível em: <https://transformers-magazine.com/magazine/6965-mineral-oils/#:~:text=The%20life%20of%20a%20transformer,protect%20the%20transformer's%20solid%20insulation..> Acesso em: 10 ago. 2022.
- [4] MBT VIETNAM TRANSFORMER (Vietnam). Mbt Vietnam Power Transformer. **Transformer oil: testing, types, and properties.** Testing, Types, and Properties. 2020. Disponível em: <https://vietnamtransformer.com/our-news/transformer-oil-types-mbt-transformer#:~:text=There%20are%20two%20main%20types,and%20naphtha%2Dbased%20transformer%20oil..> Acesso em: 10 ago. 2022.
- [5] BENZOIL. Benzoil. **Inhibitors And Oxidation In Transformer Oil.** 2017. Disponível em: <https://benzoil.com.au/inhibitors-and-oxidation-in-transformer-oil/#:~:text=Oil%20oxidation%20is%20an%20ongoing,the%20case%20of%20a%20transformer..> Acesso em: 10 ago. 2022.
- [6] FLUITEC. Fluitec. **Can Transformer Oils Oxidize?** 2022. Disponível em: <https://www.fluitec.com/can-transformer-oils-oxidize/>. Acesso em: 10 ago. 2022.
- [7] INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **60666: Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils.** 2 ed. Genebra: Iec, 2010

- [8] SIEROTA, A.; RUNGIS, J. Electrical insulating oils. I . Characterization and pre-treatment of new transformer oils. **Ieee Electrical Insulation Magazine**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 8-20, jan. 1995. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/57.342040>.
- [9] MILASCH, Milan. **Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante**. São Paulo: Blucher, 1984
- [10] EKLUND, Maria. Mineral Insulating Oils; Functional Requirements, Specifications and Production. **Conference Record Of The 2006 Ieee International Symposium On Electrical Insulation**, [S.L.], p. 68-72, jun. 2006. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/elinsl.2006.1665259>.
- [11] BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n° 36 . Brasília, DF, 2008.
- [12] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10576**: Óleo mineral isolante de equipamentos elétricos - Diretrizes para supervisão e manutenção. 4 ed. Rio de Janeiro, 2017.
- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1500**: Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale). 12 ed. Pensilvânia: Astm International, 2017.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7148**: Petróleo e derivados de petróleo — Determinação da massa específica, densidade relativa e °API — Método do densímetro. 2 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2013.
- [15] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 924**: Standard Test Method for Dissipation Factor (or Power Factor) and Relative Permittivity (Dielectric Constant) of Electrical Insulating Liquids. 15 ed. Pensilvânia: Astm, 2016.
- [16] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14248**: Produtos de petróleo - Determinação do número de acidez e de basicidade - Método do indicador. 3 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2009.
- [17] INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **60156**: Insulating liquids - Determination of the breakdown voltage at power frequency - Test method. 3 ed. Genebra: Iec, 2018

- [18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 971**: Standard Test Method for Interfacial Tension of Insulating Liquids against Water by the Ring Method. 12 ed. Pensilvânia: Astm, 2012.
- [19] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10710**: Líquido isolante elétrico - Determinação do teor de água - Método coulométrico de Karl Fischer. 3 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2022.
- [20] COLLINS, Carol H.; BRAGA, Gilberto L.; BONATO, Pierina S.. **Fundamentos de Cromatografia**. Campinas: Unicamp, 2006. 456 p.
- [21] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D3612**: Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography. 02 ed. Pensilvânia: Astm, 2002.
- [22] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7070**: Amostragem de gases e óleo mineral isolantes de equipamentos elétricos e análise dos gases livres e dissolvidos. 2 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2006.
- [23] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7274**: Interpretação da análise dos gases de transformadores em serviço. 2 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2012.
- [24] MAINA, R.; TUMIATTI, V.; POMPILI, M.; BARTNIKAS, R.. Corrosive sulfur effects in transformer oils and remedial procedures. **Ieee Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation**, [S.L.], v. 16, n. 6, p. 1655-1663, dez. 2009. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/tdei.2009.5361586>.
- [25] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16412**: Óleo mineral isolante - Determinação do teor de dibenzil dissulfeto por cromatografia em fase gasosa. 2 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 2012.
- [26] WILSON, A. C. M. **Insulating liquids**: their uses manufacture and properties. London: Peter Peregrinus Ltd., 1980.
- [27] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2668**: Standard Test Method for 2,6-di-tert-Butyl- p-Cresol and 2,6-di-tert-Butyl Phenol in Electrical Insulating Oil by Infrared Absorption. 7 ed. Pensilvânia, 2021.
- [28] PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R.. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Stamford: Cengage Learning, 2014. 784 p.

- [29] BAKAR, Norazhar; ABU-SIADA, A.; ISLAM, S.. A review of dissolved gas analysis measurement and interpretation techniques. **Ieee Electrical Insulation Magazine**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 39-49, maio 2014. Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE). <http://dx.doi.org/10.1109/mei.2014.6804740>.