



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO ELETRÔNICA E SISTEMAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

VLADIMIR HOMOONO SOARES

**CARACTERIZAÇÃO DE TRANSPORTE E DIFUSÃO MOLECULAR POR
ESPECTROSCOPIA DE MODULAÇÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA E
APLICAÇÕES**

Recife

2020

VLADIMIR HOMOBONO SOARES

**CARACTERIZAÇÃO DE TRANSPORTE E DIFUSÃO MOLECULAR POR
ESPECTROSCOPIA DE MODULAÇÃO DE COMPRIMENTO DE ONDA E
APLICAÇÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica. Área de concentração: Fotônica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Fontana

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S676c Soares, Vladimir Homobono.
Caracterização de transporte e difusão molecular por espectroscopia de modulação de comprimento de onda e aplicações / Vladimir Homobono Soares. - 2020.
120 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Fontana.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, 2020.
Inclui Referências.

1. Engenharia Elétrica. 2. Espectroscopia por modulação de comprimento de onda. 3. Detecção harmônica do espectro. 4. Interface líquido-gás. 5. Difusão. 6. Análise de gases dissolvidos. I. Fontana, Eduardo (Orientador). II. Título

UFPE

621.3 CDD (22. ed.)

BCTG/2021-139

VLADIMIR HOMOBONO SOARES

**CARACTERIZAÇÃO DE TRANSPORTE E DIFUSÃO MOLECULAR POR
ESPECTROSCOPIA DE MODULAÇÃO DE
COMPRIMENTO DE ONDA E APLICAÇÕES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica.

Aprovada em: 17/07/2020

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Eduardo Fontana
(Orientador e Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Joaquim Ferreira Martins Filho
(Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Renato Evangelista de Araujo
(Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Sergio Campello Oliveira
(Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

Prof^o. Dr. Gustavo Oliveira Cavalcanti
(Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

Dedico à Kátia e ao Ariosvaldo, meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Eduardo Fontana pela orientação e suporte determinante nas análises e discussões. Aos funcionários do PPGEE pelo empenho e dedicação, em especial ao professor Frederico Nunes por sempre estar disposto a tirar dúvidas e a secretária Andrea Tenório pelo trabalho responsável e muitas vezes incompreendida. Aos professores do Grupo de Fotônica por sempre que possível fornecerem equipamentos necessários à esta pesquisa. À Chesf, em especial a Reivesson Alves dos Santos, Ivandré Luiz Soares, Adilson Albuquerque, Norma Bandeira e Djalma Gomes pela parceria do projeto e suporte. Aos amigos Joas Venâncio e José de Alencar por passarem algumas noites e madrugadas ajudando a montar alguns experimentos ou comprando peças no centro da cidade. Por fim, e não menos importante, agradeço ao CNPq e à Facepe pelo financiamento e suporte.

Sei que o parágrafo anterior se relaciona ao suporte técnico e financeiro recebido para o desenvolvimento e conclusão desta Tese. Mas, ao longo desses anos todos, sei de cada pessoa que me ajudou muito, principalmente a não desistir, a controlar minhas emoções e a observar a relevância deste trabalho. Agradeço muito aos meus pais, Kátia e Ari, foi um apoio além de uma relação de pais e filhos, um suporte grandioso apesar da distância e da saudade nunca deixaram de me motivar. No departamento conheci muita gente legal mas gostaria de agradecer pelas longas conversas, longos conselhos, longas brigas, ao Thiago Campos Vasconcelos, um grande amigo que muitas vezes o vi parando tudo para ajudar seus colegas de laboratório a finalizarem seus projetos. Aos amigos Allison Bezerra, José Alencar, Joas Venâncio e Ari Patrick, que além de dividirem alguns anos de apartamento comigo rendendo boas risadas, ajudaram no meu crescimento pessoal e profissional. Agradeço à Larissa Maria de Barreto Trigueiros (sim, o nome completo é esse aí), que sempre esteve disponível a me ajudar e tenho um enorme carinho e respeito. Aos paraenses Emerson Sarmanho, Diego dos Passos, Thiago Damasceno, Rafael Marinho, Leocádio Ferreira, Erick Silva e ao grande professor Rubens Silva. Gostaria de agradecer também à Larissa Ribas, uma pessoa íntegra que ajudou muito dando força e tendo muita paciência em momentos de estresse.

Tem tanta gente para agradecer, os que ouviam minhas lamúrias e meus contentamentos, vocês conhecem a minha trajetória e todas os erros e acertos que fiz. Peço perdão, desde já, por não ter incluído alguém. Bom, não é fácil morar em outro lugar distante da família, vocês ajudaram bastante a adaptação. Por fim, sou muito agradecido ao Nordeste e ao povo nordestino.

RESUMO

Esta Tese contribui especificamente no modelamento e na caracterização dos processos de transporte e difusão molecular através de interfaces de separação por espectroscopia por modulação do comprimento de onda. Nesse contexto, foi desenvolvida formulação teórica para modelar o transporte de moléculas em sistemas compostos das fases líquida e gasosa com um ou dois elementos filtrantes, por equações de taxa. Foram também desenvolvidas técnicas de preparação de amostras com uma dada concentração de moléculas dissolvidas na fase líquida, através da monitoração em tempo real da solubilidade dessas moléculas da fase gasosa para a fase líquida. Os experimentos empregaram os gases C_2H_2 e CO e óleo isolante empregados em transformadores de alta tensão. A técnica aqui proposta é muito provavelmente pioneira na literatura, no tocante ao acompanhamento em tempo real da solubilidade de gases em meio líquido. Propõe-se também, de forma pioneira, o emprego da técnica de espectroscopia de modulação por comprimento de onda para medição em tempo real da constante de difusão de moléculas dissolvidas em meios líquidos, uma contribuição relevante, tendo em vista a inexistência de trabalhos na literatura, que permitam medir, em tempo real, constantes de difusão em meio líquido na forma simples e direta proposta neste trabalho. Essas contribuições têm implicações importantes na determinação de tempo de resposta de sistemas de medição de concentração de moléculas dissolvidas em fase líquida a partir da monitoração da fase gasosa e no projeto e dimensionamento de tais sistemas.

Palavras-chave: Espectroscopia por modulação de comprimento de onda. Detecção harmônica do espectro. Interface líquido-gás. Difusão. Análise de gases dissolvidos.

ABSTRACT

This Thesis contributes specifically to the modeling and characterization of the transport and molecular diffusion processes through separation interfaces by wavelength modulation spectroscopy. In this context, a theoretical formulation was developed to model the transport of molecules in systems composed of liquid and gas phases with one or two filter elements, by rate equations. Sample preparation techniques were also developed with a given concentration of molecules dissolved in the liquid phase, through real-time monitoring of the solubility of these molecules from the gas phase to the liquid phase. The experiments used the gases C_2H_2 and CO and insulating oil used in high voltage transformers. This proposed approach is probably a pioneering technique with regard to the real-time monitoring of gas solubility in liquid media. Another pioneering proposal of this work is the use of the wavelength modulation spectroscopy technique for real-time measurement of the diffusion constant of molecules dissolved in liquid media, a relevant contribution, with no similar approach reported in the literature. These contributions have important implications in determining the response time of systems for measuring the concentration of molecules dissolved in a liquid phase from the monitoring of the gas phase and in the design and dimensioning of such systems.

Keywords: Wavelength modulation spectroscopy. Spectral harmonic detection. Liquid-gas interface. Diffusion. Dissolved gas analysis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Fórmula estrutural básica de hidrocarbonetos naftênicos.	24
Figura 2	– Fórmula estrutural básica de hidrocarbonetos parafínicos.	24
Figura 3	– Estruturas da glicose e <i>n</i> -celulose.	26
Figura 4	– Reação química mais provável devido aos efeitos térmicos no papel isolante.	27
Figura 5	– Fotografia da coleta de uma amostra de óleo de transformador em uma subestação da Chesf.	28
Figura 6	– Esquema de medição de transmitância em um célula de passagem de comprimento L com N absorvedores por unidade de volume.	32
Figura 7	– Espectro da secção transversal de absorção no infravermelho para o CO, com destaque para região de 1.550 a 1.600 nm. Os valores foram obtidos da base de dados HITRAN.	34
Figura 8	– Resultado de uma medida utilizando TDLAS: (a) Potências transmitidas sem e com a presença de 3.500 ppm de acetileno e a (b) função transmitância.	35
Figura 9	– Simulação da dependência com o comprimento de onda da Transmitância e do segundo harmônico para acetileno a 3.500 ppm	36
Figura 10	– Esquema genérico para espectroscopia óptica para detecção de gases utilizando separação de fase e modulação.	37
Figura 11	– Esquema experimental utilizado no LSI para detecção de gases por LSI.	40
Figura 12	– Curvas de operação do laser de (a) 1.531 nm e de (b) 1.568 nm na temperatura de 25°C.	41
Figura 13	– Interface gráfica (a) de inicialização e monitoração de experimentos e (b) de inserção de parâmetros de ajustes.	42
Figura 14	– (a) Fotografia com destaque para o painel frontal e (b) layout do painel traseiro, ambos do amplificador <i>lock-in</i> utilizado.	43
Figura 15	– Fotografia do multiplexador óptico passivo 5x1.	44
Figura 16	– Fotografia da caixa de suporte do acoplador direcional, isoladores e lasers.	45
Figura 17	– Desenho da célula espectrométrica de passagem única acoplada ao compartimento de óleo, utilizada no esquema da Figura 11.	45
Figura 18	– Fotografia do filtro composto por dois discos de aço sinterizado e uma membrana.	46
Figura 19	– Foto do <i>manifold</i> de troca para gases externos ou evacuação utilizada no sistema WMS do LSI.	47
Figura 20	– (a) Dependência temporal da intensidade de saída da célula original. (b) Dependência temporal da intensidade de saída com otimização da vedação. A concentração de gás utilizada em ambos os casos foi de 3.500 ppm.	48

Figura 21 – Fotografia do cap roscável de PVC com um furo, o-ring, o filtro composto, o-ring e bucha de redução roscável.	49
Figura 22 – Detalhamento da configuração da coluna em PVC para o teste de permeabilidade do filtro composto.	50
Figura 23 – (a) Esquema de medição simplificado com dois lasers diretamente conectados ao multiplexador 5x1 e (b) medidas de transmissão com a célula espectrométrica preenchida com N ₂ . A potência foi obtida de uma média de 128 amostras para cada comprimento de onda.	52
Figura 24 – Medida da potência de saída para 1 atm de N ₂ na célula de 25,4 cm, com aumento do número de amostras de 128 para 512.	53
Figura 25 – Resultados da transmissão com a célula preenchida com N ₂ ou (a) 70% de CO e (b) 3500ppm de C ₂ H ₂	54
Figura 26 – (a) Espectros da magnitude do segundo harmônico com a célula preenchida com C ₂ H ₂ e (b) representação gráfica magnificada verticalmente, mostrando em mais detalhe a região de baixas concentrações.	55
Figura 27 – (a)Esquema de medição simplificado com cada laser diretamente conectado splitter. (b)Transmitâncias para os dois lasers com a célula espectrométrica preenchida com 1 atm de N ₂	55
Figura 28 – Transmitância da célula preenchida com 1 atm de N ₂ , juntamente com a transmitância para:(a) CO a uma concentração de 70% e (b)C ₂ H ₂ a uma concentração de 3500 ppm.	57
Figura 29 – (a) Resultados dos módulos do segundo harmônico com a célula preenchida com CO e (b) em uma região mais aproximada.	57
Figura 30 – (a) Resultados dos módulos do segundo harmônico com a célula preenchida com C ₂ H ₂ e (b) em uma região mais aproximada.	58
Figura 31 – (a) Sistema de detecção por WMS incluindo isoladores ópticos entre lasers e multiplexador. (b)Transmitância da célula preenchida com 1 atm N ₂ ou com 3500 ppm de C ₂ H ₂	59
Figura 32 – (a) Espectros da magnitude do segundo harmônico com a célula preenchida com C ₂ H ₂ e (b) representação gráfica magnificada verticalmente, mostrando mais detalhe a região de baixas concentrações.	59
Figura 33 – Construção geométrica para o problema de transporte através de interface líquido-gás. Os volumes da célula de passagem, da manta (<i>headspace</i>) e do líquido são, respectivamente, V_c , V_h e V_l e as densidades de moléculas correspondentes são η , η' e N_l . A fase gasosa como um todo tem volume V_g	62
Figura 34 – Dependência temporal da concentração fracional de acetileno, medida na célula de passagem: (a) sem e (b) com elemento filtrante no esquema da Figura 33	71

Figura 35 – Dependência temporal da concentração fracional de acetileno, medida na célula de passagem: (a) sem e (b) com elemento filtrante no esquema da Figura 33. A função modelo em ambos os casos é a função exponencial para interface simples dada pela expressão (20).	74
Figura 36 – Dependência temporal da concentração fracional de acetileno com elemento filtrante no esquema da Figura 33. A função modelo é a de interface dupla dada pela expressão geral (59).	75
Figura 37 – Proposta de preparação de amostra de óleo com concentração conhecida da molécula de interesse.	78
Figura 38 – Aparato experimental pra realização dos experimentos de sorção e dessorção de acetileno em óleo isolante.	81
Figura 39 – Evolução temporal da concentração fracional de acetileno na célula de passagem, durante a etapa de sorção.	83
Figura 40 – Evolução temporal da concentração fracional de acetileno na célula de passagem, durante a etapa de dessorção.	83
Figura 41 – Dados experimentais e previsão teórica da evolução temporal da concentração fracional de acetileno na célula de passagem, durante a etapa de sorção. Os parâmetros da curva teórica estão listados na Tabela 9.	86
Figura 42 – Dados experimentais e previsão teórica da evolução temporal da concentração fracional de acetileno na célula de passagem, durante a etapa de dessorção. Os parâmetros da curva teórica estão listados na Tabela 9.	87
Figura 43 – Variação do sinal de segundo harmônico, relativamente ao valor inicial, para 70% CO preenchendo o circuito do aparato da Figura 38.	88
Figura 44 – Previsão teórica para a evolução no tempo das concentrações fracionais na etapa de: (a) Sorção e (b) Dessorção.	89
Figura 45 – Aparato experimental implementado para medição de difusão de moléculas em óleo isolante por WMS.	91
Figura 46 – Fotografia ilustrando o método de extração da amostra de óleo diretamente para a coluna de óleo em que 1) é o ponto de acesso ao transformador, 2) é a seringa de coleta de amostra e 3) é o reservatório de óleo de 50 cm de altura.	92
Figura 47 – Perfis do segundo harmônico associado à absorção de acetileno em $t = 0$ e $t = 215$ horas.	93
Figura 48 – Dependência temporal do valor de pico do segundo harmônico e da temperatura do laboratório para amostra de óleo com moléculas dissolvidas de acetileno.	94
Figura 49 – Construção geométrica para modelagem do problema de difusão da interface óleo gás do aparato da Figura 45.	95
Figura 50 – Evolução temporal da concentração fracional e previsão teórica, para os parâmetros da Tabela 13.	101

Figura 51 – Distribuição espacial da concentração de acetileno na fase líquida, prevista após 280 horas do início do experimento. 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos óleos parafínicos e naftênicos.	25
Tabela 2 – Relação entre condições de operação e concentrações em ppm dos gases dissolvidos.	29
Tabela 3 – Limite de concentração de gases dissolvidos para o método de Doernenburg.	30
Tabela 4 – Tipo da falha e a proporção relativa por gás chave.	30
Tabela 5 – Gases de interesse, linhas de absorção alvo e secções transversais na ressonância.	33
Tabela 6 – Resultados dos testes de compatibilidade do filtro realizados na Chesf. . . .	49
Tabela 7 – Parâmetros experimentais e dimensões geométricas da cabeça sensora. . . .	70
Tabela 8 – Parâmetros obtidos por regressão não-linear.	73
Tabela 9 – Parâmetros experimentais do aparato experimental para medição de sorção/dessorção por WMS.	80
Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos experimentos de sorção e dessorção com acetileno. .	86
Tabela 11 – Parâmetros experimentais e de calibração dos experimentos de difusão. . . .	93
Tabela 12 – Pseudocódigo para o cálculo das concentrações por diferenças finitas	99
Tabela 13 – Coeficiente de difusão de acetileno em óleo isolante e parâmetros utilizados no procedimento de regressão.	100

LISTA DE SÍMBOLOS

n	Quantidade de repetições de uma cadeia molecular
T	Transmitância
N	Densidade de moléculas absorvedoras
L	Comprimento de interação do feixe de radiação eletromagnética
λ	Comprimento de onda
α	Constante de atenuação ou coeficiente de absorção
σ	Secção transversal de absorção
Ψ	Intensidade da linha de absorção molecular
γ	Meia largura a meia altura, HWHM
$\bar{\lambda}$	Comprimento de onda modulado
ω	Frequência de modulação
P	Potência de saída
M	Número de interfaces líquido-gás
Σ	interface líquido-gás
Σ_f	Interface gás-gás
V_h	Volume da manta
V_c	Volume da célula de passagem
V_g	Volume total da cabeça sensora (fase gasosa)
η	Densidade de moléculas na célula de passagem
η'	Densidade de moléculas na manta (<i>headspace</i>)
N_l	Densidade de moléculas na fase líquida
N_0	Densidade inicial de moléculas diluídas na fase líquida
\bar{N}	Densidade fracional de moléculas na fase líquida
$\bar{\eta}$	Densidade fracional de moléculas na célula de passagem

v_{gl}	Volume fracional da fase gasosa referente à fase líquida
k	Taxa de sorção para fase líquida
q	Taxa de dessorção da fase líquida
τ	Constante de tempo
η_s	Quantidade de moléculas na fase gasosa em regime permanente
$\bar{\eta}_s$	Quantidade fracional de moléculas na fase gasosa em regime permanente
N_s	Quantidade de moléculas remanescentes no líquido em regime permanente
\bar{N}_s	Quantidade fracional de moléculas remanescentes no líquido em regime permanente.
K	Coefficiente de partição
v_{hl}	Volume fracional na manta referente à fase líquida
v_{cl}	Volume fracional na célula de passagem referente à fase líquida
p	Constante de taxa do elemento filtrante
$H(s)$	Transformada de Laplace de $\bar{\eta}(t)$
$H'(s)$	Transformada de Laplace de $\bar{\eta}'(t)$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	INTRODUÇÃO	21
2.2	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE SISTEMAS DE DETECÇÃO DE SUBSTÂNCIAS GASOSAS	21
2.3	ÓLEO ISOLANTE EM TRANSFORMADORES DE ALTA TENSÃO . . .	23
2.4	PAPEL ISOLANTE EM TRANSFORMADORES DE ALTA TENSÃO . . .	25
2.5	DEGRADAÇÃO E ANÁLISE DO MATERIAL ISOLANTE DE TRANS- FORMADORES	26
2.5.1	Critérios padrão na análise de gases dissolvidos	27
2.5.2	Técnicas tradicionais e propostas alternativas de análise de gases dissolvidos em óleo isolante	30
2.6	ESPECTRO MOLECULAR E ABSORÇÃO ÓPTICA	31
2.7	ALGUMAS TÉCNICAS ÓPTICAS DE DETECÇÃO DE LINHAS ESPECTRAIS	34
2.7.1	Espectroscopia por absorção por laser de diodo sintonizável — TDLAS	34
2.7.2	Espectroscopia por modulação do comprimento de onda — WMS	35
2.7.3	Estratégias adicionais de detecção de linhas espectrais	37
2.8	DIFUSIVIDADE E SOLUBILIDADE DE MOLÉCULAS DE INTERESSE EM DGA E TÉCNICAS DE MEDIÇÃO	38
3	SISTEMA DE DETECÇÃO DE GASES	40
3.1	SISTEMA WMS DO LSI	40
3.1.1	Esquema experimental	40
3.1.2	Vedação da célula espectrométrica	47
3.1.3	Compatibilidade e permeabilidade do filtro composto	48
3.2	ANÁLISE DE RUÍDO ÓPTICO	50
3.2.1	Efeito da inserção do multiplexador e <i>splitter</i>	51
3.2.2	Medidas com interconexão direta entre laser e <i>splitter</i>	54
3.2.3	Configuração final do sistema WMS com o emprego de isoladores ópticos	58
4	TRANSPORTE MOLECULAR ATRAVÉS DE MEMBRANAS	60
4.1	TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA INTERFACE LÍQUIDO-GÁS	60
4.2	MODELO PARA UMA INTERFACE	61
4.3	MODELO PARA DUAS INTERFACES	65

4.3.1	Sistema de equações acopladas	66
4.3.2	Solução do sistema de equações acopladas	67
4.4	EMPREGO DOS MODELOS DE UMA E DUAS INTERFACES EM EXPERIMENTOS PRELIMINARES COM ACETILENO	69
5	USO DA WMS NA DETECÇÃO, EM TEMPO REAL, DE DIFUSÃO E SOLUBILIDADE	76
5.1	MEDIÇÃO DE SOLUBILIDADE EM TEMPO REAL PARA APLICAÇÕES EM DGA	76
5.1.1	Princípio da técnica	77
5.1.2	Experimentos de sorção e desorção de acetileno	79
5.1.3	Modelamento e análise do experimento de monitoração de solubilidade em tempo real	83
5.1.3.1	<i>Modelamento</i>	83
5.1.3.2	<i>Análise</i>	85
5.1.3.3	<i>Dinâmica da partição</i>	87
5.2	MEDIÇÃO DE CONSTANTE DE DIFUSÃO EM TEMPO REAL POR WMS PARA APLICAÇÕES EM DGA	90
5.2.1	Aparato experimental para medição de constante de difusão por WMS .	91
5.2.2	Modelamento do problema de difusão para a cabeça sensora	95
5.2.2.1	<i>Obtenção do sistema de equações diferenciais</i>	96
5.2.2.2	<i>Solução do sistema de equações por diferenças finitas</i>	97
5.2.2.3	<i>Algoritmo de diferenças finitas</i>	98
5.2.3	Obtenção do coeficiente de difusão	99
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
6.1	CONCLUSÕES	103
6.2	TRABALHOS FUTUROS	105
6.3	ARTIGOS PUBLICADOS	106
6.3.1	Sobre otimização do sistema de detecção de gases	106
6.3.2	Sobre transporte molecular através de membranas	107
6.3.3	Sobre uso da WMS para detecção de difusão	107
	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por qualidade na geração e distribuição de energia elétrica pelas empresas concessionárias, implica em uma necessidade de aumento substancial de confiabilidade e segurança dos equipamentos e na implementação de técnicas cada vez mais sofisticadas de supervisão e manutenção. Nesse contexto, transformadores de alta tensão são um bom exemplo de uma classe de equipamentos cuja confiabilidade e estado operacional têm de ser muito bem supervisionados. Uma falha em um transformador de grande porte de uma subestação pode gerar enormes prejuízos materiais e ambientais. Nesses equipamentos, o circuito magnético e as bobinas encontram-se imersos em óleo isolante de forma a isolar e refrigerar os circuitos internos. Outros componentes como buchas, enrolamentos e reatores, geralmente, são isolados utilizando papel impregnado com óleo isolante. Esses transformadores são projetados para possuir uma vida útil superior a 30 anos de operação desde que seja conhecido e eficientemente controlado seu processo de envelhecimento [1–3].

Fatores externos como presença de oxigênio, altas temperaturas e umidade podem diminuir substancialmente o tempo de vida útil. A deterioração do óleo e do papel isolante podem provocar uma grave falha no transformador de alta tensão. Um isolamento ideal dos componentes evita que haja fluxo de corrente entre condutores impedindo descargas de corona ou arco elétrico. O material isolante também atua como dissipador térmico auxiliando no controle do calor gerado na operação do equipamento [4–6].

Na medida em que há degradação do óleo e do papel isolante, por meio de reações químicas, alguns gases e água são produzidos ficando dissolvidos no óleo e adsorvidos no papel dependendo da temperatura e pressão de operação do transformador. Falhas relacionadas à degradação do óleo produzem os gases hidrogênio (H_2), acetileno (C_2H_2), etileno (C_2H_4) e etano (C_2H_6) [1, 3, 5]. Na degradação do papel isolante, há produção de hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). É importante citar que gases como nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e metano (CH_4) também são gerados em ambos tipos de degradação (do papel e do óleo isolante) [1, 3, 5, 7–10].

Para avaliar o estado operacional do equipamento, alguns procedimentos experimentais se baseiam em determinar o teor dos gases indicadores de falha que estão dissolvidos no óleo isolante. Tipicamente essa avaliação é realizada por equipamentos analíticos, em especial cromatógrafos gasosos de fase móvel que utilizam espectroscopia [11]. Esses dispositivos possuem boa precisão e ficam instalados em laboratórios específicos. De modo geral, mesmo grandes empresas contendo um parque de subestações espalhadas em um território extenso, como é o caso da Companhia Hidroelétrica do São Francisco (Chesf), possuem apenas um laboratório de análise para caracterização das várias amostras de óleo isolante advindas de suas subestações. Os resultados das análises podem durar dias ou até um ou mais meses pois depende da logística

para coleta do óleo em subestações em regiões remotas. Na maioria das instituições não há disponíveis sistemas que monitorem os gases de interesse em tempo real, segundo a técnica de monitoração investigada neste trabalho.

Usualmente as soluções propostas na literatura, conforme descrito em mais detalhe no Capítulo 2 deste documento, possuem dois pontos em comum: é necessário que todo aparato de detecção e eletrônico esteja próximo de cada transformador sob monitoração e que haja algum tipo de separação entre as fases líquida e gasosa. Esses equipamentos são, comumente, de alto custo (sistemas mais simples custam cerca de US\$ 50.000,00 mais taxas de importação, no caso do Brasil), apenas um transformador é monitorado por vez e restrições normativas na instalação de equipamentos elétricos não originais junto do transformador dificultam a implementação em larga escala desses sistemas sensores.

Estudos recentes com sensores ópticos, em especial os sensores de absorção óptica, indicam uma ótima possibilidade de aplicação na área de detecção de gases [12–14]. Tais sensores viabilizam uma resposta rápida, uma detecção mais precisa (já que cada gás é detectado por um laser específico) e uma baixa interferência (eletromagnética e de vibração) [15–19].

Para propiciar a detecção e monitoramento óptico *on-line* de gases dissolvidos de modo que os equipamentos eletrônicos de análise fiquem em uma região afastada do transformador por meio de um enlace de fibra óptica, um sistema de detecção de gases específicos vem sendo desenvolvido no Grupo de Fotônica – Dep. de Eletrônica e Sistemas – UFPE [20–33] para o diagnóstico de falhas em transformadores de alta tensão. Esse sistema é projetado para permitir monitoração remota, via fibra óptica, de equipamentos em uma subestação, o que representa uma grande vantagem relativamente às técnicas tradicionais de diagnóstico. Um componente importante desse sistema é a cabeça sensora em que coexistem fases líquida (óleo isolante) e gasosa, separadas por um elemento filtrante permeável apenas à passagem de gases. A fase gasosa, por sua vez, fica submetida à passagem de um feixe de laser, para detecção de moléculas específicas por espectroscopia.

Esta Tese contribui especificamente no modelamento e na caracterização dos processos de transporte e difusão molecular, que desempenham papel importante tanto no tempo de resposta do sistema, quanto na caracterização da relação entre concentrações moleculares nas fases líquida e gasosa.

Quanto à caracterização desses processos uma contribuição importante deste trabalho foi aprimorar o sistema existente de detecção harmônica do espectro [22, 24, 25], técnica também denominada de espectroscopia por modulação de comprimento de onda [34, 35], e estratégias foram desenvolvidas para redução substancial do ruído óptico, de forma a permitir reduzir o limite de detecção de concentrações gasosas para o sistema projetado [22, 24, 30, 32, 33].

No tocante à investigação dos processos de transporte e difusão de moléculas, uma segunda contribuição importante foi modelar sistemas compostos de fases líquida e gasosa com

um ou dois elementos filtrantes, por equações de taxa. Conforme relatado detalhadamente nesta Tese, esse modelo, mostrou-se eficiente para representar a evolução no tempo da concentração na fase gasosa para gases homoganeamente dissolvidos na fase líquida (óleo), tanto para o caso de uma única interface líquido-gás, quanto para duas interfaces, uma líquido-gás e outra gás-gás [26,27,29].

Ainda no tocante à investigação de processos de transporte, nesta Tese foram desenvolvidas técnicas de preparação de amostras para um dado teor de gases dissolvidos em uma fase líquida. O monitoramento da solubilidade de moléculas é realizado em tempo real a partir da detecção óptica na fase gasosa. Esse tipo de estudo é muito provavelmente pioneiro na literatura, no tocante ao acompanhamento em tempo real da solubilidade de gases em meio líquido.

As constantes de difusão de componentes moleculares dissolvidos em óleo isolante de equipamentos elétricos, e que são importantes no diagnóstico de falhas desses equipamentos, são de difícil obtenção e as técnicas tradicionalmente utilizadas são baseadas em medição em regime permanente. Como contribuição final desta Tese, propõe-se a técnica de espectroscopia de modulação por comprimento de onda para medição em tempo real da constante de difusão de gases em meios líquidos. Não há estudos ou propostas na literatura, que permitam medir, em tempo real, constantes de difusão em meio líquido na forma simples e direta proposta neste trabalho.

Em resumo, tem-se como contribuições principais desta Tese:

- Como contribuição subsidiária, a otimização do circuito óptico de um sistema de detecção em tempo real de substâncias gasosas por detecção harmônica do espectro molecular de absorção.
- Como primeira contribuição principal, uma proposta de modelamento teórico do transporte de moléculas em sistemas com uma ou duas interfaces de separação entre fases.
- Como segunda contribuição principal, uma proposta de preparação de amostras com concentrações pré-específicas de gases dissolvidos através da monitoração em tempo real do processo de solubilidade.
- Como terceira e última contribuição principal, propõe-se uma técnica de medição em tempo real da constante de difusão de componentes moleculares dissolvidos em meio líquido.

No tocante à organização desta Tese, no Capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica descrevendo o problema original que motivou os trabalhos que foram desenvolvidos, incluindo uma análise das soluções comercialmente disponíveis para medição de gases dissolvidos, com detalhamento das propriedades dos gases de interesse no problema e um estudo das linhas

espectrais que permitem identificação específica, técnicas de detecção óptica comumente utilizadas na literatura e propriedades de transporte das moléculas de interesse. No Capítulo 3 apresenta-se uma descrição detalhada do sistema de medição e dos testes de compatibilidade bem como do processo de otimização do sistema de medição experimental em tempo real de substâncias gasosas, com ênfase na minimização do ruído óptico. No Capítulo 4 é descrito o modelo teórico desenvolvido para uma e duas interfaces, para analisar o transporte de moléculas através de interfaces de mesma fase e/ou fases distintas. No Capítulo 5 são descritas as técnicas propostas para medição de constante de difusão e solubilidade em tempo real, com o emprego da técnica de detecção harmônica. Finalmente no Capítulo 6 tem-se a discussão dos resultados, as conclusões e as propostas de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Esta Tese descreve o emprego da técnica de espectroscopia por modulação de comprimento de onda [34, 35], na caracterização em tempo real de vários fenômenos de transporte molecular. Estes incluem o transporte molecular através de interfaces líquido/gás e através de membranas e filtros de separação. Apresenta-se ainda uma proposta de modelamento fenomenológico; da caracterização em tempo real da solubilidade e da difusão de moléculas em meio líquido. A motivação para esse trabalho foi o desenvolvimento de um sistema óptico de monitoração em tempo real de gases dissolvidos em óleo isolante de equipamentos de alta tensão, para aplicações no setor elétrico, um empreendimento que vem sendo conduzido através de vários trabalhos técnico/científicos por pesquisadores do Grupo de Fotônica do Dep. de Eletrônica e Sistemas da UFPE. Um componente importante do sistema é a cabeça sensora. Nesta, há uma interface de separação entre fases líquida e gasosa, e o objetivo é inferir a concentração de moléculas dissolvidas no óleo, a partir da concentração medida na fase gasosa. Questões importantes quanto a esse problema e ao projeto eficiente dessa cabeça sensora, envolvem os fenômenos de transporte também investigados.

As contribuições descritas nesta Tese incluem algumas áreas de conhecimento, tecnologias, e técnicas de instrumentação e medida, incluindo, espectroscopia de absorção no infravermelho próximo [17, 18], a técnica de análise de gases dissolvidos (DGA) empregada no setor elétrico [19], fenômenos de transporte, difusão e solubilidade molecular, tecnologias de fibras ópticas, lasers, dispositivos em fibra, sistemas de detecção, tradicionalmente usados em sensoriamento, instrumentação e comunicações ópticas. Este capítulo é dirigido a uma revisão bibliográfica dos tópicos envolvendo esses vários temas, bem como a um levantamento do conhecimento existente na literatura em relação às contribuições específicas.

2.2 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE SISTEMAS DE DETECÇÃO DE SUBSTÂNCIAS GASOSAS

Medir traços de substâncias gasosas é importante em várias aplicações, incluindo a determinação de níveis de álcool e a solubilidade de um determinado anestésico no sangue [36–38], diagnóstico de doenças [39], grau de maturação de frutas no setor agrícola e no setor de exportação de frutas [40, 41], controle de qualidade no processo de refino de petróleo na indústria petroquímica, detecção de adulteração de gasolina no setor de serviços [42, 43] e monitoração de gases dissolvidos em óleo isolante de transformador, no setor elétrico [10, 44].

A maioria dos sensores para detecção de amostras gasosas possuem transdutores que atuam diretamente no ambiente gasoso. O sensor identifica gases monitorando perturbações nos

transdutores, geralmente, convertendo essas perturbações em tensões elétricas. A concentração do gás pode ser determinada medindo a corrente de descarga no dispositivo. As tecnologias de detecção de gás mais importantes utilizam transdutores contendo óxidos metálicos, com base em medição de capacitância, de ondas acústicas, de calorimetria, em medição óptica ou em medição eletroquímica [10, 44–47].

A maioria dos sensores de gás tradicionais que medem corrente ou tensão geradas no elemento transdutor possuem bom desempenho, porém esses sensores podem produzir faíscas elétricas durante a operação, necessitando de uma maior proteção quando são utilizados na detecção de gases inflamáveis, por exemplo [1, 5, 45]. Além disso, esses sensores também respondem de forma cruzada a outros gases e alteram os níveis de umidade do ambiente, interferindo na precisão da medida. Os sensores de gás eletroquímicos podem ser relativamente específicos para gases individuais e sensíveis em níveis de ppm (parte por milhão) ou ppb (parte por bilhão), no entanto eles têm vida limitada e também sofrem com alguns problemas de resposta cruzada [44, 45].

Técnicas ópticas são também eficazes para detecção de gases. Os princípios de medição se baseiam em técnicas de espectroscopia bem estabelecidas como, por exemplo, elipsometria, por absorção, de luminescência, de fosforescência, de fluorescência, fotoacústica ou Raman e interferometria [10, 48–53], entre outras.

No tocante à análise de gases dissolvidos em óleo de transformador, boa parte das técnicas que atingiram desenvolvimento comercial é baseada em cromatografia. Em 1993, Y. Leblance *et al* [54] obtiveram êxito ao propor um método de automatização na detecção de gases em laboratório. O método consistia em utilizar uma cabeça sensora estática de duas fases e a cada instante de tempo uma amostra era coletada e enviada a um cromatógrafo gasoso. Esse método foi capaz de medir os principais gases indicadores de falha mais rapidamente, além de também possibilitar estimar o coeficiente de solubilidade (Ostwald) dos gases em óleo [55, 56]. Na época, o método principal era extração de gás por vácuo (*vacuum gas extraction*) que dependia da utilização de várias válvulas que, em comparação à nova técnica, demandava um aparato mais complexo e um tempo maior para análise de uma amostra [57]. Estudos posteriores verificaram que utilizar essa nova cabeça sensora com uma temperatura mais elevada (70 °C) e agitação constante o equilíbrio é atingido mais rapidamente porém com uma precisão menor. Após a consolidação, o método foi normatizado em 2001 e hoje é bastante utilizado em laboratórios [58].

Atualmente, algumas soluções estão disponíveis comercialmente para detectar gases dissolvidos no óleo isolante em tempo real. A solução VAISALA [59] possui um reservatório, onde o óleo isolante do transformador será alojado, que permite mudar o volume do óleo se a pressão ou temperatura sofrerem alguma mudança. O gás liberado é, então, direcionado ao reservatório gasoso onde ocorre a detecção no infravermelho. Todos os reservatórios são hermeticamente fechados e protegidos. O equipamento é alojado próximo ao transformador de interesse e exibe limite de detecção de 2, 25, 10 ppm para o caso de acetileno, hidrogênio e

dos outros gases, respectivamente. Devido a seu princípio de operação, é necessário instalar um equipamento por transformador a ser monitorado.

O sistema fornecido pela Siemens [60] possui um reservatório com duas fases, uma líquida e outra gasosa, separados por um filtro. Na fase líquida, há circulação do óleo isolante que chega de um ponto alto do transformador, passa através do reservatório e retorna em um ponto baixo do transformador. Na medida em que há fluxo constante de óleo, parte das moléculas de interesse dissolvidas atravessam o filtro e se alojam na fase gasosa do reservatório. A detecção é feita por cromatografia gasosa utilizando o gás hélio como gás de arraste. Esse sistema possui boa precisão com limite de detecção típico de 1 ppm. Também é um equipamento do tipo dedicado, ou seja, é necessário uma unidade instalada no transformador, para monitoração.

Com menos detalhes em seus *datasheets*, a GE [61] utiliza um sistema de detecção foto-acústico com precisão de 3% com acurária de 0,5 ppm para detectar acetileno e 5 ppm para detectar hidrogênio e há, ainda, a solução da empresa Morgan Schaffer [62] que não apresenta informações técnicas básicas sobre o funcionamento. Tanto a solução da GE quanto da Morgan Schaffer não informam por qual método é realizada a separação das fases. Ambos os sistemas são também do tipo dedicado, com a necessidade de haver um equipamento instalado por transformador monitorado.

2.3 ÓLEO ISOLANTE EM TRANSFORMADORES DE ALTA TENSÃO

A descrição de algumas propriedades físicas e químicas dos óleos isolantes utilizados em equipamentos de alta tensão é pertinente pois tem relação direta com os componentes dissolvidos cuja caracterização é o foco desta Tese e isso é apresentado nesta seção.

Os óleos utilizados como isolantes em transformadores de alta tensão, no geral, podem ser derivados de petróleo ou extraídos de vegetais [63–65]. Entre as características importantes, os óleos isolantes e óleos lubrificantes não devem possuir grandes concentrações de hidrocarbonetos não-saturados, ácidos e impurezas como ligações com enxofre, nitrogênio e oxigênio, pois estas moléculas agem deteriorando metais [66]. Como o petróleo possui características dependentes de acordo com as condições geológicas de sua formação, óleos isolantes se tornam únicos apesar de atenderem critérios padronizados de referência para o refino (como a ASTM D3487-16) [67]. Os atributos físicos, químicos e elétricos são ligeiramente diferentes devido à dificuldade da eliminação de determinados compostos durante o processo de purificação [65–69].

Os óleos purificados para aplicações em isolantes industriais são, quase totalmente, de base naftênica (óleo tipo A) com fórmula estrutural ilustrada na Figura 1, que possuem cadeia aberta linear ou ramificada de hidrocarbonetos saturados; ou de base parafínica (óleo tipo B) contendo anéis com uma ou mais cadeias laterais lineares ou ramificadas conforme a fórmula estrutural mostrada na Figura 2 [1, 10, 65, 69].

Os óleos naftênicos têm baixo ponto de fluidez por possuírem cicloalcanos (C_nH_{2n}) e

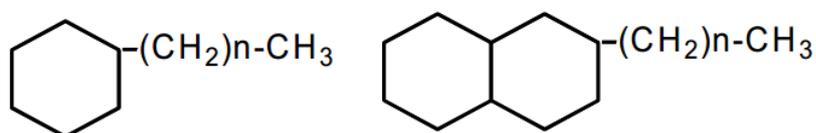
melhor comportamento a baixas temperaturas em relação aos óleos parafínicos. Os parafênicos tendem a formar sedimentos a baixas temperaturas, enquanto que os óleos naftênicos, ao degradarem, geram produtos que são solúveis de forma a reduzir a formação de sedimentos. Essa diferença se dá devido à elevada proporção de hidrocarbonetos cíclicos em óleos naftênicos [1, 65, 70, 71]. Segundo [71] um óleo é naftênico se possuir uma proporção inferior a 50–70% (dependendo da aplicação do óleo) de carbono parafínico e são aplicados principais, principalmente, em refrigerantes, solventes, alguns lubrificantes e óleos isolantes em transformadores.

Para uma operação eficiente como isolante elétrico e dissipador de calor, as propriedades físicas devem manter a rigidez dielétrica, a viscosidade baixa e a resistência à oxidação. A Tabela 1 mostra um comparativo entre os óleos parafínicos e naftênicos.

Uma característica importante que envolve a capacidade de dissolver materiais com os quais o óleo entra em contato é o ponto de anilina. Por ter um ponto de anilina mais elevado, os óleos parafínicos tendem a dissolver pouco as impurezas. Por exemplo, ao oxidar, o óleo isolante forma substâncias que são chamadas de borras. Apesar de projetados para evitar a formação de borras, o contato com o ar e umidade inevitavelmente produz essas impurezas que acabam atacando os materiais usados na construção do transformador [1, 5].

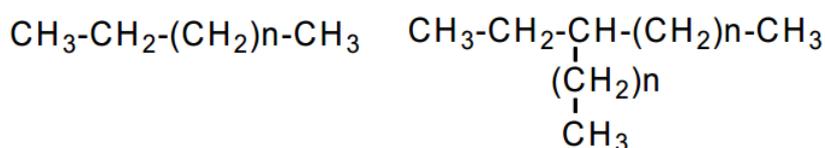
Os produtos que originam as borras são menos solúveis nos óleos parafínicos do que nos óleos naftênicos e uma camada de borra depositada no núcleo das bobinas pode elevar a temperatura e obstruir a circulação do óleo por convecção, contribuindo para o deterioramento do óleo isolante e mau funcionamento do transformador [10, 72]. Um método utilizado para evitar os danos produzidos pela formação de borra no óleo isolante é efetuar a regeneração do óleo. Esse processo consiste na passagem do óleo mineral através de um sistema de filtragem para retirada do excesso de impurezas.

Figura 1 – Fórmula estrutural básica de hidrocarbonetos naftênicos.



Fonte: Adaptado de [10, 65, 69].

Figura 2 – Fórmula estrutural básica de hidrocarbonetos parafínicos.



Fonte: Adaptado de [10, 65, 69].

Tabela 1 – Características dos óleos parafínicos e naftênicos.

Característica	Óleos Parafínicos	Óleos Naftênicos
Ponto de fluidez	Alto	Baixo
Índice de viscosidade	Alto	Baixo
Resistência à oxidação	Alta	Baixa
Oleosidade	Menor	Maior
Resíduo de carbono	Menor	Maior
Emulsibilidade	Baixa	Alta
Ponto de Anilina	Alto	Baixo
Abundância	Alta	Baixa

Fonte: Adaptado de [1, 5].

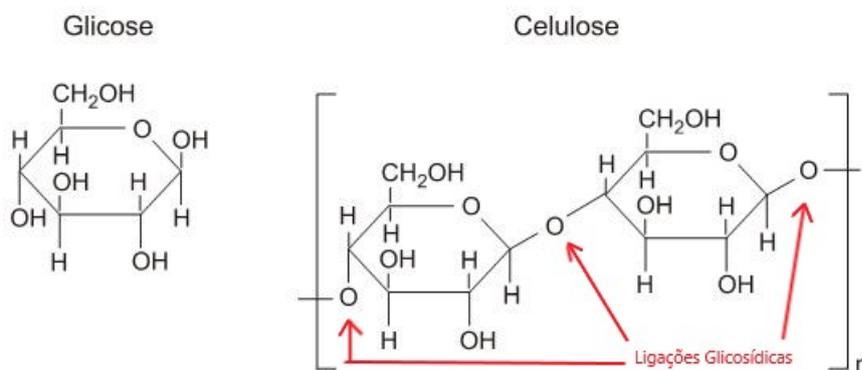
A respeito da produção de gases, os óleos parafínicos produzem uma quantidade maior de dióxido de carbono do que o óleos naftênicos devido à impregnação do óleo no papel isolante. Dessa forma, óleos parafínicos degradam mais rapidamente o isolamento sólido do transformador. Uma outra característica importante é a menor solubilidade do gás hidrogênio em óleos parafínicos, acarretando na liberação do gás que, por ser inflamável, pode aumentar o risco de explosões nos equipamentos.

Óleos crus de base naftênica são mais escassos fazendo com que a produção e utilização de óleos de base parafínica sejam mais frequentes. Uma alternativa de fluido isolante reside nos ésteres sintéticos e naturais, cuja base são vegetais oleaginosos tais como soja, semente de girassol e milho. Uma das vantagens dessas substâncias é que os sub-produtos de oxidação não são nocivos ao papel isolante. Por serem mais higroscópicos que o papel isolante, há transferência gradativa da umidade do papel dos enrolamentos para o óleo. Em face dessas características, o emprego em larga escala do óleo vegetal isolante vem se tornando uma alternativa ao óleo mineral isolante, embora os óleos vegetais apresentem valores inferiores de permissividade, viscosidade e ponto de inflamação [63, 64, 70].

2.4 PAPEL ISOLANTE EM TRANSFORMADORES DE ALTA TENSÃO

Um segundo componente importante empregado em transformadores em geral é o papel isolante. Este é constituído de celulose impregnado com óleo. O polímero de celulose tem a fórmula estrutural mostrada na Figura 3. Com a forma moléculas $(C_6H_{10}O_5)_n$, possui uma cadeia longa, em que o tamanho é determinado por n , com uma característica fibrosa. Moléculas mais puras possuem uma alta concentração de monômeros de glicose e, por este motivo, o principal parâmetro para avaliar um isolante sólido feito de celulose é verificar a quantidade média de meros existentes na molécula ou, simplesmente, o grau de polimerização [73–76].

Em transformadores de alta tensão, os materiais de isolamento celulósica comumente utilizados nos enrolamentos são: papel kraft, papel manilha, papelão kraft, pressboard e o papel

Figura 3 – Estruturas da glicose e *n*-celulose.

Fonte: Adaptado de [10, 73–75].

termicamente estabilizado [1, 2]. Entre estes, o papel kraft é o mais utilizado por possuir maior compactação e menor espessura. Aos poucos esses papéis estão sendo substituídos, em novos transformadores de alta tensão, por papel termicamente estabilizado. Este papel também é do tipo kraft, porém suporta maiores temperaturas e possui uma velocidade de degradação térmica menor [4, 5].

Para que ocorra um isolamento elétrico adequado, é necessário que o papel celulósico esteja e seja aplicado em um ambiente seco (i.e., sem umidade). Em comparação aos óleos isolantes não vegetais, o papel isolante é altamente higroscópico e a umidade ajuda a romper a ligação glicosídica que diminui a resistência a esforços mecânicos e elétricos. Além disso, a exposição contínua a altas temperaturas produz quebra das ligações glicosídicas, formando, entre outras coisas, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono acelerando o envelhecimento do papel. Dessa maneira, o papel isolante é seco, impregnado com verniz ou resina e óleo isolante seco objetivando diminuir sua higroscopia e otimizar seu tempo de vida [1, 5].

2.5 DEGRADAÇÃO E ANÁLISE DO MATERIAL ISOLANTE DE TRANSFORMADORES

Apesar dos transformadores de alta tensão serem projetados de maneira selada à umidade e que suportem altas temperaturas, a falta de manutenção preventiva e eventos extraordinários, como sobrecargas elétricas e aumentos bruscos da temperatura ambiente, podem desencadear efeitos em cascata (degradação do isolamento, bolhas dentro do óleo, aumento da temperatura, aumento da degradação, mais bolhas dentro do óleo, etc) resultando em falhas [2, 3].

Na medida em que há degradação do óleo e do papel isolante, por meio de reações químicas (resultado da combinação de impurezas, calor, água e oxigênio), alguns gases e água são produzidos ficando dissolvidos no óleo e adsorvidos no papel dependendo da temperatura e pressão de operação do transformador. Falhas relacionadas à degradação do óleo produzem gases hidrogênio (H₂), metano (CH₄), acetileno (C₂H₂), etileno (C₂H₄) e etano (C₂H₆) [1, 3, 5].

O papel isolante, mesmo em um ambiente seco e na ausência de agentes oxidantes,

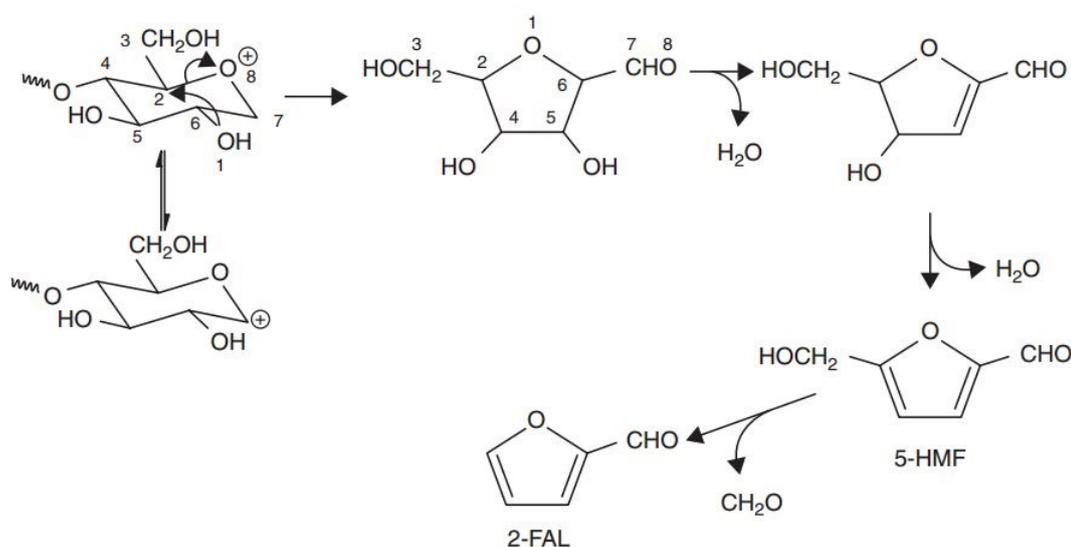
pode ter suas ligações glicosídicas rompidas ao operar em temperaturas maiores que 200 °C. É importante notar, como visto na Figura 4, que um subproduto comum do efeito térmico é a água. Relata-se que, em cenários com temperaturas maiores que 150 °C e ambientes secos, a água gerada a partir da reação resultado de um efeito térmico no isolamento do papel, formam bolhas que se misturam ao óleo isolante. Este é um efeito indesejado que resulta em uma probabilidade maior de falha dielétrica e, conseqüentemente, na redução da vida útil do transformador [7–9]. Além da água, na degradação do papel isolante, há produção de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). É importante citar que gases como nitrogênio (N₂) e oxigênio (O₂) também são gerados em ambos tipos de degradação (do papel e do óleo isolante) [1, 3, 5, 7–10].

2.5.1 Critérios padrão na análise de gases dissolvidos

Existem várias metodologias para verificar a composição do material isolante tal como medidas ópticas, medidas eletroquímicas, métodos analíticos, métodos cinemáticos e técnicas de análise gasosa [1, 3, 5]. A análise das concentrações de gases dissolvidos (*Dissolved Gas Analysis* - DGA) encontrados no óleo isolante do equipamento é o método mais utilizado e tradicionalmente requer a extração de uma amostra do óleo para análise em laboratório. A Figura 5 mostra o momento da coleta de uma amostra de óleo isolante na subestação do Bongi no bairro de San Martin na cidade do Recife, pertencente à Companhia Hidroelétrica do São Francisco (Chesf). Um grande problema deste método de extração é a logística. Uma demora na análise pode resultar em um diagnóstico incorreto do transformador pois poderá não mais descrever o estado atual do transformador.

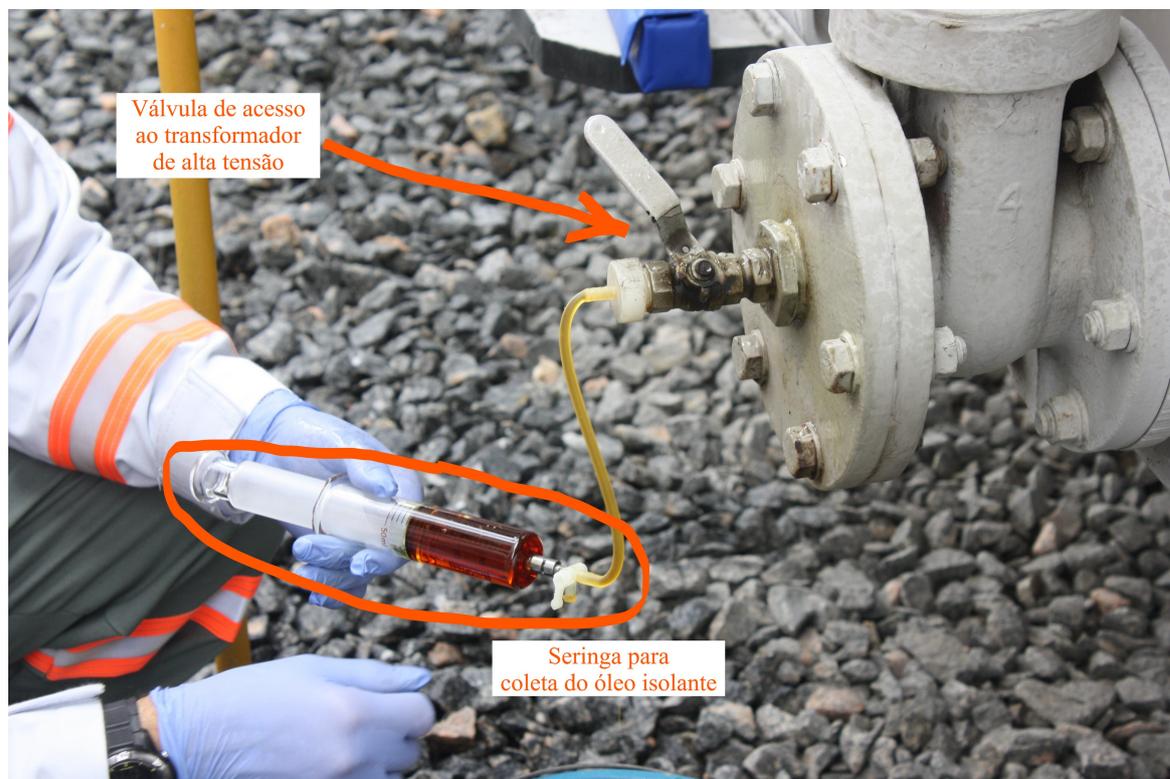
Os gases dissolvidos em óleo mineral são usados para verificar o funcionamento normal

Figura 4 – Reação química mais provável devido aos efeitos térmicos no papel isolante.



Fonte: Retirado de [7].

Figura 5 – Fotografia da coleta de uma amostra de óleo de transformador em uma subestação da Chesf.



Fonte: Autoria própria.

do transformador, auxiliando no diagnóstico de falhas. Os tipos de gases, suas proporções e taxas de geração de gás são usados tanto pela IEC (*International Electrotechnical Commission*) e IEEE (*Institute of Electrical and Electronics Engineers*) quanto nas normas brasileiras 7070 [77] e 7274 [78] como indicações de condições anormais dentro do transformador. Para cada nível de deterioração do óleo ou papel isolante, há um incremento nas concentrações de diferentes gases. A quantificação dos gases dissolvidos pode ser feita por vários métodos e a interpretação dos resultados depende de variáveis distintas dependendo de normas específicas. Essas normas ajudam no processo de descrição e análise dos resultados, e incluem o método da medida direta da soma total do gás combustível (*Total Combustible Gas - TCG*) dentro do espaço do gás ou no relé do transformador, utilizado para controlar correntes intensas, da medida direta da soma total do gás combustível dissolvido no óleo (*Total Dissolved Combustible Gas - TDCG*), das razões de Doernenburg, das razões de Roger e de gás chave como forma de análise [1, 5, 68, 79, 80].

A avaliação de risco utilizando TGC ou TDCG envolve separar concentrações em quatro níveis distintos e cada nível possui uma condição e ação específica. A Tabela 2 sumariza os valores limiares de concentrações em parte por milhão (*ppm*) adotados pela norma IEEE C57.104™ [79] e as possíveis condições de falhas no equipamento. Estas são:

- Condição 1: Transformador em condições satisfatórias.

- Condição 2: Indica taxas de gás combustíveis excedidas, imediata investigação adicional sugerida.
- Condição 3: Mostra altos níveis de decomposição com isso algumas falhas já acontecem no transformador.
- Condição 4: Decomposição excessiva podendo provocar danos no transformador.

Tabela 2 – Relação entre condições de operação e concentrações em ppm dos gases dissolvidos.

Gases	Condição 1	Condição 2	Condição 3	Condição 4
H ₂	≤100	>100 até ≤700	>700 até ≤ 1.800	>1.800
CH ₄	≤120	>120 até ≤400	>400 até ≤1.000	>1.000
C ₂ H ₂	≤1	>1 até ≤9	>9 até ≤35	>35
C ₂ H ₄	≤50	>50 até ≤100	>100 até ≤200	>200
C ₂ H ₆	≤65	>65 até ≤100	>100 até ≤150	>200
CO	≤350	>350 até ≤570	>570 até ≤1.400	>1.400
CO ₂	≤2.500	>2.500 até ≤4.000	>4.000 até ≤10.000	>10.000
TDCG	≤720	>720 até ≤1.920	>1.920 até ≤4.630	>4.630

Fonte: Adaptado de [1, 5, 68, 79, 80].

O método das Razões de Roger e o Método das Razões de Doernenburg se baseiam em razões relacionadas com as concentrações dos gases envolvidos no processo de deterioração do material isolante e, para cada codificação das relações, há uma falha associada. As razões de concentração são as seguintes:

- Razão 1 = $R_1 = \frac{[CH_4]}{[H_2]}$.
- Razão 2 = $R_2 = \frac{[C_2H_2]}{[C_2H_4]}$.
- Razão 3 = $R_3 = \frac{[C_2H_2]}{[CH_4]}$.
- Razão 4 = $R_4 = \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_2]}$.
- Razão 5 = $R_5 = \frac{[C_2H_4]}{[C_2H_6]}$.

O método de Roger utiliza as razões 1, 2 e 5 e não é dependente da concentração de gás específico para que o diagnóstico seja válido. Sua contribuição para análise de falhas estabelece cinco categorias em que cada categoria sugere um tipo de falha. O método de Doernenburg utiliza as razões de 1 a 4 e esse processo requer que níveis significantes de gases estejam presentes para que o diagnóstico seja válido. Esse limite, para cada gás, é mostrado na Tabela 3. Nesse método, é possível diferenciar falhas térmicas e elétricas (descarga parcial ou arco elétrico).

O método do gás chave por sua vez leva em conta a dependência com a temperatura para os diferentes tipos de gases a partir da decomposição do óleo e do papel isolante e por meio

Tabela 3 – Limite de concentração de gases dissolvidos para o método de Doernenburg.

Gás Chave	Concentração [$\mu\text{L/L(ppm)}$]
H ₂	100
CH ₄	120
CO	350
C ₂ H ₂	1
C ₂ H ₄	50
C ₂ H ₆	65

Fonte: Adaptado de [1, 5, 68, 79, 80].

de uma análise qualitativa correlaciona os gases presentes e suas concentrações com o tipo de falha. O gás chave é o gás predominante gerado devido à degradação do material isolante. Para cada falha térmica, um gás chave é relatado. A Tabela 4 mostra a relação entre o gás chave, sua proporção e seu tipo de falha.

Tabela 4 – Tipo da falha e a proporção relativa por gás chave.

Tipo de Falha	Gases [proporção relativa(%)]
Falha Térmica do óleo isolante	H ₂ (2), CH ₄ (16), C ₂ H ₆ (19) e C ₂ H ₄ (63)
Falha Térmica do papel isolante	CO (92) e outros gases(8)
Descarga Parcial	H ₂ (85), CH ₄ (13), C ₂ H ₆ (1) e C ₂ H ₄ (1)
Arco Elétrico	H ₂ (60), CH ₄ (5), C ₂ H ₆ (2), C ₂ H ₄ (3) e C ₂ H ₂ (30)

Fonte: Adaptado de [1, 5, 68, 79, 80].

2.5.2 Técnicas tradicionais e propostas alternativas de análise de gases dissolvidos em óleo isolante

Na análise de amostras de óleo isolante de equipamentos de alta tensão, e quantificação dos gases dissolvidos, uma das técnicas mais utilizadas é a chamada cromatografia gasosa [56, 79]. Ela compreende separação espacial e análise das misturas e substâncias voláteis para detectar os gases dissolvidos a níveis de ppm. A amostra em estado gasoso é injetada em uma coluna submetida a um fluxo uniforme do gás de arraste, ou fase móvel (geralmente He, N₂ ou Ar). A coluna é geralmente fabricada na forma de um tubo capilar longo, cuja parede interna é coberta por um filme fino líquido, de espessura entre 0,1 μm e 3 μm , utilizado como elemento de retenção para diferentes gases [56, 81]. Assim, de acordo com sua peculiaridade, como volatilidade e solubilidade, por exemplo, cada gás, ao passar pela coluna, exibe um tempo de retenção único, de modo que gases distintos podem ser separados espacialmente, dependendo do comprimento e diâmetro interno da coluna [45, 46, 50, 82].

Várias técnicas alternativas vêm sendo desenvolvidas ao longo dos anos para detecção e identificação de gases e suas concentrações para diferentes aplicações. Sensores eletrônicos

medem a concentração diretamente no ambiente em que estão inseridos. Cada gás tem um campo elétrico de ionização único. O sensor identifica gases medindo o valor da tensão de ruptura correspondente. A concentração do gás pode ser determinada medindo a corrente de descarga no dispositivo. As tecnologias de detecção eletrônica de gás mais importantes são à base de óxido de metal, em que se mede capacitância [44], técnicas que envolvem ondas acústicas [83, 84] ou efeitos térmicos por calorimetria [85]. Há também as baseadas em medição eletroquímica [86] e em técnicas para instrumentação e metrologia óptica [87].

De maneira específica, as técnicas ópticas incluem reflectometria [88], elipsometria [89], vários tipos de espectroscopia [46], interferometria [90], medição de absorbância e de fluorescência, entre outras [47, 50–53]. Algumas dessas técnicas ópticas utilizam espectroscopia FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), que consiste na medição da absorção do espectro molecular utilizando lasers com comprimentos de onda de emissão superior a $3\ \mu\text{m}$, região em que os gases de interesse exibem fortes linhas de absorção [12–14, 81, 91–93]. No entanto, nas regiões espectrais envolvendo algumas janelas de comunicações ópticas em torno de $1,3\ \mu\text{m}$, $1,5\ \mu\text{m}$ e $1,6\ \mu\text{m}$, há linhas espectrais bem mais fracas, mas que podem ser detectadas, aumentando o comprimento de interação da luz com o gás e/ou utilizando técnicas de detecção harmônica do espectro [16, 20, 22, 25, 33, 94–96]. Algumas dessas técnicas estão em desenvolvimento e um componente importante nessas investigações é a obtenção de alternativas viáveis comercialmente para aplicações em campo.

2.6 ESPECTRO MOLECULAR E ABSORÇÃO ÓPTICA

Cada molécula possui uma assinatura, um padrão no espectro de absorção ou de emissão de luz, associado à sua estrutura devido ao tipo de ligação química e aos seus átomos constituintes. Alterações no estado rotacional da molécula podem ser detectadas por fótons de baixa energia e ocorrem na região espectral que vai de micro-ondas ao infravermelho longínquo [46, 97]. As transições eletrônicas que envolvem fótons de maior energia estão na região espectral do visível ao ultra-violeta. Os modos vibracionais ou rotacionais/vibracionais possuem média energia e, logo, envolvem a interação da molécula com fótons na região do infravermelho próximo [46, 97].

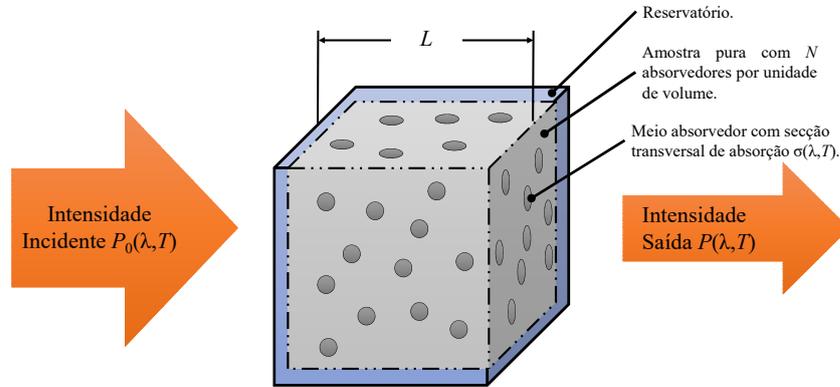
A absorção óptica pode ser obtida medindo a dependência espectral da função transmitância através de uma célula de passagem contendo a amostra sob teste. Admitindo que a célula de passagem contenha uma densidade de N moléculas absorvedoras, como ilustrado na Figura 6, a função transmitância pode ser posta na forma [98–101]

$$T(\lambda) = \exp[-\alpha(\lambda)L], \quad (1)$$

em que λ é o comprimento de onda do feixe incidente e L é o comprimento da interação do feixe óptico com a amostra na célula de passagem e $\alpha(\lambda)$ é a constante de atenuação da célula, dada por

$$\alpha(\lambda) = N\sigma(\lambda), \quad (2)$$

Figura 6 – Esquema de medição de transmitância em um célula de passagem de comprimento L com N absorvedores por unidade de volume.



Fonte: Autoria própria.

em que $\sigma(\lambda)$ é a seção transversal de absorção da molécula, dependente do comprimento de onda [98, 101], e N é a densidade volumétrica de absorvedores.

A seção transversal de absorção tem uma função forma, que depende especificamente dos mecanismos de amortecimento das moléculas do gás [98, 99]. As propriedades mensuráveis do fenômeno de absorção, não dependem em geral do tipo utilizado para a função forma, mas sim, da meia largura a meia altura γ (*half width at half maximum* – HWHM), do comprimento de onda de ressonância λ_0 [100] e da intensidade de linha,

$$\Psi \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(\lambda) d\lambda. \quad (3)$$

Para simplificar a análise, pode-se utilizar o modelo lorentziano para a função forma. Nesse modelo, a seção transversal de absorção tem uma dependência com o comprimento de onda do tipo [98, 99, 101]

$$\sigma(\lambda) = \gamma^2 \frac{\sigma_0}{(\lambda - \lambda_0)^2 + \gamma^2}, \quad (4)$$

em que σ_0 é o valor máximo da seção transversal de absorção, que ocorre no comprimento de onda λ_0 .

Para análise dos parâmetros e seleção das linhas de absorção das moléculas de interesse na análise de gases dissolvidos em óleo isolante, faz-se uso da base de dados HITRAN (*High-resolution Transmission molecular absorption database*) [102]. A base de dados tem registrada cerca de 1 milhão de linhas de absorção, e para cada linha são tabulados os parâmetros σ_0 , λ_0 e γ [103].

Gases dissolvidos em óleo de transformador de que são de interesse deste trabalho e que fornecem informação a respeito do estado operacional do equipamento, são de baixo peso molecular e possuem forte absorção devido aos modos vibracionais/rotacionais na região espectral do infravermelho médio. A região do visível e do infravermelho próximo, região espectral que contém as linhas correspondentes aos sobretons vibracionais, possuem uma fraca absorção quando comparadas às linhas da região espectral do infravermelho médio e, principalmente, distante. Por exemplo, ligações C-O possuem fortíssima absorção no infravermelho distante e forte absorção no infravermelho médio. Já a absorção no infravermelho próximo é muito fraca quando comparada às anteriores [6,46].

A Figura 7 mostra o espectro da secção transversal de absorção do monóxido de carbono (CO) do infravermelho próximo ao médio. Os valores aí representados foram obtidos de [102]. A região de 4.600 nm (infravermelho médio) possui uma secção transversal de absorção cerca de 20.000 vezes mais forte do que na região de 1.550 nm (infravermelho próximo). A Tabela 5 lista algumas linhas de absorção de moléculas de interesse em DGA na região espectral do infravermelho próximo, com os comprimentos de onda de ressonância e secções transversais de absorção correspondentes.

No infravermelho médio e distante, apesar de possuir forte absorção, é necessário uma certa sofisticação para montagem de tais sistemas de monitoramento tornando proibitivo o custo de desenvolvimento de um protótipo simples. Porém, na região do infravermelho próximo, é possível utilizar a tecnologia de fontes, fibras ópticas e detectores largamente empregados na área de Telecomunicações, para o desenvolvimento de sistemas conceitualmente mais simples, baseados em medição de espectro de transmissão [50–53].

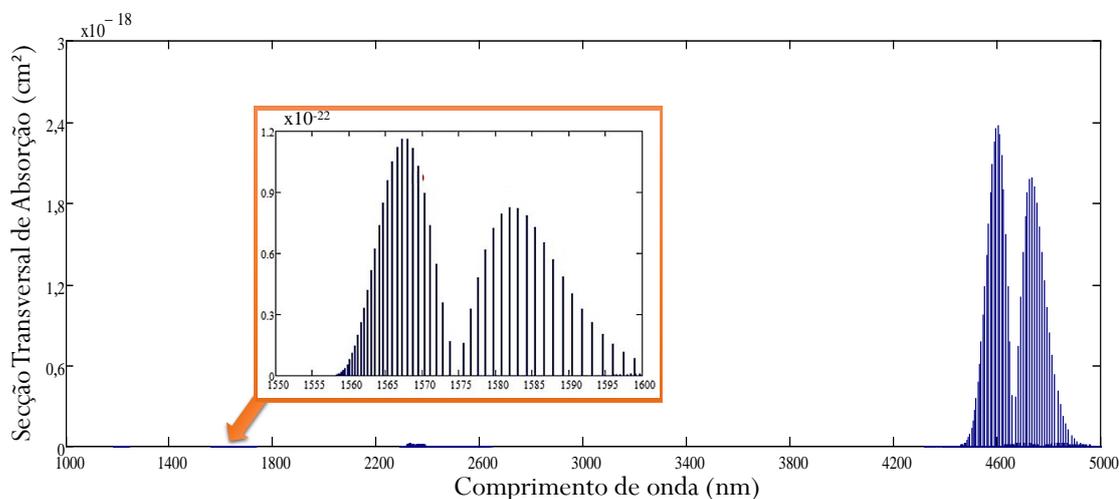
Experimentalmente, entre as técnicas conhecidas e bem estabelecidas para detectar gases utilizando lasers, é possível citar a espectroscopia de absorção por laser de diodo sintonizável (TDLAS — *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*), a espectroscopia de absorção óptica com células de múltiplas passagens (MOAS — *Multipass Optical Absorption Spectroscopy*), a espectroscopia de cavidade ressonante do tipo *ring-down* (CRDS — *Cavity Ring-Down Spectroscopy*) e a espectroscopia por modulação do comprimento de onda (WMS — *Wavelength-Modulation Spectroscopy*). Tendo em vista que na região do infravermelho próximo, as linhas

Tabela 5 – Gases de interesse, linhas de absorção alvo e secções transversais na ressonância.

Molécula	Comprimento de Onda (nm)	Secção Transversal (cm ²)
H ₂ O	1.364,69	$6,258 \times 10^{-20}$
CH ₄	1.331,53	$8,658 \times 10^{-22}$
C ₂ H ₂	1.531,59	$4,660 \times 10^{-20}$
CO	1.568,04	$1,158 \times 10^{-22}$
CO ₂	1.431,86	$2,597 \times 10^{-22}$

Fonte: Autoria própria.

Figura 7 – Espectro da secção transversal de absorção no infravermelho para o CO, com destaque para região de 1.550 a 1.600 nm. Os valores foram obtidos da base de dados HITRAN.



Fonte: Autoria própria.

de absorção dos gases de interesse exibem $\gamma \approx 0,02$ nm, para poder sintonizar o comprimento de onda no valor correspondente ao pico da função forma da linha, lasers com largura espectral tendo $\text{HWHM} \ll \gamma$ têm de ser empregados. Lasers capazes de atingir esse nível de desempenho são os lasers de realimentação distribuída (DFB — *Distributed Feedback*). Além disso, essas técnicas geralmente empregam detecção sensível à fase (PSD — *Phase-Sensitive Detection*) com amplificador *lock-in* para aumentar a sensibilidade [15, 16, 95, 104–110].

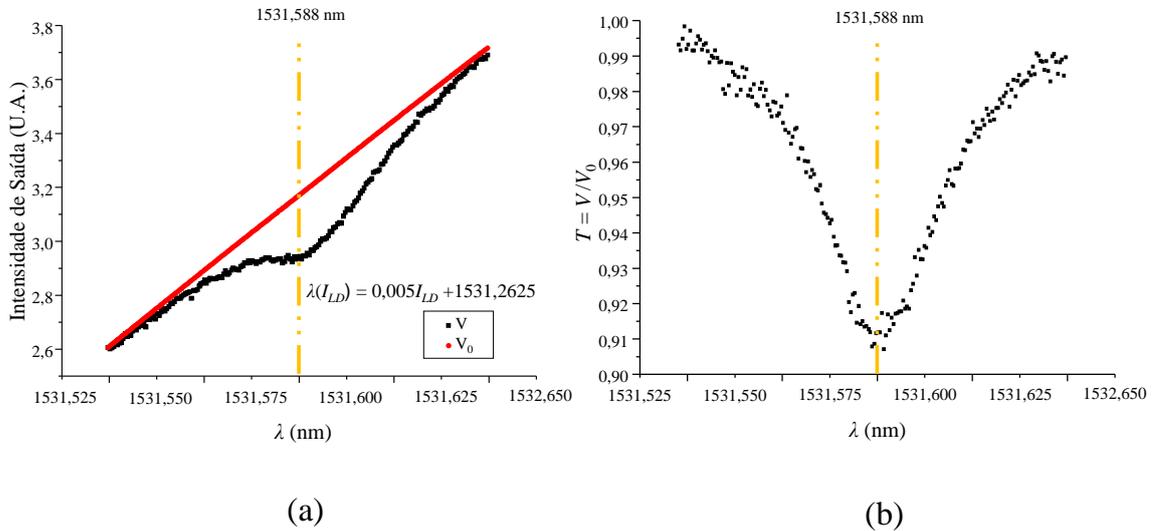
2.7 ALGUMAS TÉCNICAS ÓPTICAS DE DETECÇÃO DE LINHAS ESPECTRAIS

Nesta seção são descritas em linhas gerais as técnicas TDLAS e WMS, tendo em vista que ambas são empregadas como ferramentas de caracterização neste trabalho. Também algumas técnicas mais sofisticadas são brevemente discutidas.

2.7.1 Espectroscopia por absorção por laser de diodo sintonizável — TDLAS

Na TDLAS, o feixe emitido pelo laser que interage com a amostra tem seu comprimento de onda varrido pelo controle da corrente de injeção, ou pela variação da temperatura [17–19, 107]. Para realizar a medida, usualmente, a temperatura se mantém fixa e a corrente injetada é variada. Essa variação de corrente, desde que ocorra em um pequeno intervalo de valores, produz uma variação proporcional tanto no comprimento de onda, quanto na potência de saída. Para obter o espectro de saída, pode-se utilizar um sinal de referência que atravesse o reservatório gasoso sem interagir com a amostra, o que permite determinar a função transmitância da razão das duas

Figura 8 – Resultado de uma medida utilizando TDLAS: (a) Potências transmitidas sem e com a presença de 3.500 ppm de acetileno e a (b) função transmitância.



Fonte: Adaptado de [111].

medidas. Alternativamente, pode-se monitorar a potência de saída do laser e a partir de uma medida de calibração, determinar a transmitância.

A Figura 8(a) mostra duas medidas realizadas usando TDLAS em uma célula preenchida com 3500 ppm de acetileno [111]. A curva linear é a potência transmitida através da célula, sem a presença do gás, como função do comprimento de onda. A segunda curva é a potência de saída com a presença do gás, revelando a existência da absorção óptica. A Figura 8(b) é a razão entre as potências de saída com e sem gás, representando a transmitância da coluna de gás, conforme a definição dada por (2), revelando a assinatura da linha de absorção.

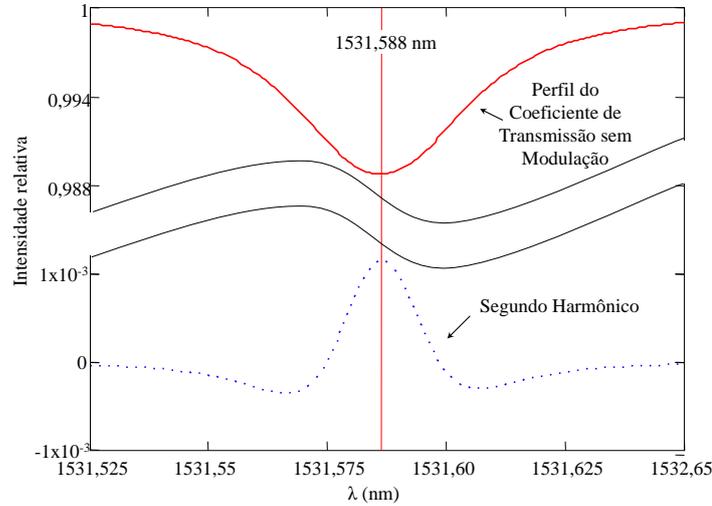
2.7.2 Espectroscopia por modulação do comprimento de onda — WMS

Na WMS, o comprimento de onda do laser DFB é varrido em torno do comprimento de onda da linha de absorção, e para cada valor de comprimento de onda λ é sobreposta uma modulação senoidal de amplitude $\Delta\lambda$ e frequência ω . A técnica nesse caso, ocorre com uma temperatura fixa. Assim, o comprimento de onda da fonte assume a forma [20, 34, 106, 112]

$$\bar{\lambda} = \lambda + \Delta\lambda \cos(\omega t). \quad (5)$$

Havendo uma linha de absorção na região de varredura do comprimento de onda do laser, com seção transversal de absorção $\sigma(\lambda)$, a potência transmitida pode ser encontrada empregando

Figura 9 – Simulação da dependência com o comprimento de onda da Transmitância e do segundo harmônico para acetileno a 3.500 ppm



Fonte: Adaptado de [25].

(1), (2), (4) e (5), e assume a forma

$$P(\bar{\lambda}, t) = P_0(\bar{\lambda}, t) \exp \left\{ -N \frac{\sigma_0 \gamma^2 L}{[\bar{\lambda} - \lambda_0]^2 + \gamma^2} \right\},$$

resultando em,

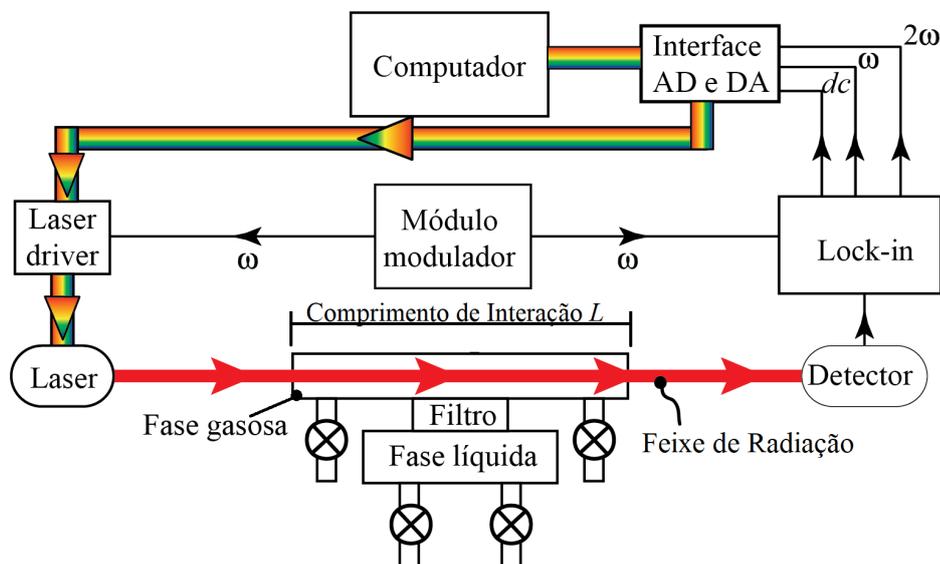
$$P(\lambda, \Delta\lambda, t) = P_0(\lambda, \Delta\lambda, t) \exp \left\{ -N \frac{\sigma_0 \gamma^2 L}{[\lambda - \lambda_0 + \Delta\lambda \cos(\omega t)]^2 + \gamma^2} \right\}, \quad (6)$$

em que P_0 é a potência de entrada. A não linearidade da função transmitância, predominantemente quadrática, fornece uma forte componente de segundo harmônico, cuja quantificação permite detectar especificamente a existência das moléculas de interesse. Tendo em vista que a potência do laser P_0 também é modulada, é gerada uma série de harmônicos superiores mais fracos, além de um primeiro harmônico mais intenso. É possível determinar uma amplitude de modulação ótima que maximiza a componente de segundo harmônico [20].

A Figura 9, mostra simulações da dependência com o comprimento de onda da transmitância e da componente de segundo harmônico para o caso do 3.500 ppm de acetileno à pressão atmosférica [25]. Como pode ser aí observado, o pico do segundo harmônico ocorre no comprimento de onda de ressonância $\lambda_0 = 1.531, 588$ nm, em que ocorre máxima absorção.

Um esquema genérico de detecção por WMS está mostrado na Figura 10. O controle do ajuste dos parâmetros e coleta dos valores medidos é realizado pelo computador. Este envia ao controlador do laser (*driver*), via a interface AD/DA, os parâmetros do experimento, ou seja temperatura e corrente *dc*. A temperatura tipicamente é mantida fixa, com o comprimento de

Figura 10 – Esquema genérico para espectroscopia óptica para detecção de gases utilizando separação de fase e modulação.



Fonte: Autoria própria.

onda λ variado e modulado de acordo com a corrente injetada e do perfil da função gerada pelo modulador. Esse módulo envia um sinal de referência para o amplificador lock-in com objetivo de realizar a detecção sensível à fase. O sistema de detecção com amplificador *lock-in* gera as componentes dc , de primeiro e de segundo harmônico, que são convertidas pelo conversor AD para armazenamento e processamento em um computador. Essas componentes, e em especial o 2º harmônico, são proporcionais à concentração das moléculas de interesse na fase gasosa. No computador ficam armazenados em uma tabela os valores dc , de primeiro e segundo harmônico para cada valor de $\bar{\lambda}$.

Para sistemas de fase única, a amostra pode ser inserida diretamente na célula espectrométrica. No sistema de fase dupla explorado nesta Tese, coexistem a fase líquida, consistindo do óleo isolante sob teste, separado da fase gasosa por um filtro composto específico, permeável apenas à passagem das moléculas de interesse para DGA, conforme ilustrado na Figura 10. Na fase gasosa, no interior da célula espectrométrica, ocorre a interação da luz com as moléculas específicas sob teste.

2.7.3 Estratégias adicionais de detecção de linhas espectrais

A WMS emprega modulação com frequência variando de alguns kHz até a alguns MHz. Quando a frequência de modulação é comparável ou muito maior que c/γ , o espectro de potência contém além da portadora, uma ou mais bandas laterais com espaçamento igual à frequência de modulação. Nesse regime tem-se a espectroscopia por modulação em frequência (*Frequency Modulation Spectroscopy* — FMS), mostrando-se como um ramo da WMS. Uma grande desvantagem da FMS é a necessidade de um rigoroso controle PID (proporcional integral

derivativo) para uma alta estabilização da temperatura [51, 113].

Há técnicas que utilizam fibras ópticas como cavidade ressonante e também empregam WMS. Estas são a base da espectroscopia por enlace recirculante de fibra óptica (*Fiber-loop Ring-down Spectroscopy* — FLRDS), uma área bastante promissora [114–117]. Uma outra estratégia envolve a espectroscopia fotoacústica (*Photoacoustic Spectroscopy*) que depende do efeito fotoacústico e é sensível à vibração e outros tipos de ruído [118]. Com respeito ao monitoramento *on-line* de ambientes externos, essa técnica de detecção é bastante afetada por ruídos de origem eletromagnética e por vibração mecânica e, por isso, necessita de um aparato especial para compensar tais problemas [19, 104].

2.8 DIFUSIVIDADE E SOLUBILIDADE DE MOLÉCULAS DE INTERESSE EM DGA E TÉCNICAS DE MEDIÇÃO

Uma questão importante a ser considerada, no dimensionamento de uma cabeça sensora com separação de fase em sistemas de detecção específica por espectroscopia óptica, é determinar a correlação entre a concentração de gases dissolvidos no óleo isolante e aquela na fase gasosa. Essa correlação depende, entre outros fatores, da constante de difusão da molécula de interesse tanto na fase líquida, quanto na fase gasosa, da solubilidade da molécula na fase líquida, da taxa de transporte molecular das moléculas de interesse em interfaces líquido/filtro/gás ou gás/filtro/gás, quando há mais de um estágio de separação. A caracterização desses vários parâmetros permite determinar o tempo de resposta do sistema como um todo.

Quanto à constante de difusão em óleo isolante, de moléculas marcadoras de DGA, há em geral valores tabulados na literatura para esse parâmetro em fase gasosa [119, 120]. No entanto, há poucas fontes na literatura que relatem valores da constante de difusão em óleo isolante. Assim, a medição de constante de difusão das moléculas marcadoras de DGA em óleo isolante é um problema importante que requer técnicas alternativas de medição e novas fontes de informação.

No tocante às técnicas de medição, é possível medir o coeficiente de difusão por dois métodos: o direto e o indireto. Os métodos diretos avaliam o coeficiente de difusão medindo a concentração das espécies difusoras (solvente) em função da profundidade de penetração do soluto [121], mas estes têm aplicabilidade limitada, requerem extração de amostra para análise ao longo do experimento e não podem ser utilizados para o problema das moléculas dissolvidas em óleo de transformador, conforme tratado nesta Tese. Esses métodos incluem a grande variedade de técnicas físico-químicas como espectrometria de massa e espectrofotometria [120–123].

Os métodos indiretos medem as mudanças de um dos parâmetros do sistema que dependem da taxa de difusão. Esses parâmetros podem ser a taxa de mudança do volume da solução [124], a taxa de transporte através da interface gás-líquido [125], a taxa de queda de pressão em uma célula confinada (método de decaimento da pressão) [126], taxa de injeção de gás

da parte superior para uma célula em que a pressão e o volume da solução é mantido constante, características do campo magnético e ressonância magnética nuclear são alguns exemplos [127]. A vantagem em utilizar métodos indiretos é de não precisar determinar a mudança na composição de maneira invasiva além de possibilitar um monitoramento em tempo real, em alguns casos. Muitos desses métodos que dependem de medição de pressão, empregam uma fase gasosa a alta pressão (certa de 30 atm) para que se possa medir com precisão a variação da pressão com o tempo [126]. Não há métodos na literatura que utilizem WMS da forma proposta nesta Tese, para medição em tempo real da constante de difusão das moléculas de interesse em DGA, dissolvidas em óleo isolante.

Um outro aspecto importante no tocante à caracterização do transporte através de interfaces do tipo líquido/filtro/gás ou gás/filtro/gás, existentes em sistemas de medição óptica com cabeça sensora de duas fases, é o modelamento do transporte de moléculas nessas interfaces. Estudos na literatura empregam uma variedade de conceitos, que envolvem o fenômeno de difusão nos meios líquido e gasoso, e as condições de contorno para a conservação de fluxo molecular nas interfaces envolvidas [125, 128, 129]. Esses modelos dependem em geral de uma forma razoavelmente complexa de vários parâmetros físicos, que incluem a constante de difusão, a temperatura, a pressão, os coeficientes de partição (ou solubilidade), as densidades dos vários compostos envolvidos, entre outros [5, 55, 56, 129]. No regime em que a distribuição de moléculas de interesse se encontra com densidade aproximadamente uniforme na fase líquida, como é o caso na prática para óleos isolantes em equipamentos de alta tensão, que estão em movimento permanente, em função das variações internas de temperatura, é possível estabelecer modelos simples que permitem determinar o transporte nas interfaces. O modelo fenomenológico, proposto nesta Tese, é baseado em equações de taxa. Com esse modelo, os parâmetros que descrevem o transporte se reduzem aos coeficientes de taxa de absorção e desabsorção da molécula de interesse. Esses coeficiente podem ser obtidos da observação direta da concentração molecular na fase gasosa por WMS e com eles têm-se uma medida direta da solubilidade da molécula de interesse. O modelo é desenvolvido nesta Tese para sistemas de até duas interfaces e pode ser diretamente estendido para um número arbitrário de interfaces compostas.

O coeficiente de partição de uma dada molécula em um sistemas de fases líquida e gasosa, determina a relação de concentrações dessa molécula nas duas fases. Esse coeficiente é diretamente relacionado à solubilidade da molécula na fase líquida. As técnicas existentes para medir esse parâmetro normalmente necessitam a extração de uma amostra do líquido para, então, separar a molécula entre as fases líquida e gasosa de forma a determinar, após atingido o regime permanente, a quantidade existente do gás diluído por cromatografia de fase gasosa [1, 5, 55, 56]. O modelo proposto nesta Tese em conjunção com técnicas experimentais aqui desenvolvidas, permite observar por WMS a dinâmica da partição (solubilidade) em tempo real. Demonstra-se como essa técnica experimental permite preparar amostras com quantidades pré-especificadas da molécula de interesse no óleo de transformador. Nos capítulos 4 e 5 serão descritos os métodos para medida em tempo real dos coeficientes de partição e de difusão.

3 SISTEMA DE DETECÇÃO DE GASES

Este capítulo descreve o arranjo de detecção, seus componentes principais e alguns testes de verificação de compatibilidade. Além disso, é descrita toda a estratégia desenvolvida para otimização do sistema, para que pudesse atingir o limite de detecção adequado para emprego em aplicações práticas de DGA no campo.

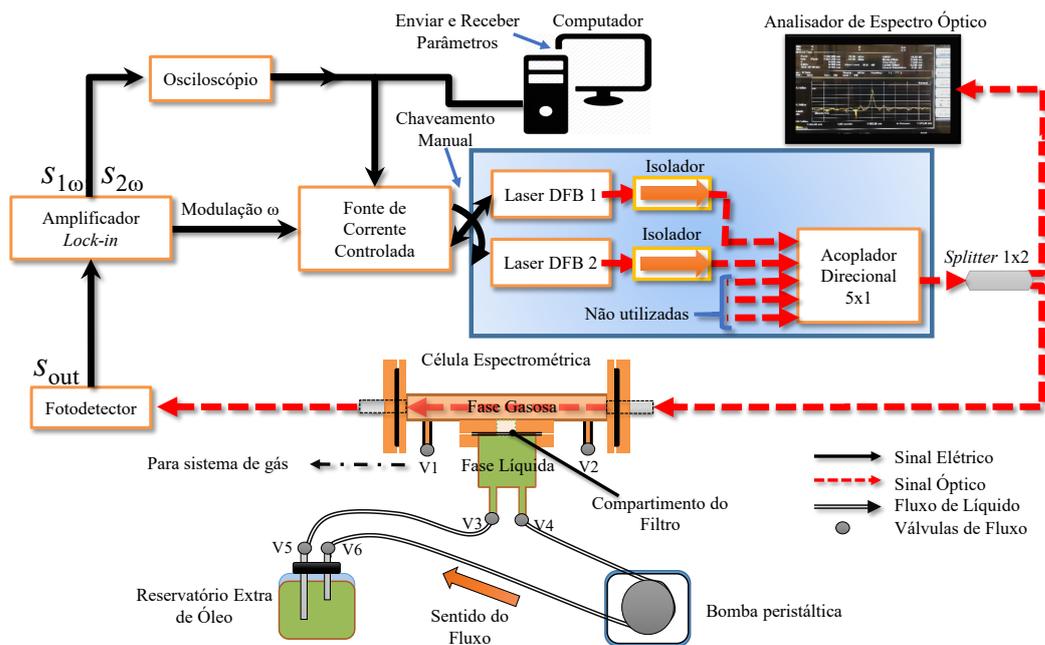
3.1 SISTEMA WMS DO LSI

O sistema sensor atualmente em uso no Laboratório de Sensores e Instrumentação do Grupo de Fotônica-DES-UFPE (LSI) emprega lasers DFB e amplificador *lock-in* para espectroscopia de modulação em comprimento de onda (WMS) dos gases de interesse. Além disso compreende uma cabeça sensora com filtro separador entre as fases líquida (óleo) e gasosa. O esquema experimental e testes de otimização e compatibilidade são mostrados nas subseções posteriores.

3.1.1 Esquema experimental

O esquema da montagem experimental do laboratório utilizada atualmente no LSI para detecção de gases por WMS está ilustrado na Figura 11. O arranjo experimental

Figura 11 – Esquema experimental utilizado no LSI para detecção de gases por LSI.

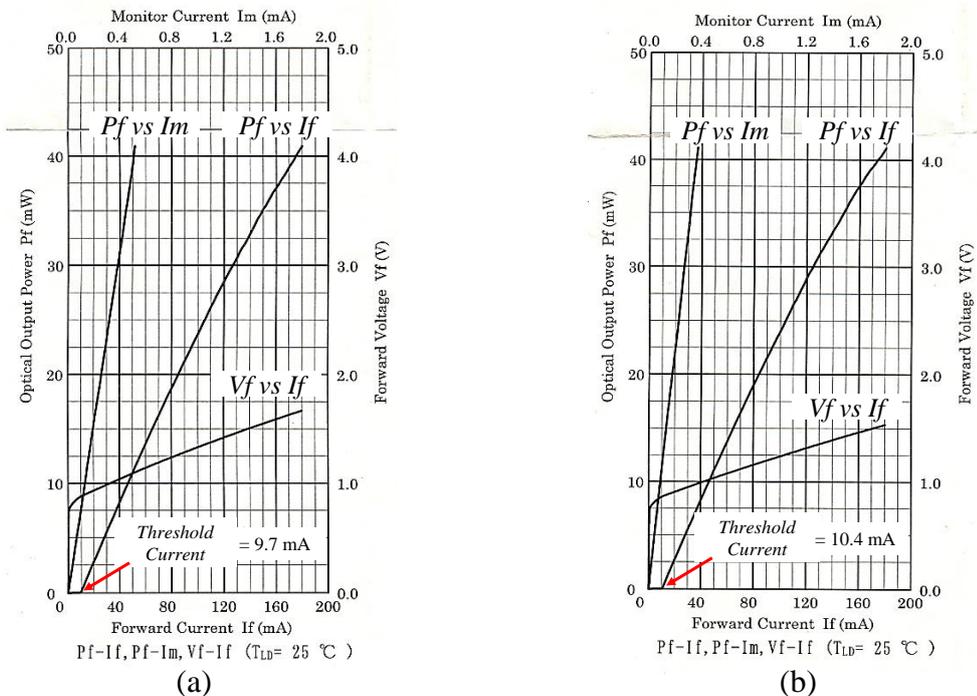


Fonte: Autoria própria.

utiliza um computador que controla os experimentos enviando informações para ajustes e adquirindo informações de controle e dados medidos por meio uma interface GPIB (*General Purpose Interface Bus*). Esta interface é padronizada como O IEEE-488 muito empregada em comunicações digitais de equipamentos automatizados para um curto alcance.

Como pode ser visto na Figura 11, a fonte de corrente controlada de precisão (FCC) (LTC502 - Thorlabs®), recebe do computador os dados de parâmetros para ajustes do laser DFB. Seus principais parâmetros de controle são a corrente de operação, a temperatura e a corrente de modulação. Neste trabalho são utilizados dois lasers DFB fabricados pela Anritsu®. Estes lasers operam entre -40 a 85 °C e possuem comprimento de onda de operação 1.531 nm e 1.568 nm, na temperatura de 25°C com potência de operação nominal de 20 mW e uma largura de linha completa à meia altura (FWHM) com cerca de 1 MHz, ou aproximadamente 10^{-5} nm. Em comparação, os gases utilizados nesta Tese exibem FWHM $\approx 4 \times 10^{-2}$ nm possibilitando uma melhor precisão experimental. O chaveamento de cada laser é feito de forma manual, sendo necessário desligar, retirar os conectores de um laser e reconectar ao outro laser. Curvas de operação dos lasers estão mostradas na Figura 12 na qual observam-se ser vistas as relações de potência óptica de saída e corrente injetada (P_f vs I_m), potência óptica de saída e corrente monitor (P_f vs I_f), e tensão injetada e corrente monitor (V_f vs I_f).

Figura 12 – Curvas de operação do laser de (a) 1.531 nm e de (b) 1.568 nm na temperatura de 25°C.

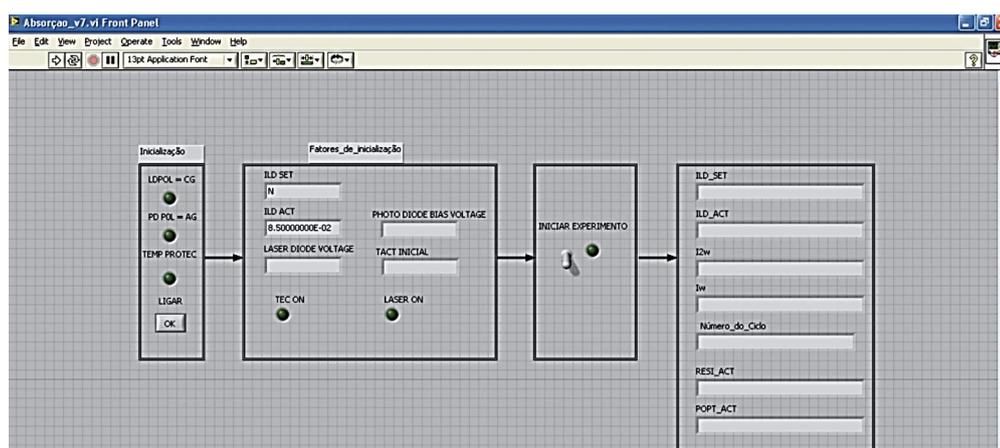


Fonte: Adaptado de [130].

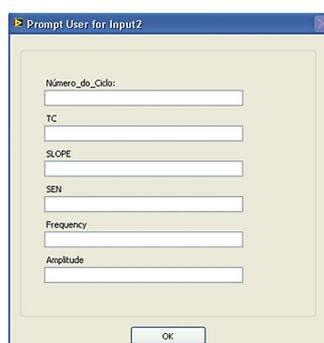
O controle dos parâmetros da fonte de corrente e aquisição de dados é feito com auxílio de um programa projetado em Labview®. Essa aplicação foi desenvolvida por Urtiga e colaboradores [20] e aprimorado por Soares e colaboradores [25, 111]. A Figura 13(a) mostra a interface gráfica frontal e a Figura 13(b) de inserção de dados pelo usuário. Ao inicializar o aplicativo, este sempre estabelece a operação do laser com valores *default* tanto da corrente de polarização quanto da temperatura. O aplicativo, em modo de inicialização (mostrado na Figura 13 (a)), testa se os parâmetros inseridos estão corretos, isto é, o parâmetro que o usuário insere é igual ao parâmetro ajustado.

Por exemplo, há um ajuste inicial da polarização do laser (*Laser Diode Polarization - LDPOL*) de modo que o cátodo fique aterrado (*Cathode Grounded - CG*), a polaridade do

Figura 13 – Interface gráfica (a) de inicialização e monitoração de experimentos e (b) de inserção de parâmetros de ajustes.



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

fotodiodo (*Photodiode Polarization - PDPOL*) com o ânodo aterrado (*Anode Grounded - AG*) e a temperatura em 25°C por sugestão do próprio manual da fonte de corrente. Esse ajuste inicial não pode ser modificado enquanto o programa estiver em execução. Sempre que o programa é iniciado, a fonte de corrente testa cada uma das três variáveis (LDPOL, PDPOL e Temperatura). Uma vez que todos os parâmetros estão corretos, LEDs no painel do aplicativo ficarão da cor verde. Uma vez completada a fase de inicialização, na segunda fase, os parâmetros de inicialização são testados. Nessa fase o parâmetro de ajuste é a faixa de corrente de injeção inserida pelo usuário (ILD_SET). A aplicação envia para a FCC o valor ILD_SET e recebe ILD_ACT, do valor real da corrente que foi ajustada, se os dois valores forem iguais, se testa a proteção de temperatura (TEC ON) e o laser liga (LASER ON). Na aplicação é possível ajustar a polarização do LDPOL, fotodiodo PDPOL, TEMP PROTEC e corrente injetada (ILD_SET), além de acompanhar o andamento do experimento visualizando em tempo real a variação de intensidade do primeiro (I_w) e segundo (I_{2w}) harmônicos. Para que o experimento inicie, isto é, para que seja possível acionar a chave de *iniciar experimento*, é necessário que os parâmetros estejam corretos.

O sinal é recebido pela entrada do amplificador *lock-in*, mostrado na Figura 14 com destaque para as terminações BNC de entrada, do sinal de saída do oscilador e dos dois canais de saída (CH1 e CH2). Esse amplificador *lock-in* é tipo DSP de duplo canal e modelo 7265 - Signal Recovery[®]. Nele, o sinal é processado e enviado os canais de saída (CH1 e CH2) em direção ao osciloscópio. Este é do modelo TDS3052B da Tektronics[®]) serve como conversor A/D entre os dados de saída do amplificador *lock-in* e a interface GPIB do computador.

Figura 14 – (a) Fotografia com destaque para o painel frontal e (b) layout do painel traseiro, ambos do amplificador *lock-in* utilizado.



Fonte: Adaptado de [131]

Durante todas as fases de ajuste, a FCC monitora os valores dos parâmetros para comparar com aqueles que foram especificados via computador. Se houver compatibilidade entre as informações especificadas e as monitoradas, então torna-se possível ligar e operar o laser DFB correspondente. Um importante detalhe é que o chaveamento entre os lasers é realizado de forma manual. A partir daí, o sinal óptico do laser DFB selecionado, é transmitido através de um isolador óptico para a fibra óptica monomodo, e desta para uma das entradas do multiplexador óptico passivo 5x1 (Optolink[®]), até chegar ao *splitter*. O isolador tem função de eliminar qualquer sinal que possa ser retro-refletido para o laser, o que causa instabilidades na potência de saída. Uma fotografia do multiplexador passivo 5x1 da Figura 11 está mostrada na Figura 15. É empregado para fins de expansão do sistema e possui entradas para os comprimentos de onda de 1392, 1530, 1550, 1570 e 1650 e uma saída. O multiplexador 5x1, os acopladores direcionais e os lasers estão acondicionados em uma caixa de suporte como pode ser visto na Figura 16.

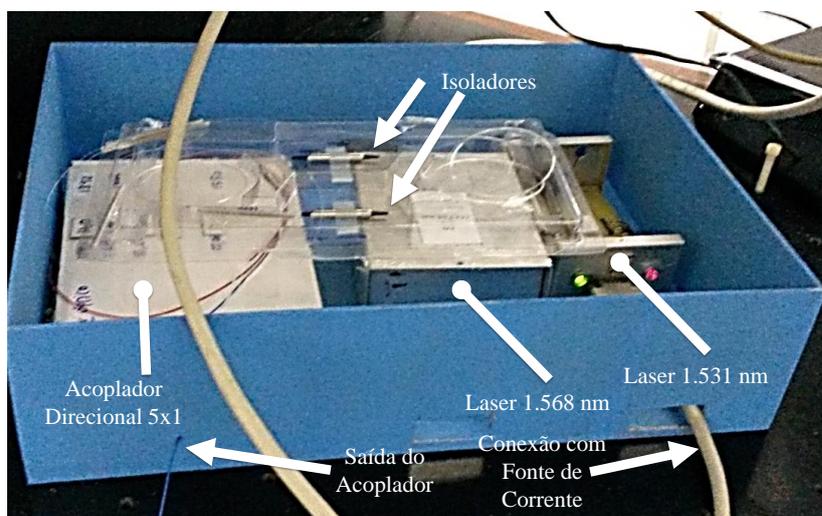
O *splitter*, mostrado na Figura 11 tem função de dividir o sinal óptico. Uma saída segue para monitoramento do comprimento de onda no analisador de espectro óptico (OSA — *Optical Spectrum Analyzer*) e a outra vai em direção à uma fibra óptica terminada em uma lente GRIN (*Gradient-index*) que é a porta de entrada da cabeça sensora, ilustrada na Figura 17. Essa lente permite que o feixe de laser DFB permaneça colimado e transmitido através da célula espectrométrica, para interagir com a amostra gasosa. Na saída da célula, há também uma lente GRIN, como mostrado na Figura 17, que acopla o feixe de luz transmitido para a fibra óptica que é terminada no fotodetector (DET 410 Thorlabs[®]). Este tem de 0,95 A/W tanto em 1531 como em 1568 nm com área ativa de 0,8 mm² [132]. O sinal detectado é conectado à entrada do

Figura 15 – Fotografia do multiplexador óptico passivo 5x1.



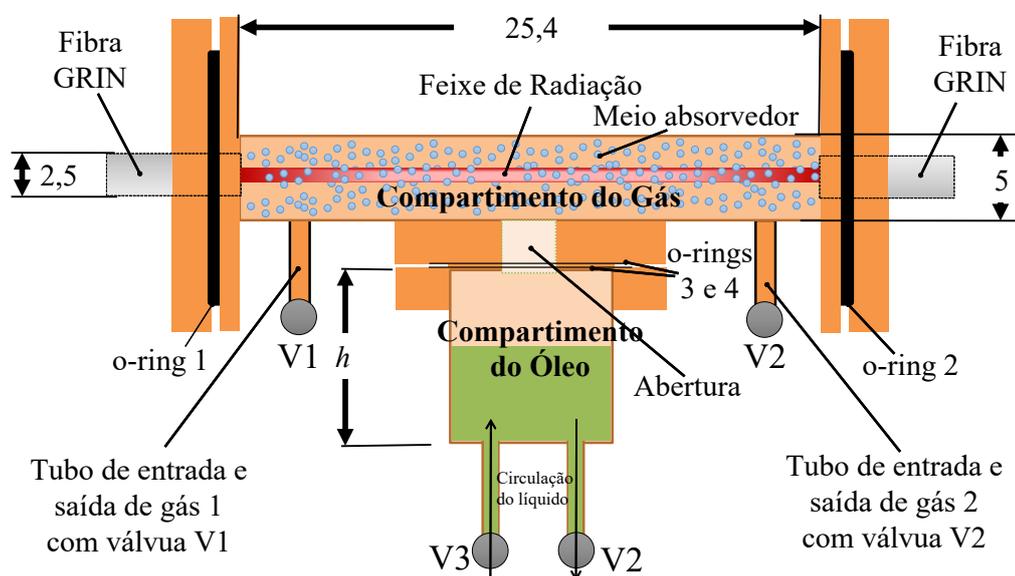
Fonte: Autoria própria.

Figura 16 – Fotografia da caixa de suporte do acoplador direcional, isoladores e lasers.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17 – Desenho da célula espectrométrica de passagem única acoplada ao compartimento de óleo, utilizada no esquema da Figura 11.



*As medidas estão em cm.

*É possível posicionar um filtro na abertura, entre os o-rings 3 e 4.

*Existem dois compartimentos de óleo, um com 5,08 e outro com 50 cm de altura h .

Fonte: Autoria própria.

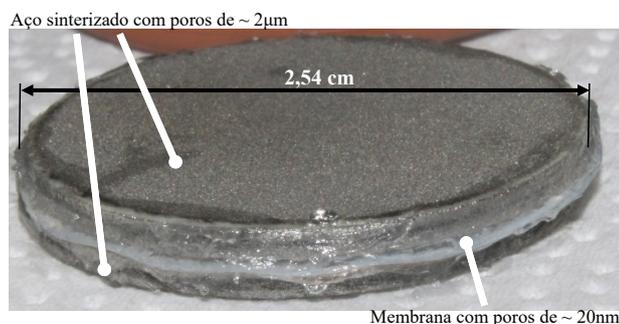
amplificador *lock-in*. O sistema de filtragem eletrônica do *lock-in* é ajustado para processar o primeiro e o segundo harmônico e envia-os para as saídas CH1 e CH2 respectivamente. A partir daí os sinais das saídas são encaminhados para o computador por meio do osciloscópio.

Como o comprimento de onda do laser é sintonizado e modulado pela corrente da fonte, então, conforme descrito na Seção 2.7, na presença de uma dada molécula com linha de absorção na faixa de varredura do comprimento de onda do laser, são geradas várias componentes harmônicas no sinal transmitido. O sistema, após ter sido realizada sua otimização, conforme detalhado na Seção 3.2, é capaz de detectar, com alta sensibilidade o perfil do segundo harmônico. Como discutido na Seção 2.7, esse sinal é proporcional à concentração do gás específico no reservatório gasoso da célula espectrométrica. Experimentos preliminares demonstraram detecção específica de acetileno na linha de 1531 nm e monóxido de carbono na linha 1568 nm [20,22].

A célula espectrométrica utilizada atualmente, mostrada em destaque na Figura 17, é composta de duas câmaras separadas por uma membrana, de forma a permitir a separação da fase gasosa do óleo isolante para a câmara que fica sujeita à iluminação do feixe de laser. O reservatório de gás é metálico e tem seção transversal retangular com um comprimento de interação de 25,4 cm. Há dois tubos utilizados para inserir e remover o gás e uma abertura circular de 2,54 cm de diâmetro para interconexão com o reservatório de óleo. Existem dois reservatórios de óleo, um com 5,08 cm e outro com 50 cm de altura. Ambos possuem uma forma cilíndrica com 4,45 cm de diâmetro e podem ser acoplados ao reservatório de gás por meio de flanges. Existe quatro válvulas que permitem um controle maior do fluxo gasoso (válvulas V1 e V2) ou líquido (válvulas V3 e V4).

Um filtro especialmente projetado permite a passagem de gás do reservatório de óleo para o de gás, impedindo a passagem do óleo e pode ser posicionado e fixado na abertura mostrada na Figura 17. O filtro, ilustrado na Figura 18, possui 2,54 cm de diâmetro (1 polegada) e é composto por dois discos de aço sinterizado (Applied Porous Technologies) com cada disco possuindo poros com diâmetro da ordem de $2 \mu\text{m}$ e com uma membrana (Millipore™) com poros de 25 nm de diâmetro, entre os dois discos. A escolha do tamanho dos poros é motivado para que o óleo e água não atravessem os compartimentos.

Figura 18 – Fotografia do filtro composto por dois discos de aço sinterizado e uma membrana.



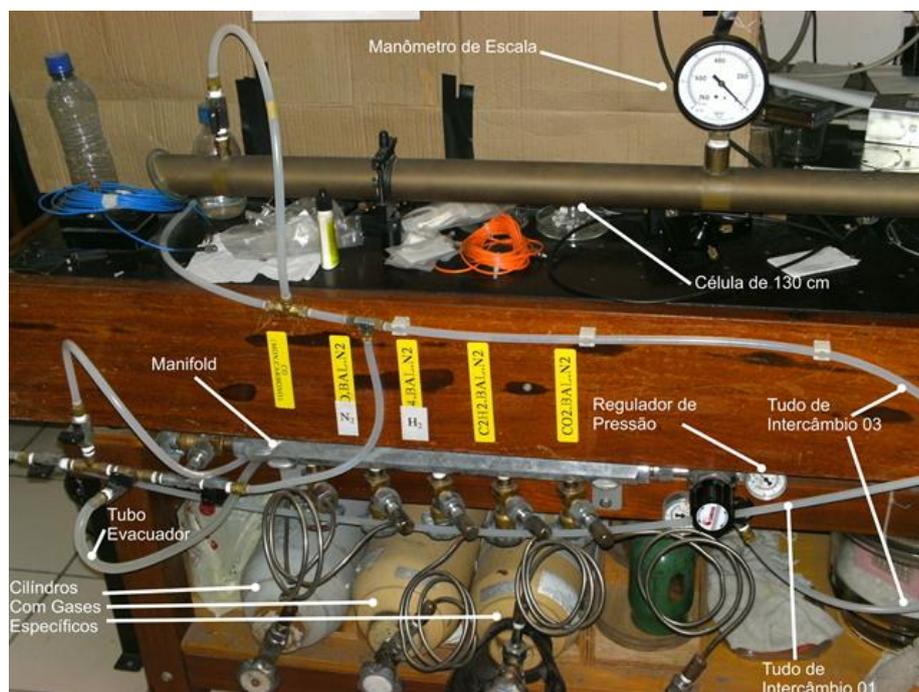
Fonte: Autoria própria.

Para injeção direta de gases, é utilizado o *manifold* fabricado em aço inoxidável com válvulas de bloqueio e serpentinas, também de aço inoxidável, mostrado na fotografia da Figura 19, com o processo de troca de gases realizado com auxílio dos cilindros externos. O tubo de intercâmbio 01 faz a conexão entre a célula espectrométrica da Figura 17 e com o *manifold*. O sistema opera com um único regulador de pressão, que está alocado em uma segunda célula de gás de 130 cm e o manômetro de escala tem uma resolução de aproximadamente 2×10^{-2} atm, medindo uma pressão máxima de 1 atm. Existem dois reservatórios de óleo externos, um de 1 litro e outro de 5 litros, que são interligados na célula espectrométrica por meio da válvula 3 (V3) e válvula (V4).

3.1.2 Vedação da célula espectrométrica

Problemas na vedação do sistema ocorreram, e experimentos foram realizados para avaliar a existência de vazamentos pelo monitoramento da intensidade do sinal detectado após atravessar a célula espectrométrica como função do tempo. Essa estratégia foi então utilizada para reforçar a vedação do sistema, que originalmente era feita com o emprego de o-rings nas várias flanges existentes na célula. Nesses experimentos, a corrente injetada no laser e sua temperatura foram fixadas de forma a manter o comprimento de onda no ponto de máximo sinal do segundo harmônico.

Figura 19 – Foto do *manifold* de troca para gases externos ou evacuação utilizada no sistema WMS do LSI.



Fonte: Autoria própria.

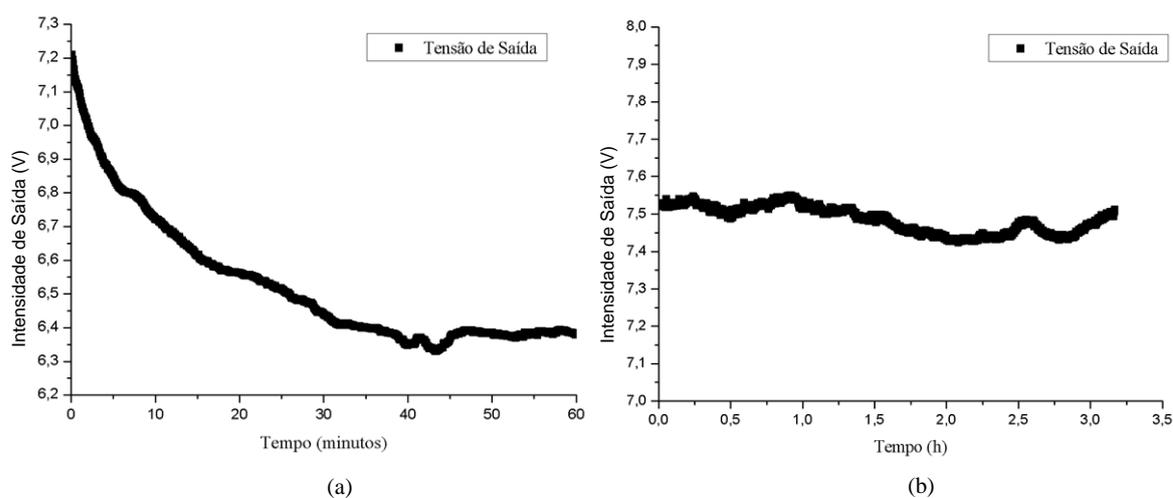
A Figura 20(a) mostra a dependência temporal do sinal na célula em sua configuração original, ilustrando que em apenas uma hora, há uma queda de aproximadamente 11% do sinal. Com a substituição de o-rings e aplicação de selantes adesivos nas flanges, obtém-se a dependência temporal da Figura 20(b). Como pode ser visto no tempo de observação de aproximadamente 3,5 horas, o sinal se mantém estável, com flutuações da ordem de 1,5 %. Essas flutuações são atribuídas a variações de temperatura no laboratório, provenientes dos ciclos de estabilização do ar condicionado.

3.1.3 Compatibilidade e permeabilidade do filtro composto

É importante que os materiais usados na cabeça sensora, em uma situação real de campo, não interfiram nas propriedades do óleo isolante do equipamento monitorado, nem se degradem em contato com o óleo. Para verificar essa compatibilidade entre os materiais da membrana e disco metálico com o óleo isolante, foram realizados ensaios no laboratório de físico-química da Chesf (Subestação Bongui, Recife – PE).

Os corpos de prova foram colocados em contato com o óleo mineral isolante naftênico a 100°C, durante 164 horas. O resultado foi comparado com o óleo mineral isolante que foi submetido ao mesmo processo, mas sem contato com o material (óleo referência). A relação material/óleo usada foi 1 membrana/800 mL de óleo mineral isolante. Na Tabela 6 estão listados

Figura 20 – (a) Dependência temporal da intensidade de saída da célula original. (b) Dependência temporal da intensidade de saída com otimização da vedação. A concentração de gás utilizada em ambos os casos foi de 3.500 ppm.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 6 – Resultados dos testes de compatibilidade do filtro realizados na Chesf.

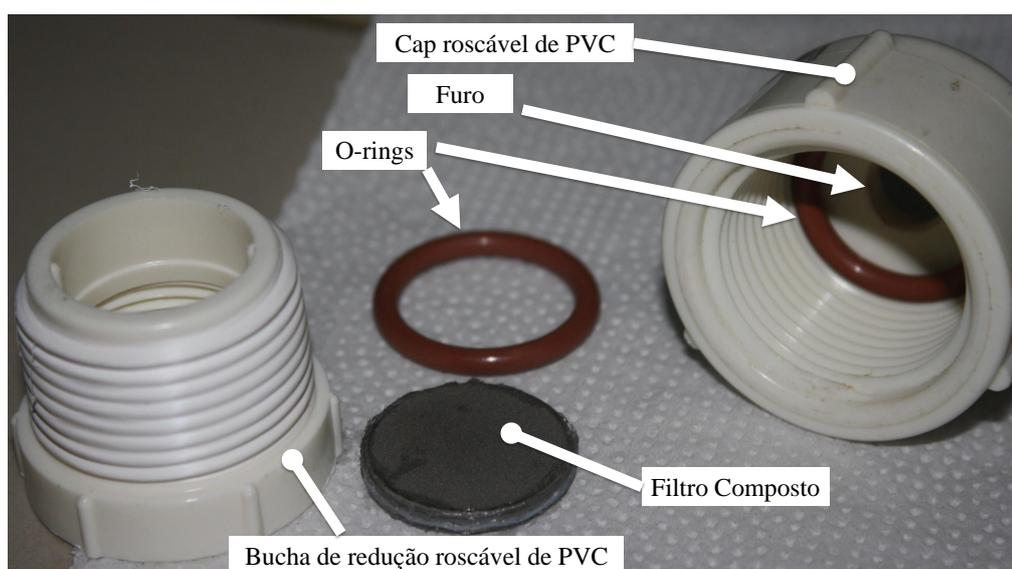
Ensaio	Valores Aceitáveis	Valores Encontrados		
		Membrana Porosa	Membrana Metálica	Óleo de Referência
Rigidez Dielétrica (kV)	≥ 28	43,7	42,9	54,0
Tensão Interfacial (mN/m)	44,5 a 48,3	46,5	46,4	46,4
Fator de Pot. 100°C (%)	$\leq 1,1$	0,31	0,32	0,27
Ind. Neutralização (mgKOH/g)	$\leq 0,030$	0,001	0,002	0,001

os resultados e mostram que os corpos de prova não apresentaram alterações visíveis em suas propriedades. O óleo mineral isolante utilizado no ensaio apresentou-se límpido após contato com as membranas, indicando que não houve interação das membranas com o óleo mineral isolante. Considerando os resultados obtidos, concluiu-se que as membranas empregada no filtro composto desenvolvido no LSI são compatíveis para uso em contato com o óleo mineral isolante.

Outro estudo importante realizado foi a determinação da impermeabilidade do filtro composto, perante passagem dos hidrocarbonos presentes em óleos minerais isolantes de equipamentos de alta tensão. Para demonstrar essa impermeabilidade, foi desenvolvido um sistema empregando cap roscável de PVC com um furo, o-ring, o filtro composto, o-ring e bucha de redução roscável, como mostrado na Figura 21. Um tubo com 170 cm de altura, também de PVC, foi utilizado como coluna para líquidos, ficando o sistema roscável fechando a borda inferior do tubo, como mostrado na Figura 22.

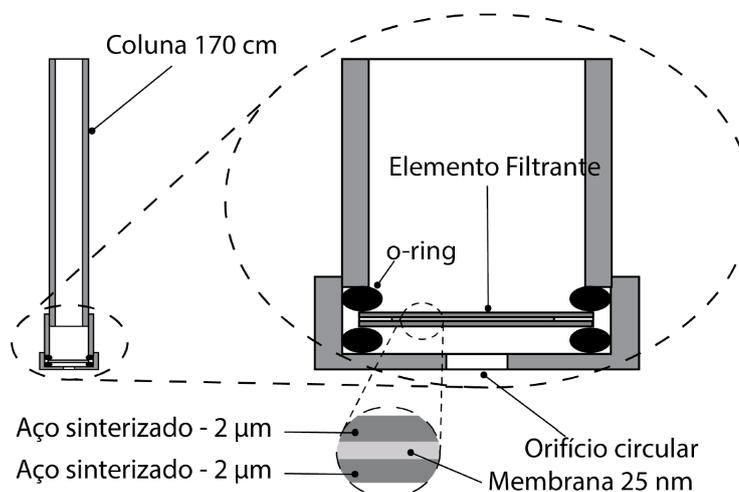
Experimentos foram realizados de acordo com a seguinte metodologia:

Figura 21 – Fotografia do cap roscável de PVC com um furo, o-ring, o filtro composto, o-ring e bucha de redução roscável.



Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Detalhamento da configuração da coluna em PVC para o teste de permeabilidade do filtro composto.



Fonte: Autoria própria.

1. O sistema, sem a coluna foi posto em contato com água praticamente sem pressão. Ou seja, apenas uma pequena quantidade de água foi preenchida na bucha de redução roscável. Não foi detectado vazamento.
2. O sistema, interconectado com a coluna foi preenchido com água. O vazamento foi imediato.
3. A coluna de 170 cm foi preenchida com óleo de transformador. Não foi detectado vazamento de óleo durante um tempo de exposição superior a uma semana.

Após realização de uma semana de observações da coluna com 170 cm de óleo, o experimento foi interrompido e o filtro composto foi desmontado para verificar a existência ou não de óleo entre o primeiro disco de aço sinterizado e a membrana. Observou-se a existência de óleo do lado superior da membrana, indicando que o disco de aço sinterizado foi permeável ao óleo mas a membrana bloqueou sua passagem. Isso foi também confirmado em um outro experimento em que a membrana foi removida do filtro composto a coluna de 170 cm foi preenchida com óleo. O vazamento foi imediato e o óleo gotejou continuamente. Com essa sequência de testes, pôde-se concluir que a membrana com poros da ordem de 25nm não foi permeável ao óleo e que o disco de porosidade de 2 μm foi permeável ao óleo.

3.2 ANÁLISE DE RUÍDO ÓPTICO

Os ruídos causados pela interferência provocada pela junção de fibras ópticas entre si, ou com acopladores, por meio de conectores, ou proveniente de terminações dessas fibras em lentes

colimadoras, podem ser significativos e impõem limitações ao desempenho do sistema WMS. A redução substancial desses efeitos é uma etapa importante que precede os estudos investigados nesta Tese, tendo em vista o objetivo de mensurar em tempo real a dinâmica de transporte e difusão molecular entre as fases líquida e gasosa da cabeça sensora do sistema.

Testes preliminares de medição com o aparato experimental mostraram alguns problemas relacionados a padrões interferométricos nas detecções. Um desses problemas estava associado a oscilações na intensidade da luz com excursões da ordem do nível de absorção do gás sob teste, algo que foi minimizado quando todos os conectores entre fibras ópticas foram substituídos por emendas, e as lentes de entrada e saída da célula de fase gasosa, ligeiramente desalinhadas minimizando assim os efeitos de interferência por reflexões de Fresnel [22, 32, 111].

Para reduzir retro-reflexão proveniente da conexão do laser DFB com a fibra terminada na lente GRIN de entrada da célula, mostrada na Figura 17, por exemplo, foram retirados os conectores FC-PC de ambos componentes e um procedimento de emenda por fusão foi realizado. Foi importante, também, inserir um trecho maior de fibra óptica na saída do laser DFB, na fibra GRIN e nas pontas do multiplexador 5x1 da Figura 11 para evitar desgaste no uso dos trechos de fibra óptica existentes de fábrica nos equipamentos.

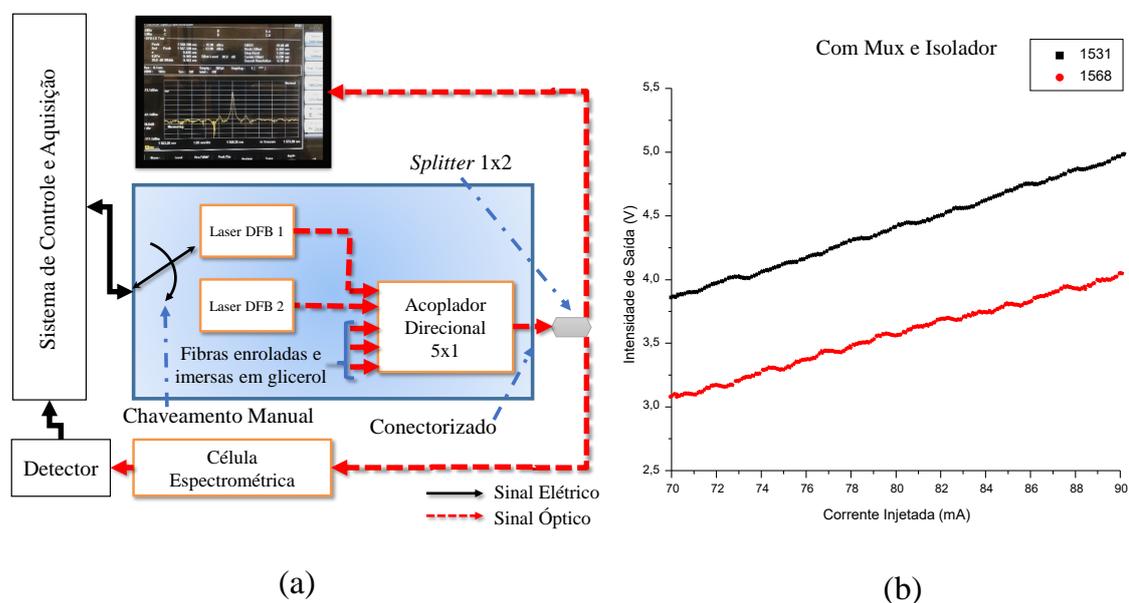
3.2.1 Efeito da inserção do multiplexador e *splitter*

O esquema preliminar de medição, ilustrado na Figura 23(a), empregava os lasers diretamente emendados no multiplexador óptico passivo 5x1. Testes preliminares foram realizados e nesses experimentos uma das fibras de saída do *splitter* foi diretamente emendada por fusão na fibra GRIN. Por fusão, também, a saída do acoplador direcional conectada ao *splitter*. Conforme pode ser observado na Figura 23(a), as fibras de entrada não utilizadas do multiplexador, foram enroladas em carretéis de 3 cm de diâmetro e imersas em um recipiente com glicerol com índice de refração $\approx 1,47$. O pequeno raio de curvatura dos carretéis ajuda a atenuar o sinal. Além disso, a baixa diferença de índice de refração entre a ponta da fibra e o gel reduz a reflexão e minimiza possíveis interferências ópticas. Essa configuração visa minimizar sinais eventualmente acoplados nessas três entradas e que podem interferir no acoplador, aumentando o ruído óptico.

Como mostrado na Figura 23, o circuito óptico contém um *splitter* 1x2 que permite dividir parte da potência óptica para o OSA e assim periodicamente calibrar o comprimento de onda emitido para uma dada corrente do controlador do laser. A interconexão com o OSA é feita com um conector FC-PC. A conexão da fibra de saída da célula espectral com o fotodetector também é feita com um conector FC-PC. Tendo em vista que esse conector tem perda de retorno da ordem de -20 dB, as fibras GRIN da célula espectral são ligeiramente desalinhadas para minimizar ruído óptico proveniente desse conector.

No caso do conector FC-PC do OSA, o sinal de retorno não pôde ser evitado, nesses experimentos. Com isso, os experimentos preliminares serviram para avaliar todos esses efeitos

Figura 23 – (a) Esquema de medição simplificado com dois lasers diretamente conectados ao multiplexador 5x1 e (b) medidas de transmissão com a célula espectrométrica preenchida com N₂. A potência foi obtida de uma média de 128 amostras para cada comprimento de onda.



Fonte: Autoria própria.

na qualidade do sinal sob medição.

Medidas preliminares com essa configuração consistiram em preencher a célula espectrométrica com N₂ a 1 atm, varrer a corrente injetada no laser e detectar, na saída da célula espectrométrica, a potência para um dado laser. Foi utilizada a célula de 25,4 cm e dois lasers, um com $\bar{\lambda} = 1.531,588\text{nm}$ em $T=25^\circ\text{C}$ para detecção de CO e o outro com $\bar{\lambda} = 1.568,035\text{nm}$ em $T=25^\circ\text{C}$ para detecção de C₂H₂. Nesses experimentos a potência de saída foi obtida como uma média de 128 amostras, para cada valor de comprimento de onda.

As potências de saída medidas como função da corrente injetada estão mostradas na Figura 23(b). Como pode ser aí observado, a inserção do multiplexador óptico resultou em ruído. Aparentemente, no entanto, o ruído não é simplesmente originado na potencial interferência óptica de modos de cavidade que possam existir nos trechos de fibras entre emendas ou entre conectores. A curva de potência transmitida exibe características inerentes ao fenômeno de *mode hopping* (MH), proveniente de realimentação de volta para a cavidade interna do laser [133].

Esse fenômeno é caracterizado por instabilidades no comprimento de onda de saída resultando em saltos no comprimento de onda emitido pelo laser, para determinados valores da corrente de injeção. Para elucidar que o tipo de instabilidade observado na Figura 23(b) era de fato MH, experimentos adicionais foram realizados, aumentando o número de amostras para realização das potências médias em cada valor de corrente, de 128 para 512 amostras. Essa

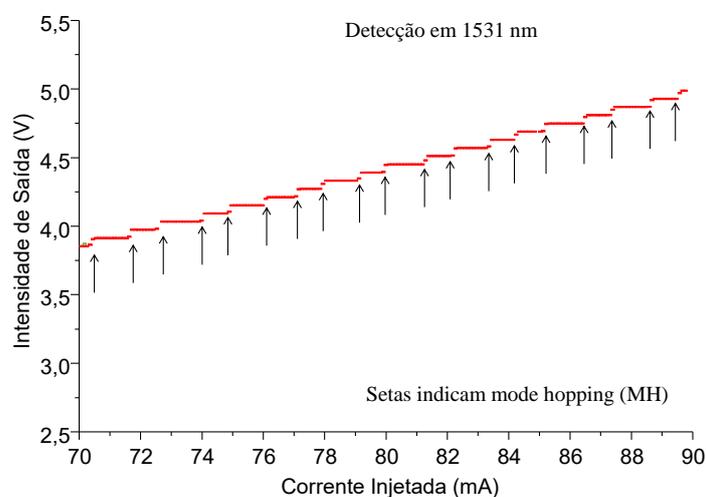
estratégia permitiu identificar melhor o traço característico da potência de saída. O resultado obtido está mostrado na Figura 24. Como pode ser aí observado, os pontos em que ocorre MH são claramente identificados.

O MH é normalmente observado em lasers de diodo tradicionais [133], mas em lasers DFB geralmente se espera que a região de varredura de comprimentos de onda do laser seja livre de ocorrência desse fenômeno. Estudos na literatura, no entanto, mostram que, no caso de lasers DFB, o MH pode existir mesmo dentro de faixas espectrais estreitas, dependendo dos níveis de realimentação [134]. Este parece ser o caso para o circuito óptico utilizado no esquema da Figura 23(a).

Essa investigação permitiu portanto concluir que de fato o efeito preponderante de ruído óptico era proveniente de realimentação para a cavidade interna do laser, levando ao fenômeno de MH, devido à interconexão do laser com o multiplexador óptico.

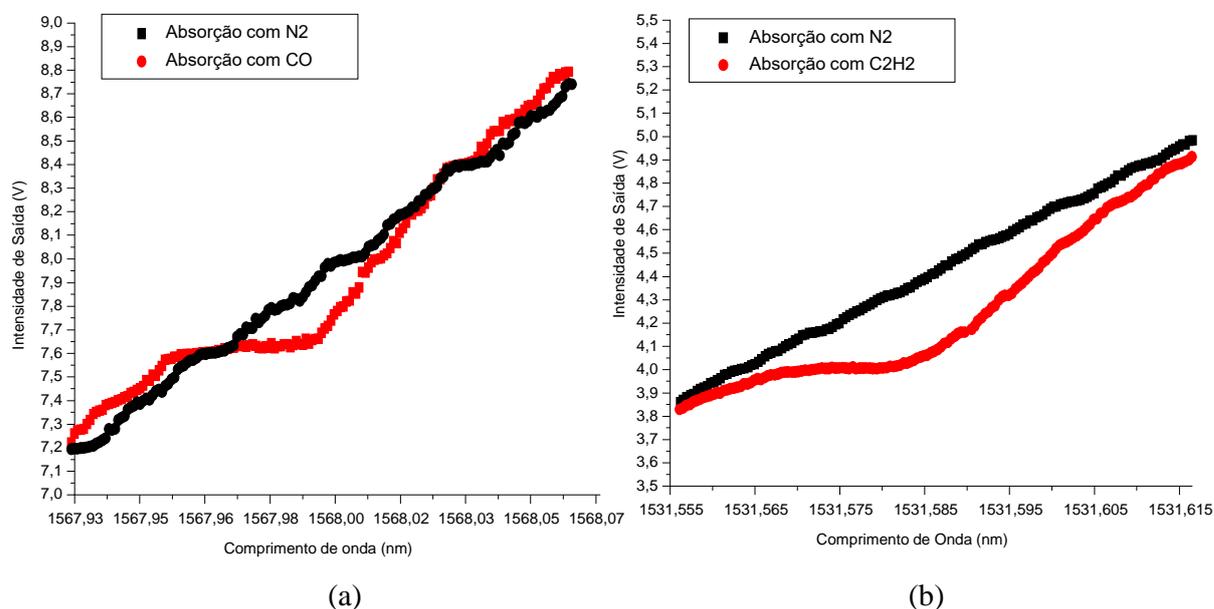
Como primeira tentativa de eliminar os efeitos de MH, as emendas foram refeitas mantendo a configuração da Figura 23(a) e foram medidas as transmitâncias da célula de 25,4 cm com e sem a presença de CO a uma concentração 70% em N₂. Os espectros estão mostrados na Figura 25(a). Medidas semelhantes foram conduzidas para o C₂H₂ a uma concentração de 3500ppm, representadas na Figura 25(b). Como pode ser observado nas Figuras 25(a) e 25(b), mesmo com a realização das novas emendas, o efeito de MH ainda permaneceu nos traços das medidas. Foi possível identificar a existência de absorção óptica, mas as oscilações causadas por MH ainda tinham níveis comparáveis àqueles das absorções dos dois gases, mesmo a altas concentrações.

Figura 24 – Medida da potência de saída para 1 atm de N₂ na célula de 25,4 cm, com aumento do número de amostras de 128 para 512.



Fonte: Autoria própria.

Figura 25 – Resultados da transmissão com a célula preenchida com N₂ ou (a) 70% de CO e (b) 3500ppm de C₂H₂.



Fonte: Autoria própria.

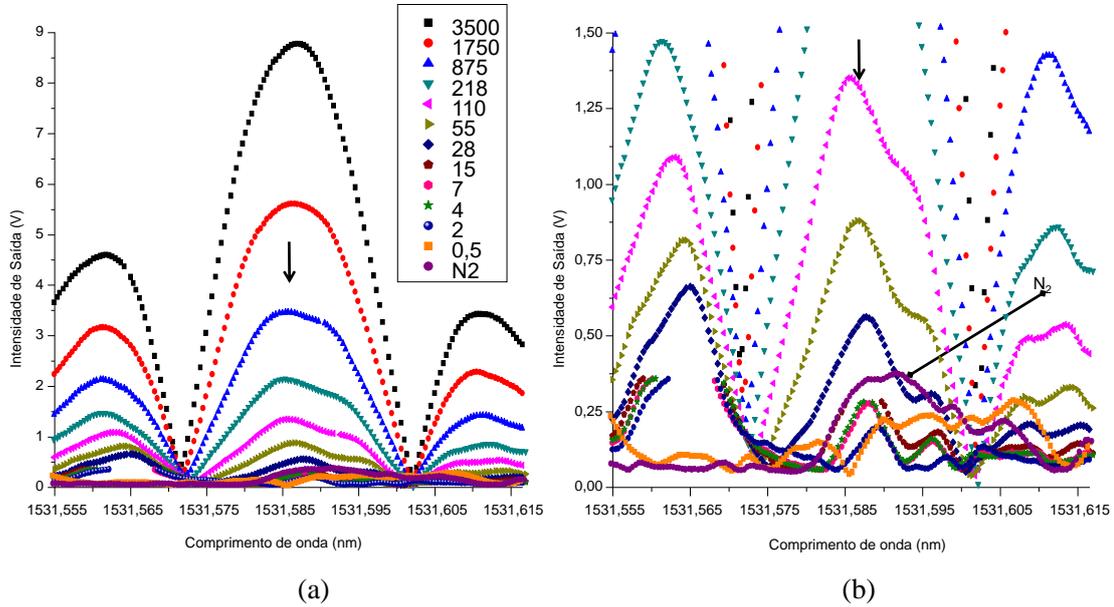
Para investigar ainda mais o impacto do ruído óptico causado por MH no segundo harmônico, foram feitos experimentos de medição do sinal de absorção de C₂H₂ por WMS, para diferentes níveis de concentração do gás. Nesses experimentos, a temperatura do laser foi mantida constante em $T = 25^{\circ}\text{C}$ e foi utilizada uma frequência de modulação de 2 KHz. O índice de modulação utilizado foi 60mV_{RMS} .

Os resultados para a dependência espectral do segundo harmônico estão representados graficamente na Figura 26(a). Na Figura 26(b) estão mostrados os espectros com a escala vertical magnificada. É possível perceber que apesar do baixo ruído mostrado na Figura 25(b), já existe influência claramente observável do ruído causado por MH a partir de concentrações inferiores a 875 ppm, resultando em distorção do ponto de máxima absorção, e isso se torna cada vez mais significativo quando a concentração se torna cada vez mais reduzida.

3.2.2 Medidas com interconexão direta entre laser e *splitter*

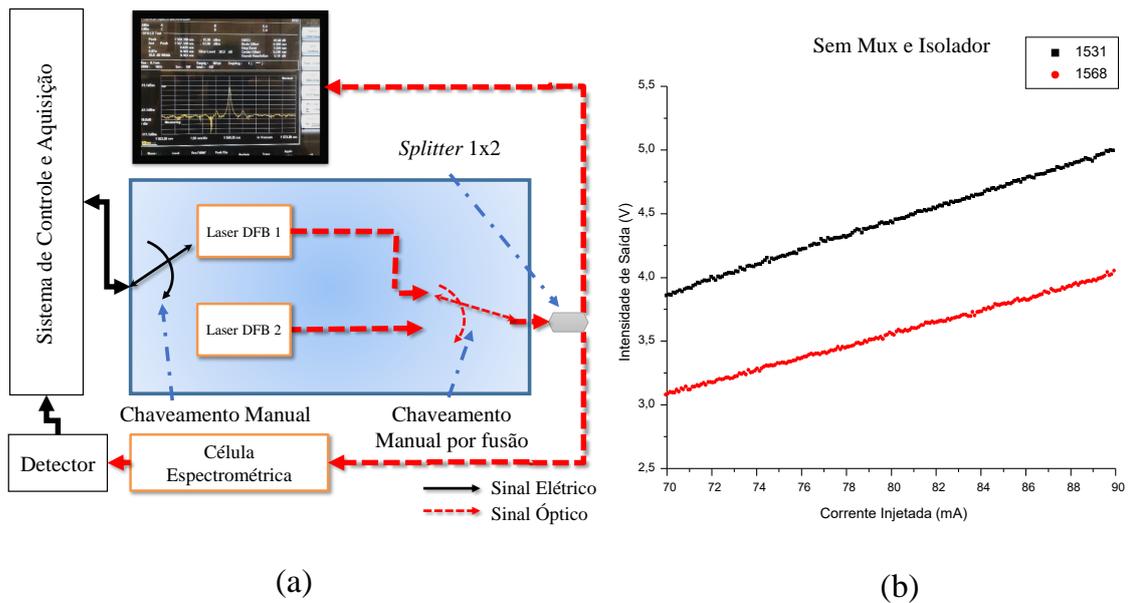
Uma montagem foi realizada para averiguar melhor que parte do circuito óptico produzia a retro-reflexão responsável pelo efeito de MH. Nessa montagem, a fibra de saída do laser foi emendada diretamente na fibra de entrada do *splitter* como mostra a Figura 27(a). Esse processo foi realizado para os dois lasers mostrados em experimentos distintos. Essa modificação foi feita para avaliar a influência de retro-reflexão proveniente do multiplexador, resultante por exemplo, das fibras de entrada do acoplador direcional não utilizadas que estão imersas em glicerol, ou

Figura 26 – (a) Espectros da magnitude do segundo harmônico com a célula preenchida com C_2H_2 e (b) representação gráfica magnificada verticalmente, mostrando em mais detalhe a região de baixas concentrações.



Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – (a) Esquema de medição simplificado com cada laser diretamente conectado splitter. (b) Transmítâncias para os dois lasers com a célula espectrométrica preenchida com 1 atm de N_2 .



Fonte: Autoria própria.

proveniente das outras emendas com o multiplexador. A Figura 27(b) mostra as transmitâncias

da célula para 1 atm de N_2 , para os dois lasers. Como pode ser aí observado, os traços observados mostram a esperada dependência linear da potência transmitida com a corrente de injeção de cada laser, e o efeito de MH foi praticamente removido. Esse resultado mostra que não há influência da interconexão do circuito óptico com o OSA e que o efeito de ruído óptico observado na montagem anterior era basicamente proveniente da interconexão dos lasers com o multiplexador.

Experimentos adicionais de absorção foram realizados com o esquema da Figura 27(a). A célula foi preenchida inicialmente com N_2 a 1 atm, e foi feita uma varredura do comprimento de onda do laser. Após isso, duas sequências de experimentos foram realizadas:

1. A célula foi preenchida com CO para uma dada concentração e foi medida a transmitância e o segundo harmônico.
2. A concentração de CO foi reduzida em diluições seriais, à proporção de 50 % da concentração anterior em cada estágio de diluição, e a medida de transmitância e segundo harmônico foi repetida. Esse método de diluição está descrito em [111].
3. Procedimento semelhante com diferentes níveis de concentração foi realizado com a célula preenchida com C_2H_2 .

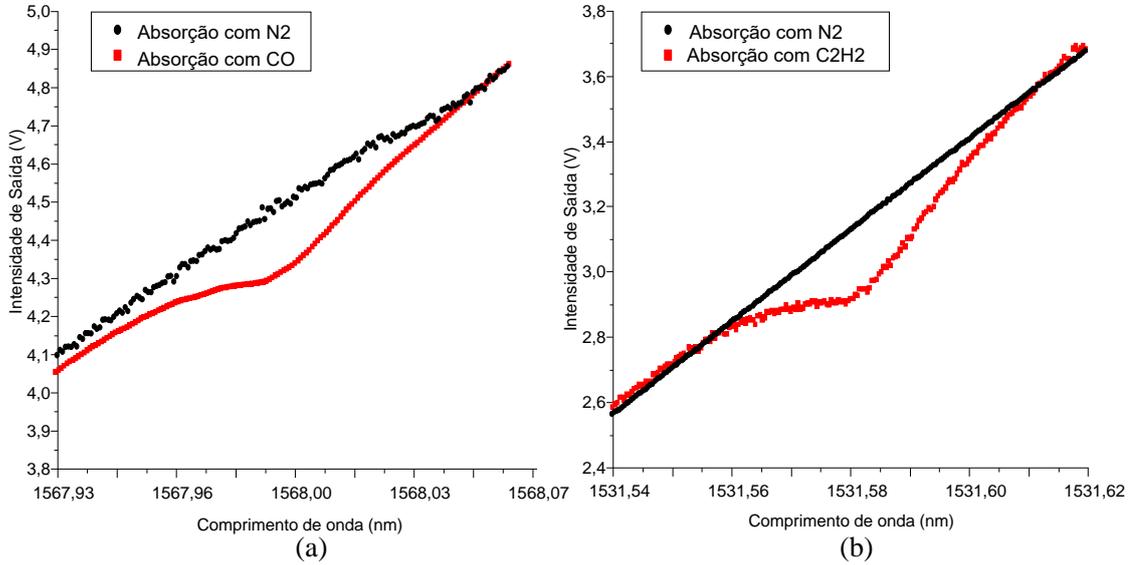
As Figuras 28(a) e (b) apresentam as transmitâncias medidas com o laser de CO e com o laser de C_2H_2 . Para o caso de CO, a concentração foi de 70%. Para o C_2H_2 a concentração foi de 3500 ppm. Em ambos os casos é possível perceber que o efeito de MH não está mais presente e os perfis de absorção são claramente identificados. Ruídos ainda remanescentes são muito provavelmente devido ao conector FC-PC do OSA e a emendas por fusão não totalmente perfeitas.

Na Figura 29 tem-se o espectro de segundo harmônico para CO em diferentes níveis de concentração. A Figura 29(a) possui como variação no eixo abcissa de 0 a 2,5 V. Da Figura 29(b), que tem faixa na abcissa de 0 a 0,1 V, é possível observar que ainda há ainda algum nível de ruído óptico, que se torna mais perceptível para os níveis inferiores de concentração. Estes são muito provavelmente decorrentes de imperfeições em emendas ou perdas de retorno do conector do OSA ou mesmo do *splitter*.

As medidas do sinal de segundo harmônico para várias concentrações do gás C_2H_2 estão na Figura 30(a), que possui um fundo de escala de 100mV. Medidas para, aproximadamente, 27,34, 12,67, 6,83 e 3,31 ppm com um fundo de escala de 2mV são mostrados na Figura 30(b). Pode-se notar aí com mais detalhe que há ainda alguma influência de ruído óptico que é mais aparente no regime de baixas concentrações de C_2H_2 .

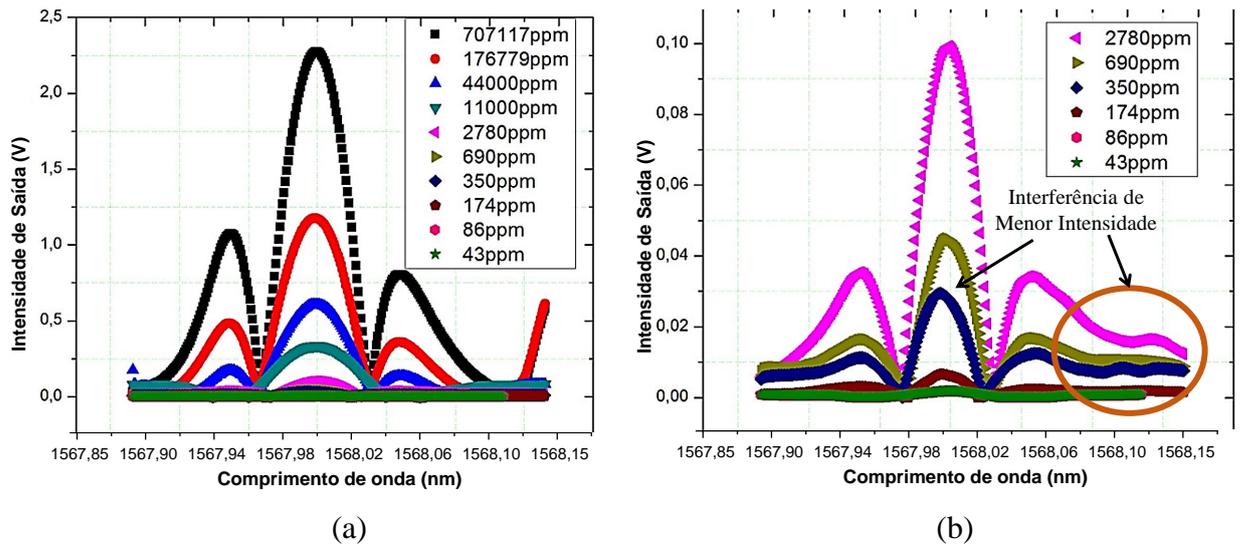
Essa sequência de experimentos com a montagem da Figura 27(a), ou seja, sem a presença do multiplexador, demonstrou redução substancial do ruído óptico associado a *mode hopping*, sendo portanto possível detectar concentrações do gás sem ruído de aproximadamente

Figura 28 – Transmitância da célula preenchida com 1 atm de N_2 , juntamente com a transmitância para:(a) CO a uma concentração de 70% e (b) C_2H_2 a uma concentração de 3500 ppm.



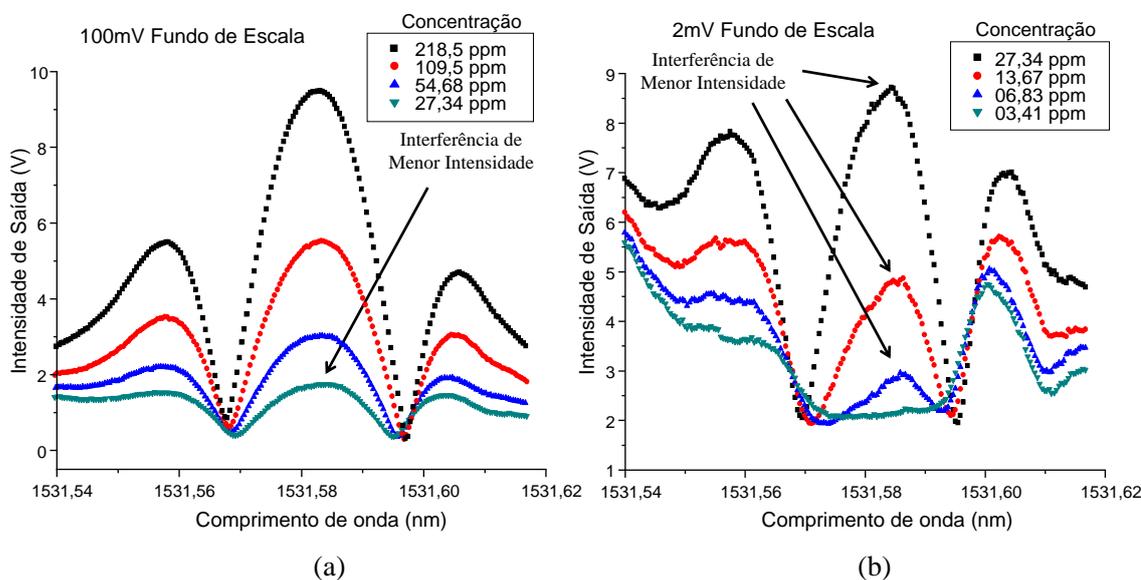
Fonte: Autoria própria.

Figura 29 – (a) Resultados dos módulos do segundo harmônico com a célula preenchida com CO e (b) em uma região mais aproximada.



Fonte: Adaptado de [33].

Figura 30 – (a) Resultados dos módulos do segundo harmônico com a célula preenchida com C_2H_2 e (b) em uma região mais aproximada.



Fonte: Autoria própria.

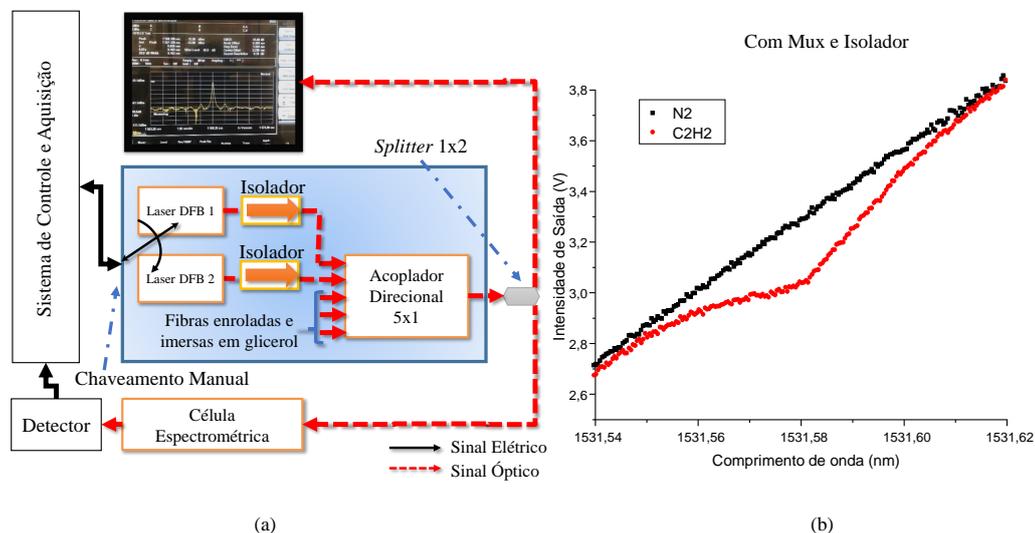
de 32 vezes menor quando comparado com a medida anterior. No entanto, há ainda um pequeno nível de ruído óptico presente. Uma comparação entre as Figuras 26 e 30, o efeito do ruído na montagem com multiplexador se torna importante a partir de concentrações inferiores a 150 ppm, e na ausência do multiplexador essa influência começa a ser importante para concentrações inferiores a 30 ppm.

3.2.3 Configuração final do sistema WMS com o emprego de isoladores ópticos

Como o multiplexador é essencial para o sistema sensor em sua configuração final, os efeitos espúrios de sua inserção foram minimizados com o uso de isoladores ópticos entre cada laser DFB e o multiplexador. A Figura 31(a) mostra a configuração final do circuito óptico com a presença dos isoladores. Foram realizadas medidas adicionais para comprovar a minimização do efeito de MH com o emprego dos isoladores. A Figura 31(b) mostra a transmitância da célula com 1 atm de N_2 e com 3500ppm de C_2H_2 . Como pode ser observado, o emprego dos isoladores ópticos, conforme a Figura 31(a) reduz significativamente o efeito de *mode hopping*.

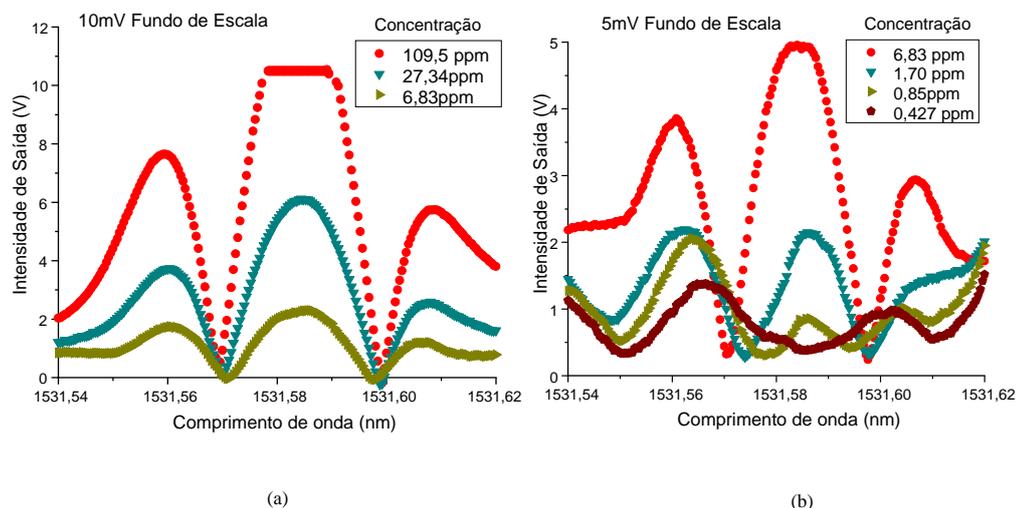
A Figura 32(a) mostra os perfis do segundo harmônico para os vários níveis de concentração e a Figura 32(b) mostra em escala ampliada os perfis correspondentes às mais baixas concentrações tendo como objetivo avaliar a qualidade da montagem do sistema WMS para medição de pequenos níveis de concentração de acetileno, medidas de segundo harmônico com níveis distintos de concentração foram realizados. É possível perceber que sistema otimizado da Figura 31 possui capacidade de detectar concentrações da ordem 1 ppm de C_2H_2 . Assim, o

Figura 31 – (a) Sistema de detecção por WMS incluindo isoladores ópticos entre lasers e multiplexador. (b) Transmitância da célula preenchida com 1 atm N₂ ou com 3500 ppm de C₂H₂.



Fonte: Autoria própria.

Figura 32 – (a) Espectros da magnitude do segundo harmônico com a célula preenchida com C₂H₂ e (b) representação gráfica magnificada verticalmente, mostrando mais detalhe a região de baixas concentrações.



Fonte: Autoria própria.

estudo experimental sistemático descrito nesta seção permitiu estabelecer a montagem do sistema WMS da Figura 31 como o esquema final com confiabilidade suficiente para a condução dos estudos da dinâmica de transporte molecular na cabeça sensora, conforme descrito nos próximos capítulos.

4 TRANSPORTE MOLECULAR ATRAVÉS DE MEMBRANAS

Compreender a dinâmica do transporte molecular através de interfaces simples entre fases distintas ou através de filtros ou membranas separando regiões de mesma fase ou de fases distintas é necessário para projetar de forma mais eficiente o módulo de transdução do sistema sensor. Isso permite estimar as concentrações de gases diluídos na fase líquida de forma confiável, bem como o tempo de resposta da cabeça sensora do sistema. Conforme relatado detalhadamente neste capítulo, propomos o emprego de equações de taxa para representar a evolução no tempo da concentração na fase gasosa para gases homogeneamente dissolvidos na fase líquida (óleo). Para facilitar a terminologia, o termo **interface** é utilizado nesta Tese para representar a superfície de separação entre fases líquida e gasosa, ou um elemento filtrante que defina a interface de separação entre regiões de mesma fase ou de fases distintas.

4.1 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA INTERFACE LÍQUIDO-GÁS

A concentração de moléculas diluídas em um líquido pode ser medida, a partir de uma amostra do líquido de volume conhecido, em um recipiente hermeticamente fechado. Faz-se uma agitação do recipiente por algum tempo, determinado experimentalmente, até que se atinja o regime permanente em que uma fração fixa das moléculas de interesse se distribua na fase gasosa. Uma amostra da fase gasosa é então utilizada para medição da concentração por cromatografia [55, 56, 58]. A razão entre densidades da molécula de interesse nas fases líquida e gasosa define o coeficiente de partição da molécula de interesse. Esse coeficiente é função das grandezas físicas como pressão e temperatura, bem como das propriedades físico-químicas do líquido em que a molécula se encontra dissolvida.

Uma questão importante nesse processo é determinar que tempo é suficiente para se atingir o equilíbrio. Outra, é se estabelecer o valor da densidade de moléculas dissolvidas na fase líquida, para a completa determinação do coeficiente de partição, a partir da concentração medida na fase gasosa. No Capítulo 5 propõe-se uma forma de realizar este processo e monitorá-lo em tempo real. Neste capítulo modelamos a dinâmica de evolução temporal da densidade molecular nas duas fases, e com esse modelo, pode-se determinar não só o coeficiente de partição, como também os parâmetros que definem o tempo de resposta do processo de transporte através de uma dada interface. A medição da evolução temporal da concentração na fase gasosa é feita por WMS. A obtenção dos parâmetros que caracterizam o transporte é feita por regressão, com base no modelo aqui proposto, a partir da medida experimental.

O problema da determinação da cinética do transporte através de uma interface pode ser modelado por várias abordagens, em geral bastante rigorosas [135]. Pode-se, por exemplo, levar em consideração a solubilidade do gás alvo no meio líquido e considerar a interface

como uma camada com propriedades de difusão específicas. As propriedades de difusão da molécula alvo em cada meio são levadas em consideração e um conjunto de equações acopladas deve ser resolvido para determinar a distribuição das concentrações em cada fase. Esse tipo de modelamento está desenvolvido no Capítulo 5 para a análise do processo de difusão de moléculas dissolvidas em óleo isolante.

No entanto, pode-se simplificar o modelo, levando em conta a situação real de campo em que o sistema sensor é utilizado. No caso real, o compartimento de óleo da cabeça sensora é interconectado ao equipamento de alta tensão e, devido aos gradientes de temperatura no equipamento, espera-se que o óleo sofra um fluxo permanente através da cabeça sensora. Sob essas condições, é uma hipótese razoável considerar a densidade do gás dissolvido uniforme no óleo. Desprezando em uma primeira aproximação o efeito de difusão na fase gasosa, o que é uma hipótese razoável, tendo em vista as pequenas dimensões da célula de passagem do feixe de laser, tem-se também nessa fase, uma densidade uniforme de moléculas. Isso permite facilitar a modelagem e a interpretação das medidas com uma correlação mais direta com os resultados experimentais e pode-se adotar uma abordagem simples, fenomenológica, em que a cinética das concentrações moleculares é governada por equações de taxa. Esse tipo de modelo é usado, por exemplo, na análise da cinética de reações químicas [136] e na descrição da dinâmica de excitação em sistemas atômicos multiníveis sob a excitação de um campo de fótons [98].

Um ponto de partida é observar a geometria do sistema para criar modelamento tanto para o caso de uma única superfície limite comum de entre o líquido e o gás, isto é, uma única interface líquido-gás, quanto para duas interfaces, uma líquido-gás e outra gás-gás. O modelo pode ser estendido para o caso de M interfaces líquido-gás, e/ou gás-gás. Para facilitar a terminologia, o termo **interface** é utilizado nesta Tese para representar a superfície de separação entre fases líquida e gasosa, ou um elemento filtrante que defina a interface de separação entre regiões de mesma fase ou de fases distintas.

4.2 MODELO PARA UMA INTERFACE

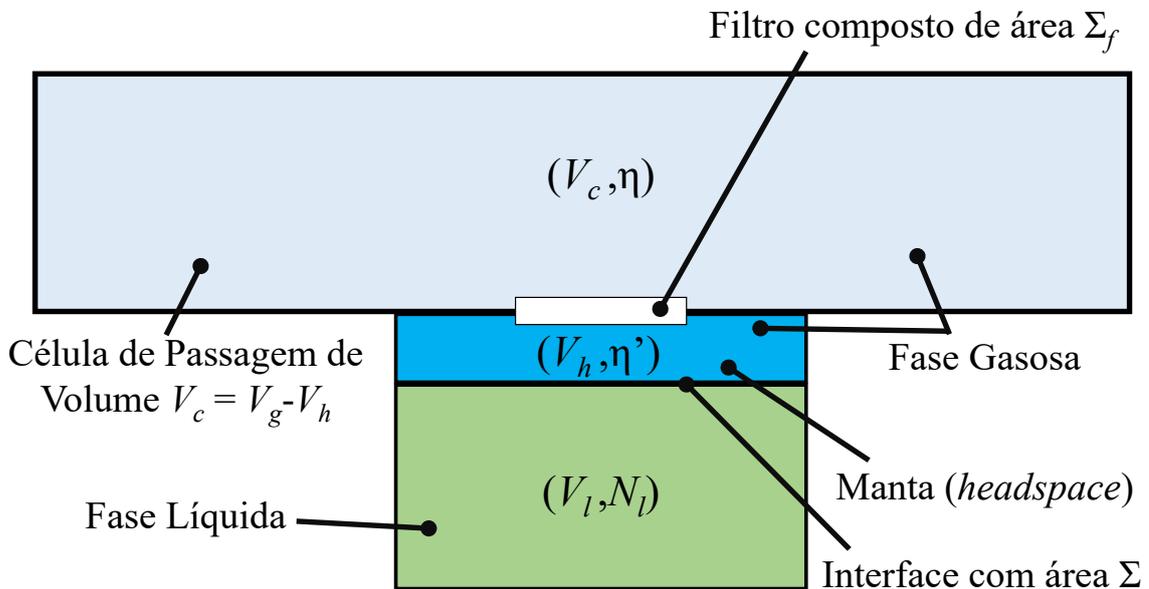
O modelo que desenvolvemos tem como ponto de partida a construção geométrica ilustrada na Figura 33 em que são mostradas as regiões em que estão as fases líquida (óleo) e gasosa. Há uma primeira interface líquido/gás de área Σ e uma segunda interface gás/gás de área Σ_f formada pelo filtro composto. Entre essas duas interfaces há uma seção intermediária de fase gasosa, denominada nesta Tese de **manta** ou *headspace* de volume V_h e a célula de passagem propriamente dita, ocupa um volume V_c . O volume total da fase gasosa é

$$V_g = V_c + V_h. \quad (7)$$

Na Figura 33, as moléculas de gás estão dissolvidas no óleo e permeiam através da interface líquido-gás. A concentração que se forma como função do tempo na célula de passagem é medida na função transmitância do laser que atravessa essa célula. Supõe-se que os efeitos de

difusão nas fases líquida e gasosa possam ser desprezados, e portanto, as densidades de gás nos compartimentos nas fases líquida e gasosa são assumidas uniformes. Se for levado em conta o efeito das duas interfaces, mostradas na Figura 33, as densidades nas regiões de volumes V_c e V_h são definidas pelos parâmetros η e η' , respectivamente. A densidade de moléculas na fase líquida é representada pelo parâmetro N_l . Como primeira aproximação, supõe-se que nenhum elemento de filtro esteja presente. Nesse caso, a fase gasosa é representada completamente pela densidade η e pelo volume total correspondente V_g . A inclusão do elemento de filtro é tratada na seção seguinte em que se desenvolve o modelo para duas interfaces.

Figura 33 – Construção geométrica para o problema de transporte através de interface líquido-gás. Os volumes da célula de passagem, da manta (*headspace*) e do líquido são, respectivamente, V_c , V_h e V_l e as densidades de moléculas correspondentes são η , η' e N_l . A fase gasosa como um todo tem volume V_g .



Fonte: Autoria própria.

Assumindo que a concentração inicial das moléculas de interesse na fase líquida seja N_0 , a conservação de massa no sistema pode ser expressa na forma

$$N_l V_l + \eta V_g = N_0 V_l, \quad (8)$$

em que V_l e V_g são os volumes das fases líquida e gasosa, respectivamente.

É conveniente definir quantidades fracionais, relativamente à concentração inicial na fase líquida, i.e.,

$$\bar{N} \equiv \frac{N_l}{N_0} \quad (9)$$

e

$$\bar{\eta} \equiv \frac{\eta}{N_0}. \quad (10)$$

Com as definições dadas pelas Expressões (9) e (10), a conservação da massa fica na forma

$$\bar{N} + \bar{\eta}v_{gl} = 1, \quad (11)$$

em que

$$v_{gl} \equiv \frac{V_g}{V_l} \quad (12)$$

representa o volume fracional da fase gasosa relativamente à fase líquida.

A evolução temporal da grandeza $\bar{\eta}$ pode ser expressa por uma equação diferencial simples. A taxa de variação da concentração de gás na fase gasosa tem uma componente aditiva advinda da fase líquida, através da interface, proporcional à concentração na fase líquida e outra componente subtrativa da própria fase gasosa, também através da interface, proporcional à concentração na fase gasosa. Ou seja, a equação diferencial que governa o processo é uma equação de taxa do tipo

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = k\Sigma\bar{N} - q\Sigma\bar{\eta}, \quad (13)$$

em que q e k representam as taxas de sorção para a fase líquida e dessorção da fase líquida, da molécula, por unidade de área.

A Equação (13) está expressa de forma a mostrar a influência da área Σ da interface líquido-gás. Ou seja, quanto maior a área da interface, mais rápido é o transporte em ambos os processos, i.e., sorção e dessorção. É importante observar que os parâmetros k e q dependem apenas das propriedades da interface, mas não das dimensões. É conveniente expressar a Equação (13) em termos das taxas de sorção e dessorção absolutas, para uma dada área Σ , i.e.,

$$k' \equiv \Sigma k, \quad (14)$$

$$q' \equiv \Sigma q. \quad (15)$$

Com essas definições, a Equação (13) fica na forma

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = k'\bar{N} - q'\bar{\eta}. \quad (16)$$

Usando a Expressão (11) na Expressão (16) fornece a equação diferencial apenas na variável $\bar{\eta}$, ou seja

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} + \frac{1}{\tau}\bar{\eta} = k', \quad (17)$$

em que

$$\tau \equiv \frac{1}{q' + k'v_{gl}}, \quad (18)$$

representa a constante de tempo do processo. É importante notar que esse parâmetro é dependente das constantes de taxa e do volume fracional. Em vista das Expressões (14) e (15), uma inspeção da expressão (18) mostra que quanto maior a área da interface, menor será a constante de tempo do sistema. Além disso, se o volume da fase gasosa for muito menor que o da fase líquida, ou seja, no regime $v_{gl} \ll 1$, a Expressão (18) é aproximadamente

$$\tau \approx q'^{-1} = (q\Sigma)^{-1}, \quad (19)$$

i.e., a constante de tempo é essencialmente associada à taxa de sorção de moléculas para a fase líquida.

A solução da Equação (17) é

$$\bar{\eta} = \bar{\eta}_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (20)$$

com

$$\bar{\eta}_s = \frac{1}{q'/k' + v_{gl}} = k'\tau. \quad (21)$$

representando a concentração fracional de moléculas na fase gasosa em regime permanente.

A concentração fracional de moléculas remanescentes no líquido, em regime permanente, é obtida quando a taxa de variação no primeiro membro da Equação (16) torna-se nula, resultando em

$$\bar{N}_s = \frac{q'}{k'}\bar{\eta}_s. \quad (22)$$

O coeficiente de partição K , é definido como a concentração de gás na fase líquida relativamente àquela na fase gasosa [129], obtidas no regime permanente, ou seja

$$K \equiv \frac{\bar{N}_s}{\bar{\eta}_s}, \quad (23)$$

que em vista da Expressão (22) pode também ser escrita na forma

$$K = \frac{q'}{k'}. \quad (24)$$

É importante observar que em trabalho nosso publicado anteriormente [137], o coeficiente de partição foi definido como o inverso da Equação (24), este de fato estando de acordo com a definição padrão utilizada na literatura especializada.

Com base na Expressão (24), a Expressão (21) pode ser escrita na forma

$$\bar{\eta}_s = \frac{1}{K + v_{gl}}, \quad (25)$$

e a constante de tempo τ dada por (18), fica expressa alternativamente na forma

$$\tau = \frac{K}{q'} \frac{1}{K + v_{gl}}, \quad (26)$$

Vale sempre observar o que ocorre no regime em que o volume de líquido é muito maior do que o volume do gás, como seria o caso, por exemplo, do volume de óleo isolante em um transformador de grande porte. Nesse regime tem-se $v_{gl} \approx 0$ e portanto a concentração fracional na fase gasosa é praticamente igual ao inverso do coeficiente de partição, como indica a expressão (25)

O modelo fenomenológico aqui proposto permite correlacionar a concentração de moléculas na fase gasosa àquela que permanece na fase líquida. Medindo o tempo de resposta do sistema e a concentração fracional na fase gasosa no regime permanente, pode-se utilizar as Expressões (25) e (26) para obter o coeficiente de partição K e a constante de sorção q' (note que essa constante governa o tempo de resposta no caso de volumes de equipamentos de grande porte). Obtidos os parâmetros K e q' , obtém-se a constante de dessorção k' , com base na Expressão (24). É importante observar que a medição em fase gasosa por WMS fornece o valor absoluto da concentração e assim o valor fracional não é conhecido se não for conhecida a concentração inicial na fase líquida. Portanto, amostras com gases dissolvidos de concentração conhecida na fase líquida têm de ser utilizados. Alternativamente, se realiza a solubilidade de moléculas para a fase líquida com acompanhamento em tempo real, com uma concentração conhecida inicial na fase gasosa, como proposto no Capítulo 5.

Uma aplicação importante no tocante à realização de medidas em tempo real, o que permite caracterizar o tempo de resposta τ do processo, é poder avaliar periodicamente o grau de degradação de sistemas filtrantes após operações repetidas. Os valores medidos do tempo de resposta após ciclos repetidos de uso do elemento filtrante, irão indicar o nível de saturação do elemento.

Na seção seguinte é desenvolvido o modelo para duas interfaces. Uma vez concluídos os desenvolvimentos para uma e duas interfaces, os modelos correspondentes são aplicados para a análise de alguns resultados experimentais obtidos anteriormente em nosso grupo, bem como para análise do procedimento proposto de medição de solubilidade em tempo real detalhado no Capítulo 5.

4.3 MODELO PARA DUAS INTERFACES

Para o modelo de uma interface, a influência da manta, mostrada na Figura 33, foi desprezada. Para avaliar o impacto dessa região, o modelo levará em consideração duas interfaces: 1. Entre as fases líquida e gasosa da manta e 2. Entre as fases gasosa da manta e gasosa da célula de passagem. A contribuição total, para esse sistema de duas interfaces, pode ser encontrada por meio de um sistema de equações acopladas, descrita na próxima seção.

4.3.1 Sistema de equações acopladas

Para o sistema de duas interfaces, utilizamos os parâmetros definidos na Figura 33, em que os volumes da célula de passagem, da manta e do líquido são, respectivamente, V_c , V_h e V_l e as densidades de moléculas correspondentes são η , η' e N_l . Nessa configuração, a conservação de massa, das densidades fracionais do sistema pode ser posta na forma

$$\bar{N} + \bar{\eta}'v_{hl} + \bar{\eta}v_{cl} = 1, \quad (27)$$

com

$$\bar{\eta}' \equiv \frac{\eta'}{N_0}, \quad (28)$$

$$v_{cl} \equiv \frac{V_c}{V_l}, \quad (29)$$

e

$$v_{hl} \equiv \frac{V_h}{V_l}. \quad (30)$$

Vale observar que em face da Expressão (7), tem-se

$$v_{gl} = v_{cl} + v_{hl}. \quad (31)$$

Na interface do elemento de filtro, separando as duas regiões de mesma fase, como mostrado na Figura 33, assume-se que o elemento de filtro exibe a mesma propriedade de transporte para ambos os sentidos de fluxo tendo portanto a mesma constante de taxa para ambos os processos. Sob essa suposição, a equação da taxa que governa a densidade $\bar{\eta}'$ pode ser escrita na forma

$$\frac{d\bar{\eta}'}{dt} = p'(\bar{\eta}' - \bar{\eta}), \quad (32)$$

em que

$$p' = \Sigma_f p, \quad (33)$$

com p representando a constante de taxa por unidade de área, para o elemento filtrante.

A equação da taxa que governa a evolução no tempo da densidade $\bar{\eta}'$ no *headspace* deve levar em consideração o transporte de massa através da interface gás-líquido de área Σ e da interface do elemento filtrante de área Σ_f . Levando em conta esses processos, essa equação de taxa pode ser escrita na forma

$$\frac{d\bar{\eta}'}{dt} = k'\bar{N} - q'\bar{\eta}' + p'(\bar{\eta} - \bar{\eta}'). \quad (34)$$

Usando a Expressão (27) em (34) para eliminar a variável \bar{N} , obtém-se

$$\frac{d\bar{\eta}'}{dt} = k' + (p' - v_{cl}k')\bar{\eta} - (p' + q' + v_{hl}k')\bar{\eta}'. \quad (35)$$

No regime permanente, as derivadas temporais nas Equações (32) e (35) são nulas, o que fornece

$$\bar{\eta}'_s = \bar{\eta}_s = \frac{k'}{q' + (v_{cl} + v_{hl}) k'}. \quad (36)$$

Com base na definição dada pela Expressão (31) é fácil verificar que a Expressão (36) é equivalente a (25).

4.3.2 Solução do sistema de equações acopladas

O sistema de equações de taxa dadas pelas equações diferenciais (32) e (35) é linear e pode ser resolvido pelo uso da transformada de Laplace [138]. Para isso, seja a transformada de Laplace para uma função f ,

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt, \quad (37)$$

Para as funções densidade $\bar{\eta}$ e $\bar{\eta}'$, as transformadas são denotadas, respectivamente, pelas quantidades

$$H(s) = \int_0^{\infty} \bar{\eta}(t) e^{-st} dt, \quad (38)$$

$$H'(s) = \int_0^{\infty} \bar{\eta}'(t) e^{-st} dt. \quad (39)$$

Tendo em vista que ambas as densidades satisfazem à condição inicial $\bar{\eta} = \bar{\eta}' = 0$, de (32) e (35), as derivadas temporais das grandezas $\bar{\eta}$ e $\bar{\eta}'$ satisfazem à propriedade de transformação

$$\int_0^{\infty} \frac{df}{dt} e^{-st} dt = sF(s). \quad (40)$$

Utilizando essa relação, com base na relação integral [138]

$$\int_0^{\infty} e^{-st} dt = \frac{1}{s}, \quad (41)$$

e com emprego das transformadas (38) e (39), as Equações (32) e (35) podem ser postas na forma da equação matricial

$$\tilde{A}\tilde{H} = \tilde{B}, \quad (42)$$

com

$$\tilde{A} \equiv \begin{pmatrix} s + p' & -p' \\ -a & s + b \end{pmatrix}, \quad (43)$$

e com

$$a \equiv p' - v_{cl}k', \quad (44)$$

$$b \equiv p' + q' + v_{hl}k', \quad (45)$$

$$\tilde{H} \equiv \begin{pmatrix} H \\ H' \end{pmatrix}, \quad (46)$$

e

$$\tilde{B} \equiv \frac{1}{s} \begin{pmatrix} 0 \\ k' \end{pmatrix}. \quad (47)$$

A solução da Equação (42) requer apenas uma inversão simples de uma matriz 2x2, o que fornece, após algumas manipulações

$$\tilde{H} = \frac{1}{s[(s+b)(s+p') - ap']} \begin{pmatrix} s+b & p' \\ a & s+p' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ k' \end{pmatrix}. \quad (48)$$

Para determinar a densidade relativa na célula de passagem, considera-se apenas o primeiro elemento do vetor coluna dado pela Equação (48). Este pode ser fatorado na forma

$$H = \frac{p'k'}{s(s+s_1)(s+s_2)}, \quad (49)$$

com

$$s_1 = \frac{1}{2} \left[(p' + b) + \sqrt{(p' + b)^2 - 4p'(b - a)} \right], \quad (50)$$

$$s_2 = \frac{1}{2} \left[(p' + b) - \sqrt{(p' + b)^2 - 4p'(b - a)} \right]. \quad (51)$$

Expandido a Expressão (49) em frações parciais, fornece, após algumas manipulações algébricas,

$$H = p'k' \left[\frac{1}{s_1 s_2} \frac{1}{s} + \frac{1}{s_1 (s_1 - s_2)} \frac{1}{s + s_1} - \frac{1}{s_2 (s_1 - s_2)} \frac{1}{s + s_2} \right]. \quad (52)$$

Com base na relação (41) e na propriedade de transformação [138]

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha t} e^{-st} dt = \frac{1}{s + \alpha}, \quad (53)$$

a transformada inversa da expressão (52) fornece a evolução temporal da densidade relativa de moléculas na célula de passagem, ou seja,

$$\bar{\eta} = p'k' \left[\frac{1}{s_1 s_2} + \frac{1}{s_1 (s_1 - s_2)} e^{-s_1 t} - \frac{1}{s_2 (s_1 - s_2)} e^{-s_2 t} \right]. \quad (54)$$

É fácil verificar que a Equação (54) satisfaz à condição inicial $\bar{\eta}(0) = 0$. Além disso, no regime permanente, essa expressão fornece

$$\bar{\eta}_s = \frac{p'k'}{s_1 s_2}. \quad (55)$$

Para interpretar o resultado (55), é importante notar das Expressões (50) e (51) a propriedade

$$s_1 s_2 = p'(b - a). \quad (56)$$

Além disso, empregando as Expressões (44) e (45) na Expressão (56) tem-se

$$b - a = q' + (v_{hl} + v_{cl}) k' = q' + v_{gl} k'. \quad (57)$$

Utilizando esses dois últimos resultados na Expressão (55) fornece

$$\bar{\eta}_s = \frac{p'k'}{p' [q' + v_{gl} k']} = \frac{1}{K + v_{gl}}, \quad (58)$$

que coincide com a Expressão (25).

Pode-se mostrar que a solução obtida para o sistema de duas interfaces, de fato converge para aquela correspondente a uma interface simples líquido/gás, para o caso de o elemento filtrante ter resposta muito rápida. Isso pode ser feito na solução obtida para $\bar{\eta}$, fazendo aproximações em primeira ordem com base na condição $p' \gg k', q'$.

Finalmente, a solução para a densidade de moléculas no *headspace*, pode ser obtida com base na Expressão (54) e utilizando a conservação de massa dada por (27). Após algumas manipulações algébricas, obtém-se

$$\bar{\eta}' = \frac{p'k'}{s_1s_2} + \frac{k'(p' - s_1)}{s_1(s_1 - s_2)}e^{-s_1t} - \frac{k'(p' - s_2)}{s_2(s_1 - s_2)}e^{-s_2t}. \quad (59)$$

Concluimos esta seção, com apenas um breve comentário sobre como resolver o problema envolvendo M interfaces. Nesse caso, obtém-se um conjunto de M equações acopladas. O procedimento de solução é semelhante ao adotado nesta seção. Fazendo a transformada de Laplace do sistema de M equações acopladas, obtém-se um sistema de M equações lineares. As raízes da equação determinantal para a matriz do sistema fornece as M soluções que definem as M constantes de tempo do sistema. Os tipos de constantes de tempo obtidas (raízes idênticas ou distintas da equação determinantal) dependem obviamente de haver interfaces semelhantes ou não no sistema. Este problema mais geral foi desenvolvido no trabalho da ref. [139].

4.4 EMPREGO DOS MODELOS DE UMA E DUAS INTERFACES EM EXPERIMENTOS PRELIMINARES COM ACETILENO

Os modelos para uma e duas interfaces descritos nas seções anteriores deste capítulo permitem avaliar características das interfaces, prever tempos de resposta e correlacionar valores medidos na fase gasosa com aquele da fase líquida. Análise no domínio do tempo, permite também avaliar periodicamente possíveis degradações no(s) elemento(s) filtrante(s) compondo a cabeça sensora. Os resultados também são úteis no modelamento do processo de solubilidade de moléculas em líquidos, acompanhados em tempo real, conforme descrito no Capítulo 5 e para análise do processo de difusão das moléculas de interesse em DGA em óleos isolantes de equipamentos de alta tensão, ou sem outros sistemas de moléculas dissolvidas em meio líquido.

Para uma interface simples, por exemplo, medindo o tempo de resposta do sistema e a concentração fracionária na fase gasosa no regime permanente, pode-se usar (18) e (21), para obter o coeficiente de partição K e a constante de sorção por unidade de área q , a partir dos valores conhecidos da área de interface líquido-gás Σ e do volume fracionário v_{gl} . Alternativamente pode-se usar o valor tabulado de K e a medida de v_{gl} para determinar a concentração fracionária $\bar{\eta}_s$ e comparar com o valor medido. Com um sistema de precisão, com controle de temperatura e pressão, obviamente é possível medir com precisão o parâmetro K e o tempo de resposta do sistema. Nesta seção, os modelos de uma e duas interfaces são avaliados semi-quantitativamente

com base em resultados experimentais obtidos anteriormente em nosso grupo. É mostrado como ambos os modelos servem para prever o comportamento dinâmico da concentração fracionária na fase gasosa.

Experimentos foram realizados em trabalho anterior de nosso grupo [20] para medir a evolução da dessorção de acetileno originalmente dissolvido em óleo isolante. Os experimentos consistiram em medir a evolução temporal da concentração fracional na fase gasosa, com a coluna de óleo mantida em repouso. Em uma primeira aproximação é desprezado o efeito de difusão das moléculas de acetileno no óleo. Por isso, a análise é aqui classificada como semi-quantitativa. Efeitos de difusão são medidos e avaliados no Capítulo 5. A evolução no tempo da concentração de moléculas de acetileno é, então, monitorada via a medição do segundo harmônico da função transmitância. Nesses experimentos o comprimento de onda do laser foi mantido no valor correspondente à máxima absorção do segundo harmônico. A concentração inicial de acetileno na amostra de óleo foi de 1580 ppm. O sinal do segundo harmônico foi então correlacionado à concentração fracionária na fase gasosa, com o emprego de curvas de calibração previamente obtidas. A Tabela 7 lista os parâmetros experimentais da cabeça sensora e das condições experimentais.

As estimativas de parâmetros e verificação de consistência dos parâmetros obtidos por regressão foram feitas com base no coeficiente de partição para acetileno em óleo mineral

Tabela 7 – Parâmetros experimentais e dimensões geométricas da cabeça sensora.

Parâmetros experimentais	
Parâmetro	Valor
Concentração de acetileno na amostra de óleo, N_0 (ppm)	1580
Comprimento de onda, $\bar{\lambda}$ (nm)	1531,588
Pressão inicial de N_2 (gás nitrogênio) na fase gasosa (atm)	1,0
Temperatura absoluta, T (K)	296
Dimensões geométricas da cabeça sensora	
Parâmetro	Valor
Área da interface líquido/gás, Σ (cm ²)	13,40
Área do elemento filtrante, Σ_f (cm ²)	1,27
Volume da fase líquida, V_l (cm ³)	50
Volume da célula de passagem, V_c (cm ³)	328
Volume da manta (<i>head-space</i>), V_h (cm ³)	29
Volume fracional da célula de passagem, v_{cl}	6,56
Volume fracional da manta, v_{hl}	0,58
Volume fracional total, v_{gl}	7,14
Coeficiente de partição, K em $T = 296K$ – Equação (60)	1,44
Concentração fracional prevista, $\bar{\eta}_s$	0,12

Fonte: Autoria própria.

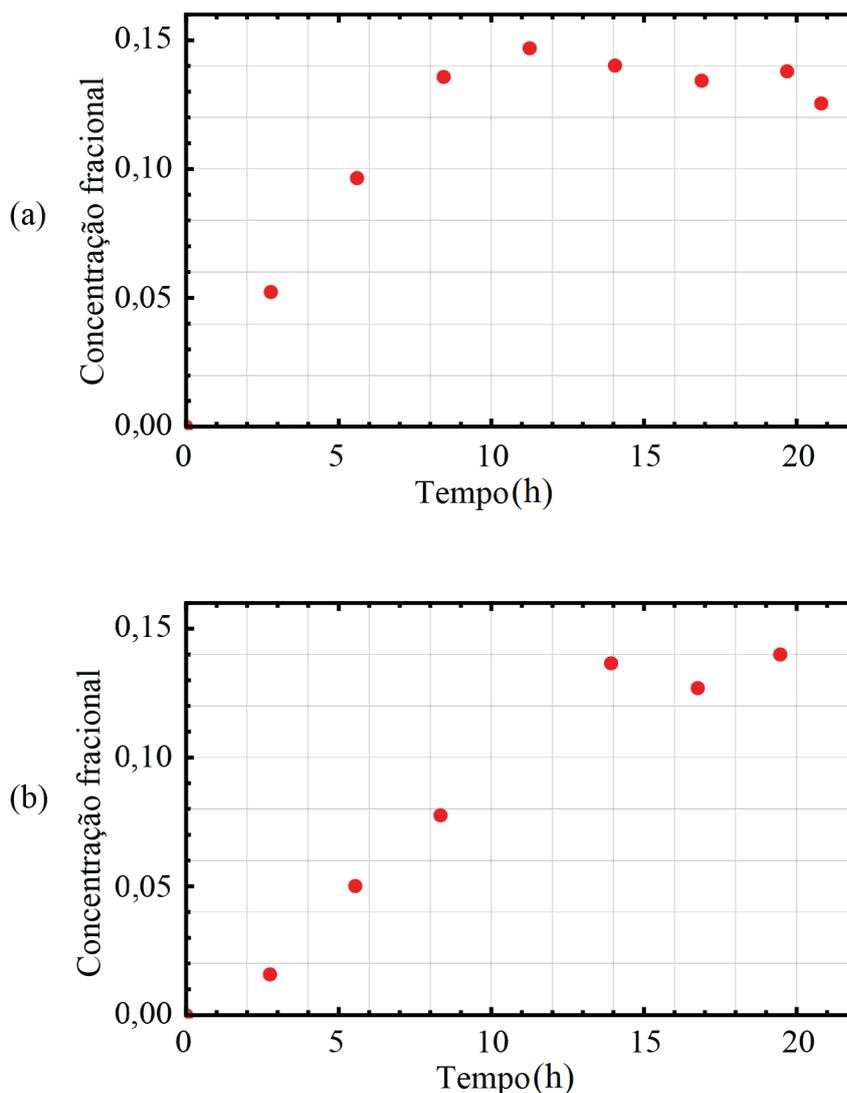
Voltesso 35 (VE-35), medido na faixa de temperaturas entre 60 e 120°C por Jalbert *et al* [129]. Segundo esses autores, o coeficiente de partição obedece à relação empírica

$$K = \exp \frac{656,2}{T} - 1,85, \quad (60)$$

com T representando a temperatura absoluta. Para os experimentos, a temperatura no laboratório foi de aproximadamente $T = 296K$. Nos experimentos aqui analisados, a temperatura foi de aproximadamente 21°C ou seja 296 K, e para essa temperatura, a Equação (60) prevê um valor para a constante de partição $K = 1,44$, conforme listado na Tabela 7.

As Figuras 34(a) e (b) mostram a evolução temporal da concentração fracionária do acetileno na célula de passagem da Figura 33. Na Figura 34(a) o experimento foi realizado

Figura 34 – Dependência temporal da concentração fracionária de acetileno, medida na célula de passagem: (a) sem e (b) com elemento filtrante no esquema da Figura 33



Fonte: Autoria própria.

sem elemento filtrante, e portanto tem-se um sistema de uma única interface líquido gás. Na Figura 34(b), o experimento foi realizado com a presença do elemento filtrante, e tem-se portanto um sistema de duas interfaces, uma líquido/gás e outra gás/gás, esta última sendo o elemento filtrante.

Uma comparação entre as duas situações mostra que o experimento (a) tem constante de tempo inferior ao experimento (b), o que de fato é de se esperar. Nota-se também que no experimento (a), a concentração fracional na célula de passagem varia com derivada temporal inicial não nula. No caso do experimento (b) a taxa de variação parece aumentar com o tempo, nos instantes iniciais (entre 0 e 3 h), a partir de 0,01 da concentração fracional. Outra observação importante, em ambos os experimentos, é que estes atingem aproximadamente o regime permanente, mas no decorrer do processo há oscilações no valor medido para a concentração funcional. Essas oscilações são observadas em experimentos realizados por um longo intervalo de tempo, conforme é o presente caso, e, conforme discutido no Capítulo 5, são decorrentes de oscilação de temperatura dos ciclos do ar condicionado do laboratório. Essas variações de temperatura, influenciam diretamente o coeficiente de partição, conforme implícito na Equação (60).

Foi implementado um código simples de regressão não-linear para estimar os parâmetros representativos dos modelos de uma e duas interfaces. Uma listagem dos resultados obtidos é apresentada na Tabela 8. Na Figura 35(a) tem-se a previsão teórica da função modelo para uma única interface, dada pela Equação (20). Como mostrado na Tabela 8, obtém-se para o experimento de interface simples líquido/gás, uma concentração fracional de regime permanente $\bar{\eta}_s = 0,14$ e um tempo de resposta $\tau = 4,4$ h. Com esses valores obtém-se, de forma independente a constante de dessorção absoluta $k' = 0,032 \text{ (h} \times \text{cm}^{-2})^{-1}$ da Equação (21). A constante de dessorção por unidade de área, que depende apenas das propriedades físicas da interface, mas não das dimensões geométricas, obtida da Expressão (14), é o valor $k = 0,0024 \text{ h}^{-1}$, conforme listado na Tabela 8. As constantes de taxa de sorção absoluta e relativa são obtidas com base nas Expressões (24) e (15), respectivamente.

É importante observar que esse tipo de experimento permitiria medir a constante de partição, além das constantes de taxa da interface, que governam o tempo de resposta do processo. Tendo em vista não ter sido feito um controle de temperatura, além de haver incerteza nos volumes fracionais, principalmente devido ao fato de as lentes GRIN, da cabeça sensora, ocuparem uma fração do volume da célula de passagem, é conveniente avaliar valores previstos para a concentração fracional no regime permanente e para o volume fracional v_{gl} .

Para determinar o valor previsto da concentração fracional, basta utilizar o valor assumido para v_{gl} da Tabela 7 e o valor de $K = 1,44$, listado nessa tabela e obter $\bar{\eta}_s$ com base na Equação (25). Fazendo isso, obtém-se o valor $\bar{\eta}_s = 0,12$. Esse valor é para ser comparado com o valor obtido por regressão $\bar{\eta}_s = 0,14$ listado na Tabela 8. Ou seja, ambos são valores que diferem entre si de $\approx \pm 7,15\%$.

Tabela 8 – Parâmetros obtidos por regressão não-linear.

Parâmetros medidos no experimento de interface simples	
Parâmetro	Valor
Concentração fracional no regime permanente, $\bar{\eta}_s$	0,14
Constante de tempo, τ (h)	4,4
Valor absoluto da constante de taxa de sorção, q' (h^{-1})	0,047
Constante de taxa de sorção por unidade de área, q ($\text{h} \times \text{cm}^2$) $^{-1}$	0,0035
Valor absoluto da constante de taxa de dessorção, k' (h^{-1})	0,032
Constante de taxa de dessorção por unidade de área, k ($\text{h} \times \text{cm}^2$) $^{-1}$	0,0024
Valor obtido para o parâmetro v_{gl}	5,6
Parâmetros medidos no experimento de interface dupla	
Previsão com base no modelo de interface simples	
Parâmetro	Valor
Concentração fracional no regime permanente, $\bar{\eta}_s$	0,16
Constante de tempo, τ (h)	12,1
Previsão com base no modelo de interface dupla	
Parâmetro	Valor
Volume fracional, v_{gl} (cm^3)	6,2
Concentração fracional no regime permanente, $\bar{\eta}_s$	0,13
Constante de taxa absoluta do elemento filtrante, p' (h^{-1})	0,15
Constante de taxa do elemento filtrante por unidade de área, p ($\text{h} \times \text{cm}^2$) $^{-1}$	0,12

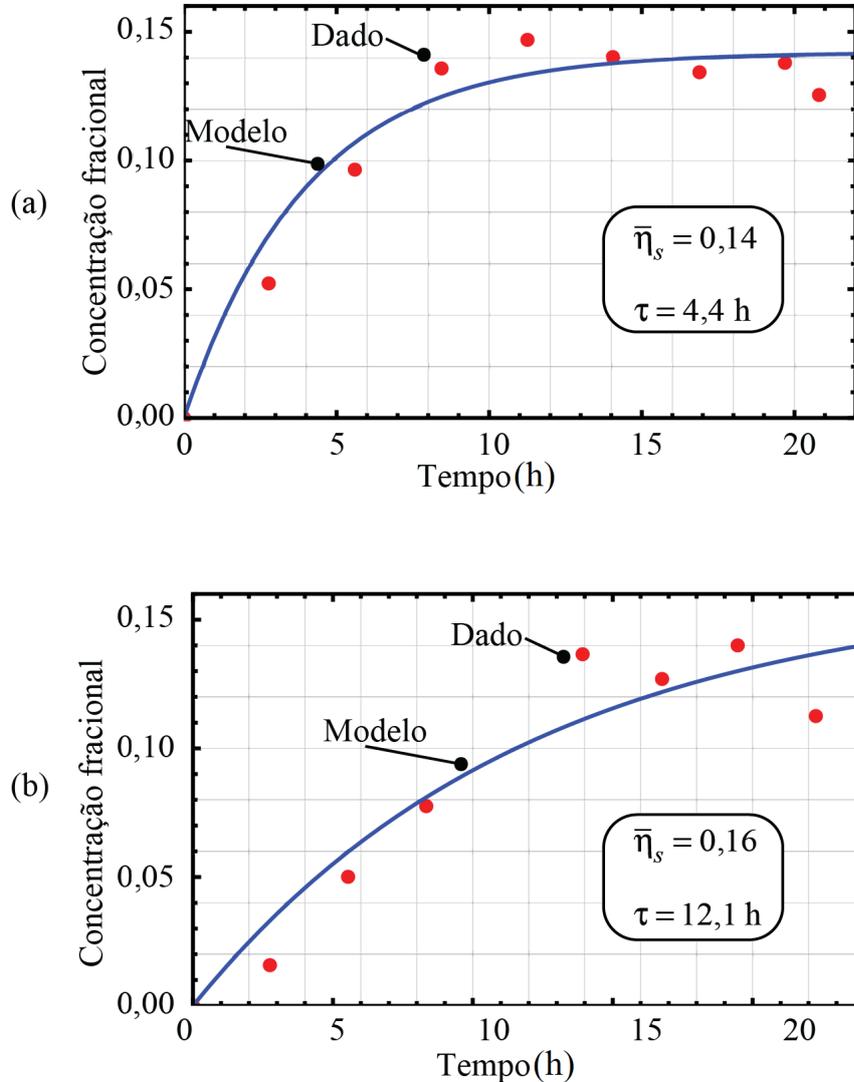
Fonte: Autoria própria.

Alternativamente, pode-se também determinar o valor que seria obtido para v_{gl} com base no valor medido para $\bar{\eta}_s = 0,14$ e usando $K = 1,44$ na Equação (25), conforme a Tabela 8. Com esse procedimento obtém-se o valor $v_{gl} = 5,6$ listado na Tabela 8. Em comparação com o valor assumido $v_{gl} = 7,14$ esses valores diferem entre si em $\approx \pm 12,5\%$.

Na Figura 35(b) faz-se uma tentativa de utilizar a mesma função modelo para descrever a evolução temporal do experimento para duas interfaces. Obtém-se nesse caso $\tau = 12,1\text{h}$ e uma concentração fracional $\bar{\eta}_s = 0,16$, conforme indicado na Tabela 8. Como pode se observar na Figura 35(b), a função modelo não é uma boa previsão para a medida experimental. Esse procedimento foi feito apenas para estimar a variação no tempo de resposta, devido à inclusão do elemento filtrante no experimento. O modelo permite pelo menos inferir que a constante de tempo de fato é maior por um fator de aproximadamente 3, relativamente ao sistema de uma interface.

Na Figura 36, faz-se uso do modelo de duas interfaces, para analisar a medida realizada com a presença do elemento filtrante. Para essa análise, utilizou-se os parâmetros obtidos para as constantes de taxa da interface líquido-gás, e utilizou-se como parâmetros a serem determinados o volume fracional v_{cl} , assumindo conhecido o volume fracional v_{hl} , e a constante de taxa do

Figura 35 – Dependência temporal da concentração fracional de acetileno, medida na célula de passagem: (a) sem e (b) com elemento filtrante no esquema da Figura 33. A função modelo em ambos os casos é a função exponencial para interface simples dada pela expressão (20).



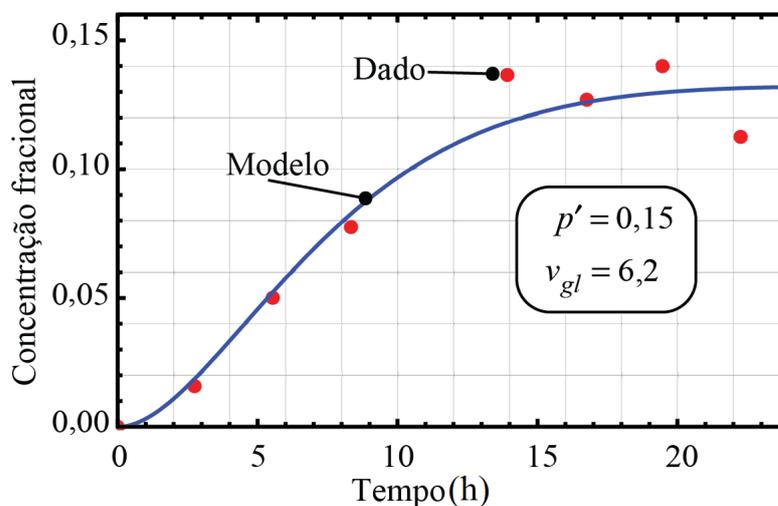
Fonte: Autoria própria.

elemento filtrante p' . Os parâmetros obtidos por regressão não linear, estão indicados na Figura 36 e listados na Tabela 8.

Conforme pode-se observar na Figura 36, a função modelo para duas interfaces dada pela Equação (59) prevê muito bem os dados experimentais. De acordo com esse procedimento, o valor obtido para a concentração fracional é de $\bar{\eta}_s = 0,13$, um valor muito próximo do valor estimado $\bar{\eta}_s = 0,12$, para os números da Tabela 7.

O valor medido para a constante de taxa por unidade de área $p = 0,12(\text{h} \times \text{cm}^2)^{-1}$, é mais de 30 vezes maior do que a constante de sorção q , conforme se pode inferir dos valores

Figura 36 – Dependência temporal da concentração fracional de acetileno com elemento filtrante no esquema da Figura 33. A função modelo é a de interface dupla dada pela expressão geral (59).



Fonte: Autoria própria.

listados na Tabela 8. Para um reservatório de óleo de volume muito grande, a constante de tempo da interface líquido/gás é aproximadamente $\tau \approx 1/q'$, conforme a Equação (19). É fácil mostrar que para uma interface gás/gás separada por um elemento filtrante, a constante de tempo seria $1/(2p')$, ou seja, se ambas as interfaces tivessem a mesma área, o tempo de resposta do elemento filtrante seria cerca de 60 vezes mais rápido do que a interface simples óleo/gás.

Em conclusão, essa análise de experimentos mostra que o modelo de equações de taxa proposto nesta Tese, prevê muito bem os dados medidos, e pode ser uma ferramenta poderosa na medição em tempo real do coeficiente de partição e na caracterização dos parâmetros representativos do tempo de resposta de membranas e interfaces. No próximo capítulo são propostas técnicas de medição de solubilidade, partição e difusão em tempo real. O modelo aqui desenvolvido é também utilizado para a análise desses experimentos.

5 USO DA WMS NA DETECÇÃO, EM TEMPO REAL, DE DIFUSÃO E SOLUBILIDADE

Uma característica importante da técnica de WMS e sua aplicação na medição de concentrações moleculares em fase gasosa, conforme já demonstrado no Capítulo 4 é a possibilidade de medição em tempo real das propriedades de transporte molecular em interfaces e membranas, em sistemas de duas fases (óleo e gás), envolvendo uma ou mais interfaces. Com isso, tem-se também duas outras aplicações em potencial. Uma delas se refere à possibilidade de observação em tempo real da solubilidade de moléculas de interesse em DGA, no óleo isolante. Conforme detalhado neste capítulo, propomos uma técnica com esse fim. Uma segunda possibilidade, de grande importância na medição de propriedades físicas das moléculas de interesse em DGA é a determinação do coeficiente de difusão de uma dada molécula no óleo isolante. Conforme mostrado neste capítulo, é possível acompanhar esse processo também em tempo real, e com o devido modelamento, inferir as propriedades da difusão da molécula.

5.1 MEDIÇÃO DE SOLUBILIDADE EM TEMPO REAL PARA APLICAÇÕES EM DGA

A técnica descrita nesta seção foi concebida a partir de uma necessidade inerente ao projeto de desenvolvimento da cabeça sensora, no tocante a se ter amostras com quantidades pré-calibradas de gases dissolvidos no óleo isolante de interesse. Em geral, essas amostras eram obtidas do laboratório de Físico-Química da Chesf, e em muitas ocasiões, havia um longo período de tempo até se poder ter disponível a amostra de interesse.

Em função disso, decidiu-se pela preparação de nossas próprias amostras para realização de experimentos. Mas nesse caso, como se poderia ter uma amostra de óleo isolante com um dado teor do gás de interesse, dissolvido, com uma concentração conhecida? A resposta a essa questão advém das propriedades de solubilidade e partição, conforme tratado no Capítulo 4. Havendo um sistema óleo/gás, em que a concentração inicial do gás dissolvido no óleo é nula, e sabendo a concentração da molécula de interesse na fase gasosa, se esse sistema estiver isolado, o processo de transporte através da interface líquido/gás, atinge um regime permanente em que as concentrações nas duas fases ficam relacionadas pelo coeficiente de partição. Tudo isso pode ser medido em tempo real, a partir da monitoração da concentração da molécula de interesse na fase gasosa. Uma vez terminado esse processo, determina-se a concentração de gases dissolvidos na fase líquida, a partir do modelo desenvolvido no Capítulo 4.

Como resultado dessa primeira fase, tem-se uma amostra de óleo com uma quantidade conhecida de moléculas dissolvidas. A partir desse ponto, pode-se por exemplo, substituir o gás por outro gás não específico, mantendo a mesma pressão na fase gasosa, e monitorar a evolução temporal do gás de interesse na fase gasosa, decorrente do transporte das moléculas específicas através da interface líquido-gás, segundo o modelamento feito no Capítulo 4. Essas duas medidas,

permitem medir com precisão o coeficiente de partição da molécula de interesse.

É importante observar que a técnica de misturar fases líquida e gasosa para obtenção de um dado teor de moléculas dissolvidas na fase líquida ou na fase gasosa é de fato um procedimento padrão em laboratório [56, 129]. Em geral, tem-se um recipiente com óleo inicialmente com um certo teor da molécula de interesse, coexistindo com um volume de fase gasosa conhecido, com pressão pré-estabelecida, em geral 1 atm, sem a molécula de interesse. O procedimento de particionamento é realizado agitando o reservatório por algum tempo, tempo este determinado empiricamente. Após esse tempo, uma amostra da fase gasosa é retirada com uma seringa e injetada em um cromatógrafo de fase gasosa para medir a concentração da molécula de interesse e assim permitir a determinação do coeficiente de partição. O processo não é acompanhado em tempo real. É importante observar também que no processo de agitação, o particionamento entre fases líquida e gasosa pode terminar em uma condição de não equilíbrio. Esta será atingida apenas se o recipiente for deixado em repouso. Ou seja, com essa técnica, não se pode garantir que o particionamento de fato atingiu o equilíbrio. O tempo de repouso, também é definido empiricamente e em algumas implementações da técnica, após agitação, o reservatório é deixado em repouso por 1 ou 2 dias, e após isso, a amostra da fase gasosa é medida no cromatógrafo para obtenção do coeficiente de partição.

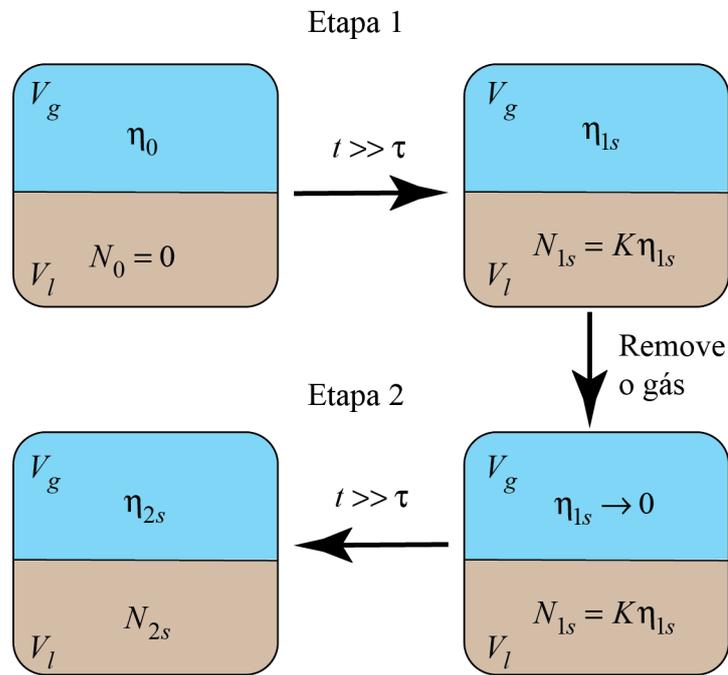
5.1.1 Princípio da técnica

Na técnica aqui proposta, faz-se todo o experimento com acompanhamento em tempo real. Pode-se observar a evolução no tempo do dissolvimento das moléculas na fase líquida, bem como acompanhar o processo inverso de dessorção para a fase gasosa, este, descrito no Capítulo 4. Não se agita o reservatório, porém durante todo o processo, há uma interface líquido/gás bem definida. Em todos os instantes de tempo, a fase líquida é homogeneizada, de forma a se eliminar processos de difusão das moléculas de interesse na fase líquida. Essa homogeneização é feita utilizando uma bomba peristáltica. O Acompanhamento em tempo real permite de fato determinar o tempo de equilíbrio e observar o fenômeno de dissolvimento das moléculas. Além disso, a técnica proposta permite preparar amostras com quantidades conhecidas das moléculas dissolvidas na fase líquida.

A Figura 37 mostra o esquema de preparação de amostras e acompanhamento dos processos de sorção e dessorção, a partir de uma quantidade conhecida da concentração do gás na fase gasosa. Inicialmente tem-se uma amostra de óleo de volume V_l , com concentração nula de gás dissolvido. O reservatório, quando preenchido com o óleo tem um volume de fase gasosa V_g . A região gasosa é preenchida inicialmente com gás N_2 (ou alternativamente por outro gás inerte) a uma pressão de 1 atm. Em seguida o gás N_2 é substituído por 1 atm de um balanço de gás tendo concentração η_0 . A fase gasosa do sistema é monitorada em tempo real. A conservação de massa do sistema implica em

$$V_l N_1 + V_g \eta_1 = V_g \eta_0, \quad (61)$$

Figura 37 – Proposta de preparação de amostra de óleo com concentração conhecida da molécula de interesse.



Fonte: Autoria própria.

ou em termos do volume fracional definido pela Expressão (31),

$$\frac{N_1}{v_{gl}} + \eta_1 = \eta_0. \quad (62)$$

Após atingido o equilíbrio da primeira etapa, tem-se uma concentração na fase líquida, com base na Equação (23), dada por

$$N_{1s} = K\eta_{1s}. \quad (63)$$

Com base nessa Expressão e na Equação (62), obtém-se

$$N_{1s} = \frac{Kv_{gl}}{K + v_{gl}}\eta_0. \quad (64)$$

Na segunda etapa, a concentração inicial na fase gasosa é nula, e na fase líquida, é dada pela Expressão (64). A conservação da massa no sistema passa a ser

$$N_2 + v_{gl}\eta_2 = N_{1s}. \quad (65)$$

Após atingido o regime permanente, e com base na Equação (23), e na conservação da massa dada pela Expressão (65), obtém-se a concentração final na fase gasosa, em relação ao valor inicial correspondente, i.e.,

$$\eta_{2s} = \frac{Kv_{gl}}{(K + v_{gl})^2}\eta_0. \quad (66)$$

A dinâmica de evolução no tempo do processo de sorção, é governada pela Equação (16), re-escrita em termos das grandezas absolutas, na forma,

$$\frac{d\eta_1}{dt} = k'N_1 - q'\eta_1. \quad (67)$$

Combinando esta com a conservação de massa dada pela Expressão (62), fornece a equação diferencial

$$\frac{d\eta_1}{dt} + \frac{1}{\tau}\eta_1 = k'v_{gl}\eta_0. \quad (68)$$

Com base na conservação da massa dada pela Equação (62) e na Equação diferencial (68), a solução desta é

$$\eta_1 = \frac{\eta_0}{K + v_{gl}}(v_{gl} + Ke^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (69)$$

Para a segunda etapa, a solução para a concentração na fase gasosa é semelhante àquela dada pela Expressão (20). Como no final da etapa 2, a concentração de regime permanente é dada pela Expressão (66), tem-se

$$\eta_2 = \frac{Kv_{gl}}{(K + v_{gl})^2}\eta_0(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}). \quad (70)$$

É importante observar que a modelagem permite determinar, como feito no Capítulo 4 os parâmetros da interface líquido/gás e que a monitoração por WMS permite acompanhar todo o processo em tempo real. Uma outra característica importante desta técnica de medida, é que fazendo o experimento tanto em uma como em duas etapas, obtém-se a constante de partição do sistema, apenas conhecendo o volume fracional v_{gl} , e medindo o valor relativo da concentração de moléculas na fase gasosa em relação ao valor inicial. Ou seja, não há necessidade de saber o valor absoluto dessa concentração. Isso é um ponto importante, pois em experimentos conduzidos com uma concentração inicial no meio líquido da molécula sob teste, como foi descrito no Capítulo 4, é necessário fazer uma calibração do sinal de segundo harmônico do aparato experimental. Essa calibração é desnecessária com o emprego da técnica descrita nesta seção. Na próxima seção esses conceitos são aplicados para a monitoração em tempo real da sorção e dessorção de acetileno em óleo isolante.

5.1.2 Experimentos de sorção e dessorção de acetileno

A técnica descrita na seção anterior foi implementada em um conjunto de experimentos de observação da sorção e dessorção de acetileno em óleo de transformador. O óleo doado pela Chesf possuía 1L de volume e era novo, isto é, sem contaminantes. A Tabela 9 lista parâmetros experimentais para a medição de sorção/dessorção.

Com base no aparato experimental mostrado na Figura 38, tem-se um sistemas híbrido compreendendo um circuito hidráulico e um circuito gasoso. O circuito hidráulico interconecta a cabeça sensora a um reservatório, e o óleo isolante circula entre esses dois componentes, acionado pela bomba perisáltica mostrada na Figura 38. O circuito de fase gasosa permite

Tabela 9 – Parâmetros experimentais do aparato experimental para medição de sorção/dessorção por WMS.

Parâmetros experimentais	
Parâmetro	Valor
Concentração inicial de acetileno na fase gasosa, η_0 (ppm)	1.500
Comprimento de onda, $\bar{\lambda}$ (nm)	1531,588
Pressão inicial de CO na fase gasosa (atm)	1,0
Temperatura absoluta, T (K)	294,15
Dimensões geométricas	
Parâmetro	Valor
Área da interface óleo/gás na célula, Σ (cm ²)	13,40
Área da interface óleo/gás no reservatório, Σ' (cm ²)	166,5
Volume da fase líquida, V_l (cm ³)	750
Volume da fase gasosa na cabeça sensora, V_c (cm ³)	357
Volume da manta do reservatório (<i>head-space</i>), V_h (cm ³)	1541
Volume fracional da célula de passagem, v_{cl}	0,48
Volume fracional da manta, v_{hl}	2,05
Volume fracional total, v_{gl}	2,53

Fonte: Autoria própria.

evacuar as regiões de fase gasosa da célula de passagem e do *headspace* do reservatório de óleo mostrado na Figura 38, purgar o sistema e inserir diferentes gases. Os gases que foram utilizados nos experimentos foram o N₂, o CO, como gases neutros para o balanço de pressão na fase gasosa e C₂H₂, como gás específico. A **etapa de inserção de óleo** foi feita de acordo com o seguinte procedimento:

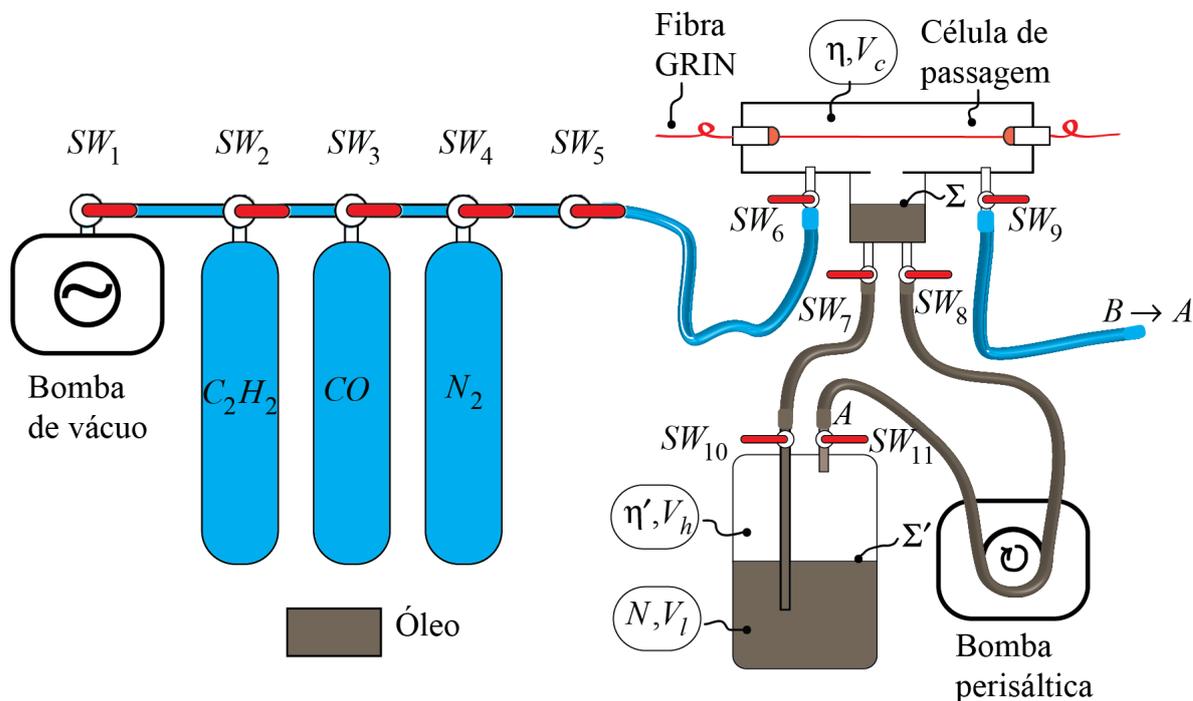
1. Fechar a saída das mangueiras de circulação do óleo.
2. Derramar o óleo que estava no reservatório de vidro até atingir a metade do reservatório do óleo (\approx 30mL) e marcar no reservatório de vidro a altura atingida. Foram considerados os volumes das mangueiras.
3. Preencher todo o reservatório de vidro com os 750 mL de óleo e vedar todo o sistema.
4. Testar a vedação do sistema.
5. Utilizar a bomba peristáltica e, com SW_{11} fechada, retirar o óleo do reservatório de vidro até a marca ser atingida.

Para as medidas da **etapa de sorção** os procedimentos foram:

Parte 1: Retirar gás de início de experimento.

1. Ligar bomba de vácuo.
2. O óleo está totalmente no reservatório de vidro.

Figura 38 – Aparato experimental pra realização dos experimentos de sorção e dessorção de acetileno em óleo isolante.



Fonte: Autoria própria.

3. Abrir válvulas SW₁, SW₆, SW₇, SW₈, SW₁₀ e SW₁₁.

4. Fechar as válvulas SW₁ e SW₅.

Parte 2: Inserir gás de interesse (C₂H₂).

5. Abrir a válvula SW₂.

6. Inserir o gás de interesse (C₂H₂) abrindo a válvula SW₅ (permite regular de forma fina a troca gasosa, neste caso, para dentro do sistema sensor até 1 atm).

7. Fechar SW₂, SW₅ e SW₁₁.

Parte 3: Nivelar o óleo.

8. Ligar a bomba peristáltica.

9. Abrir a válvula SW₁₁ quando, no reservatório de vidro, o óleo atingir a marca.

Parte 4: Iniciar experimento.

10. Medir, a cada, 15 minutos, o segundo harmônico.

Parte 5: Fim do Experimento.

11. Ao fim do experimento o óleo todo escorre para o reservatório de vidro.

Uma vez completada a etapa de sorção, foi então realizado o experimento de **monitoração da dessorção** de acetileno. Esta fase foi executada de acordo com o seguinte procedimento:

Parte 1: Retirar gás de início de experimento.

1. Ligar bomba de vácuo.
2. O óleo está totalmente no reservatório de vidro.
3. Abrir válvulas SW_1 , SW_6 , SW_7 , SW_8 , SW_{10} e SW_{11} .
4. Fechar as válvulas SW_1 e SW_5 .

Parte 2: Inserir gás inerte (CO).

5. Abrir a válvula SW_2 .
6. Inserir o gás inerte (CO) abrindo a válvula SW_5 (permite regular de forma fina a troca gasosa, neste caso, para dentro do sistema sensor até 1 atm).
7. Fechar SW_2 , SW_5 e SW_{11} .

Parte 3: Nivelar o óleo

8. Ligar a bomba peristáltica.
9. Abrir a válvula SW_{11} quando, no reservatório de vidro, o óleo atingir a marca.

Parte 4: Iniciar experimento

10. Medir, a cada, 15 minutos, o segundo harmônico.

Parte 5: Fim do Experimento

11. Ao fim do experimento o óleo todo escorre para o reservatório de vidro.

As Figuras 39 e 40 mostram as evoluções temporais da concentração fracional, medida por meio do segundo harmônico da função transmitância da célula de passagem. Como pode ser observado na Figura 39, durante a etapa de sorção, a concentração fracional diminui, de forma praticamente exponencial, e atinge um valor de regime permanente de aproximadamente 0,43, com uma constante de tempo de aproximadamente 2 horas. Após 8 horas, o procedimento de sorção atinge praticamente o regime permanente.

Na Figura 40, tem-se a evolução temporal da concentração fracional na célula de passagem com constante de tempo típica de 2h e como no caso da sorção, o sistema atinge o regime permanente após 8h aproximadamente. A concentração fracional de regime permanente foi de 0,245.

Em princípio, a formulação básica descrita na Seção 5.1.1 seria suficiente para descrever a dinâmica da partição nos experimentos descritos nesta seção. No entanto, há duas interfaces líquido-gás envolvidas, no esquema experimental da Figura 38, com áreas de interface distintas, e portanto constantes de taxa distintas. Tem-se portanto um sistemas de duas interfaces, conforme detalhado na análise da seção seguinte.

Figura 39 – Evolução temporal da concentração fracional de acetileno na célula de passagem, durante a etapa de sorção.

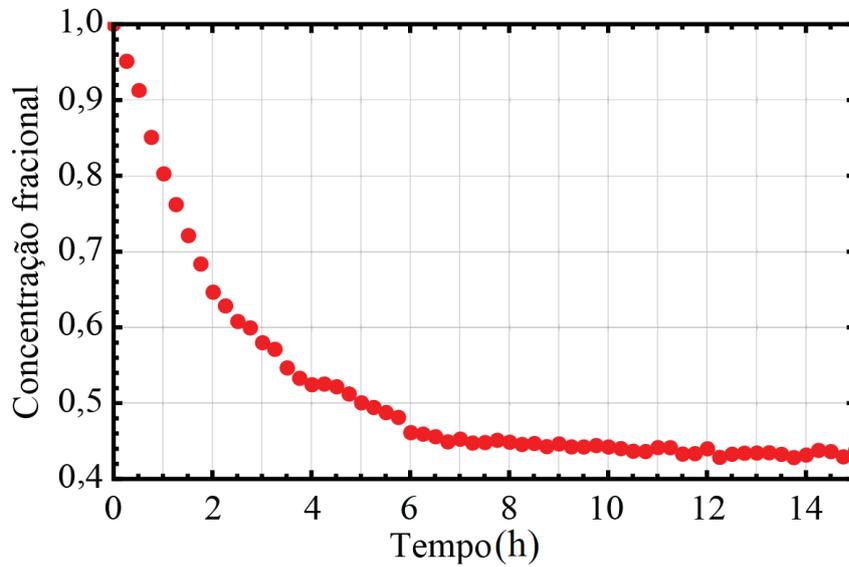
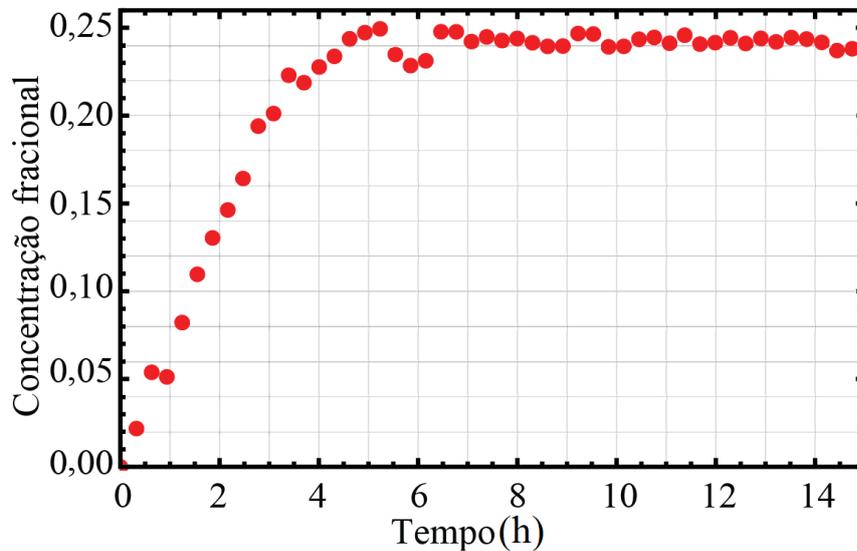


Figura 40 – Evolução temporal da concentração fracional de acetileno na célula de passagem, durante a etapa de dessorção.



Fonte: Autoria própria.

5.1.3 Modelamento e análise do experimento de monitoração de solubilidade em tempo real

5.1.3.1 Modelamento

O aparato experimental da Figura 38 tem duas interfaces líquido-gás de áreas distintas. Na célula de passagem, a área de interface é Σ e no reservatório de óleo, Σ' . As fases gasosas nesses dois ambientes também têm volumes distintos, e é importante observar que permanecem

isoladas entre si durante cada etapa experimental. Conforme o modelo baseado em equações de taxa, e tendo em vista que as constantes de taxa absolutas são proporcionais a cada área de interface líquido/gás, fica claro que as velocidades de trocas moleculares nos dois ambientes ocorrerão a taxas distintas. Como resultado, apesar de se poder prever os valores fracionais das concentrações em regime permanente nas duas etapas de experimento, a dinâmica do processo não pode ser prevista pelo modelo mais simples da Seção 5.1.1. Tem-se nesse caso um modelo de duas interfaces, semelhante àquele descrito no Capítulo 4.

Para a análise da dinâmica da concentração fracional nas duas regiões gasosas e no óleo, para o aparato experimental da Figura 38, assume-se uma notação semelhante àquela adotada no modelo de duas interfaces do Capítulo 4, ou seja, as concentrações nas fases gasosas da célula de passagem e do reservatório de óleo são η e η' , respectivamente, e no óleo, a concentração é N_l . Os volumes nos ambientes gasosos da cabeça sensora e do reservatório de óleo são V_c e V_h e o volume total do óleo é V_l . Os volumes fracionais são os mesmos definidos nas Equações (29), (30) e (31). Define-se também a razão entre áreas de interface líquido/gás,

$$\beta \equiv \frac{\Sigma'}{\Sigma}. \quad (71)$$

Conforme o modelo descrito no Capítulo 4, a conservação de massa para o aparato da Figura 38 pode ser posta na forma geral

$$N_l + \eta V_{cl} + \eta' V_{hl} = C_m, \quad (72)$$

em que

$$C_m \equiv (1 - m)\eta_0 v_{gl} + m N_{s0}, \quad (73)$$

com o índice m representando uma variável inteira binária. Para $m = 0$, tem-se o experimento da etapa de sorção, em que a concentração inicial na fase gasosa é η_0 . Para $m = 1$, tem-se a condição inicial para a Etapa 2, correspondendo ao experimento de dessorção, em que o valor inicial da concentração de acetileno na fase líquida é N_{s0} , obtido com base nas Equações (23) e (25), dado por

$$N_{s0} = \frac{K v_{gl}}{K + v_{gl}} \eta_0. \quad (74)$$

Notando que as constantes de taxa por unidade de área das duas interfaces líquido/gás da Figura 38 são iguais, as constantes absolutas diferem entre si pelo fator β definido pela Equação (71). Sendo assim, as equações de taxa para as concentrações η e η' podem ser escritas nas formas

$$\frac{d\eta}{dt} = k' N_l - q' \eta, \quad (75)$$

$$\frac{d\eta'}{dt} = \beta (k' N_l - q' \eta'). \quad (76)$$

Utilizando a conservação de massa dada pela equação (72), a variável N_l pode ser eliminada dessas equações, resultando em um par de equações diferenciais acopladas nas variáveis η e η' . Utilizando procedimento semelhante àquele adotado para o sistema de duas interfaces do Capítulo 4, pode-se mostrar que a solução do sistema de Equações (75) e (76) é da forma

$$\eta_m(t) = (1 - m)\eta_0 + H_m \left(\frac{\beta K k'}{s_1 s_2} - \frac{s_1 - \beta K k'}{s_1 (s_1 - s_2)} e^{-s_1 t} + \frac{s_2 - \beta K k'}{s_2 (s_2 - s_1)} e^{-s_2 t} \right), \quad (77)$$

$$\eta'_m(t) = (1 - m)\eta_0 + H_m \beta \left(\frac{K k'}{s_1 s_2} - \frac{s_1 - K k'}{s_1 (s_1 - s_2)} e^{-s_1 t} + \frac{s_2 - K k'}{s_2 (s_1 - s_2)} e^{-s_2 t} \right), \quad (78)$$

com

$$H_m \equiv k' [m N_{s_0} - K \eta_0 (1 - m)], \quad (79)$$

$$s_1 \equiv \frac{s_+ - \sqrt{s_-^2 + 4\beta k'^2 v_{cl} v_{hl}}}{2}, \quad (80)$$

$$s_2 \equiv \frac{s_+ + \sqrt{s_-^2 + 4\beta k'^2 v_{cl} v_{hl}}}{2}, \quad (81)$$

$$s_+ \equiv k' [(K + v_{cl}) + \beta (K + v_{hl})] \quad (82)$$

$$s_- \equiv k' [(K + v_{cl}) - \beta (K + v_{hl})]. \quad (83)$$

As soluções para η e η' , dadas respectivamente, pelas expressões (77) e (78), se aplicam tanto para a fase de sorção ($m = 0$) quanto de dessorção ($m = 1$). Vale observar que, uma vez dimensionados os volumes e áreas de interface, de acordo com os parâmetros da Tabela 9, as funções η e η' ficam parametrizadas exclusivamente em termos de dois parâmetros, ou seja, da constante de taxa k' e da constante de partição K .

5.1.3.2 Análise

Foi implementado um código simples para o cálculo das funções η e η' dados pelas Equações (77) e (78), respectivamente. Um procedimento de regressão não-linear foi então implementado para determinação dos parâmetros K e k' , a partir do experimento de sorção. Esses valores foram então utilizados para verificar a previsão teórica da evolução temporal da concentração fracional do experimento de dessorção. Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 10. Os valores por unidade de área servem para ambas as interfaces líquido/gás do experimento. O parâmetro q é obtido com base no valor calculado de k na Tabela 10, com emprego da Equação (24).

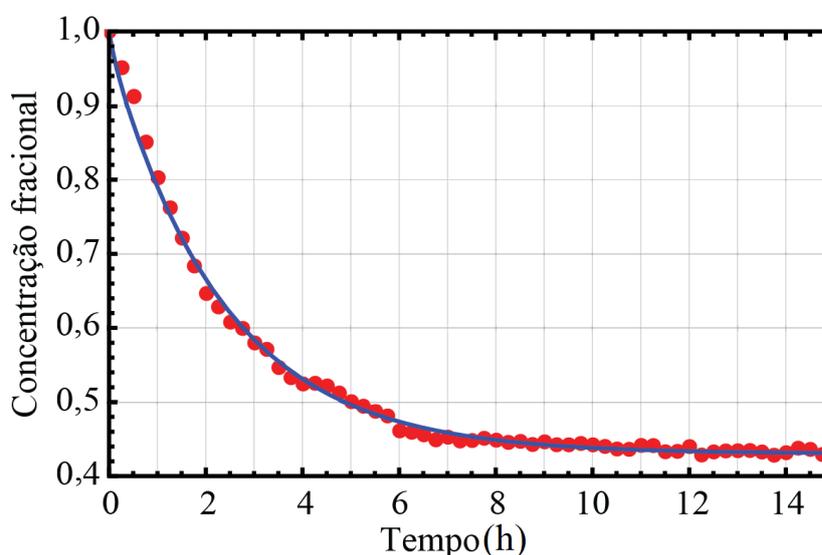
A Figura 41 mostra as curvas teórica e experimental para a etapa de sorção do experimento. Como pode ser aí observado, a curva de ajuste é uma excelente representação dos dados experimentais. Na Figura 42 são representadas graficamente as curvas teórica e experimental, com a curva teórica calculada com base nos parâmetros obtidos no experimento de

Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos experimentos de sorção e dessorção com acetileno.

Parâmetro	Valor
Concentração fracional ao final da Etapa 1(sorção)	0,43
Concentração fracional ao final da Etapa 2(dessorção)	0,245
Constante de partição, K	3,35
Constante de taxa de sorção absoluta na cabeça sensora, k' (h^{-1})	0,12
Constante de taxa de sorção por unidade de área, k ($h \times cm^2$) $^{-1}$	$8,7 \times 10^{-3}$
Constante de taxa de dessorção por unidade de área, q ($h \times cm^2$) $^{-1}$	$2,9 \times 10^{-2}$

Fonte: Autoria própria.

Figura 41 – Dados experimentais e previsão teórica da evolução temporal da concentração fracional de acetileno na célula de passagem, durante a etapa de sorção. Os parâmetros da curva teórica estão listados na Tabela 9.



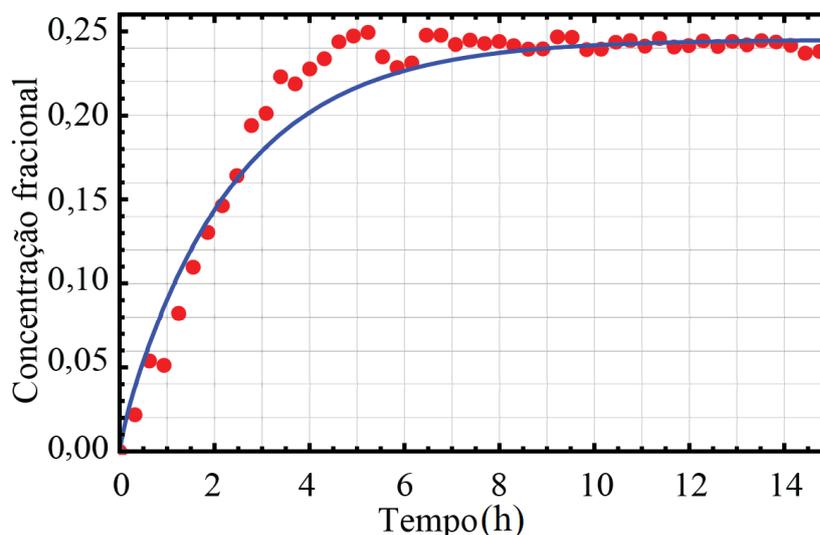
Fonte: Autoria própria.

sorção. Novamente, tem-se uma excelente previsão dos dados experimentais conforme a função modelo.

É importante comparar os valores obtidos para k' e K com aqueles obtidos nos experimentos de dessorção do Capítulo 4, listados na Tabela 8. O valor $K = 3,35$ obtido para a constante de partição é pouco mais de duas vezes maior do que o valor previsto pela Equação empírica (60) para a constante de partição de acetileno em óleo Voltesso 35 (VE-35). Um valor mais alto para a constante de partição indica uma maior sorção para o óleo utilizado nos experimentos descritos neste capítulo. Uma possibilidade de se medir um valor mais alto, seria um erro de medição, devido, por exemplo, à existência de vazamento no sistema. Havendo vazamentos significativos, provocaria uma queda de sinal, interferindo assim na medição em si.

Para confirmar que esse possível erro não está presente na medida, a vedação do sistema

Figura 42 – Dados experimentais e previsão teórica da evolução temporal da concentração fracional de acetileno na célula de passagem, durante a etapa de dessorção. Os parâmetros da curva teórica estão listados na Tabela 9.



Fonte: Autoria própria.

da Figura 38 foi caracterizada. Foi inserido CO de acordo com o procedimento de dessorção mostrado anteriormente. A cada 15 minutos, uma medida utilizando WMS foi realizada varrendo a corrente de forma que o comprimento de onda central fosse $\lambda = 1531,588$ nm. As válvulas SW_6 e SW_9 permaneceram fechadas durante todo o experimento.

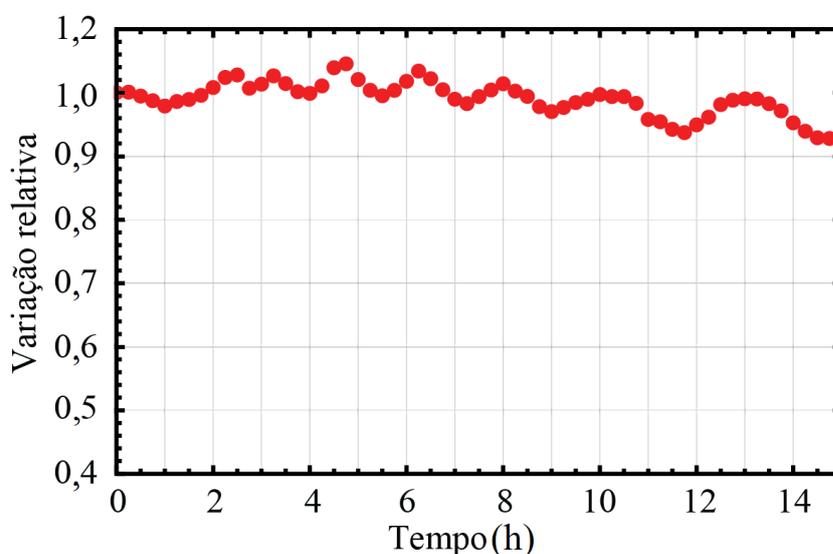
A Figura 43 mostra o sinal do segundo harmônico relativamente ao valor inicial. As oscilações observadas são típicas de experimentos de longo prazo, e são associados a variações de temperatura provenientes dos ciclos do ar condicionado do laboratório. Na média, no tempo de aproximadamente 15h, que foi o tempo de observação dos experimentos de sorção e dessorção, o vazamento observado é de aproximadamente 5%. Esse nível de vazamento produziria um erro de aproximadamente 10% no valor medido da constante de partição obtida nos experimentos de sorção e dessorção.

Com respeito ao valor obtido para a constante de taxa de sorção por unidade de área, listado na Tabela 9, este é quase quatro vezes o valor medido nos experimentos descritos no Capítulo 4, ou seja, o processo de sorção e dessorção é mais rápido nas condições experimentais em que a solução líquida se mantém com densidade uniforme de acetileno, em função de o óleo estar em permanente circulação devido ao acionamento via a bomba peristáltica.

5.1.3.3 Dinâmica da partição

É instrutivo analisar de que forma varia a concentração de moléculas nas fases líquida e gasosa do reservatório de óleo do aparato da Figura 38. A variação da concentração fracional

Figura 43 – Variação do sinal de segundo harmônico, relativamente ao valor inicial, para 70% CO preenchendo o circuito do aparato da Figura 38.



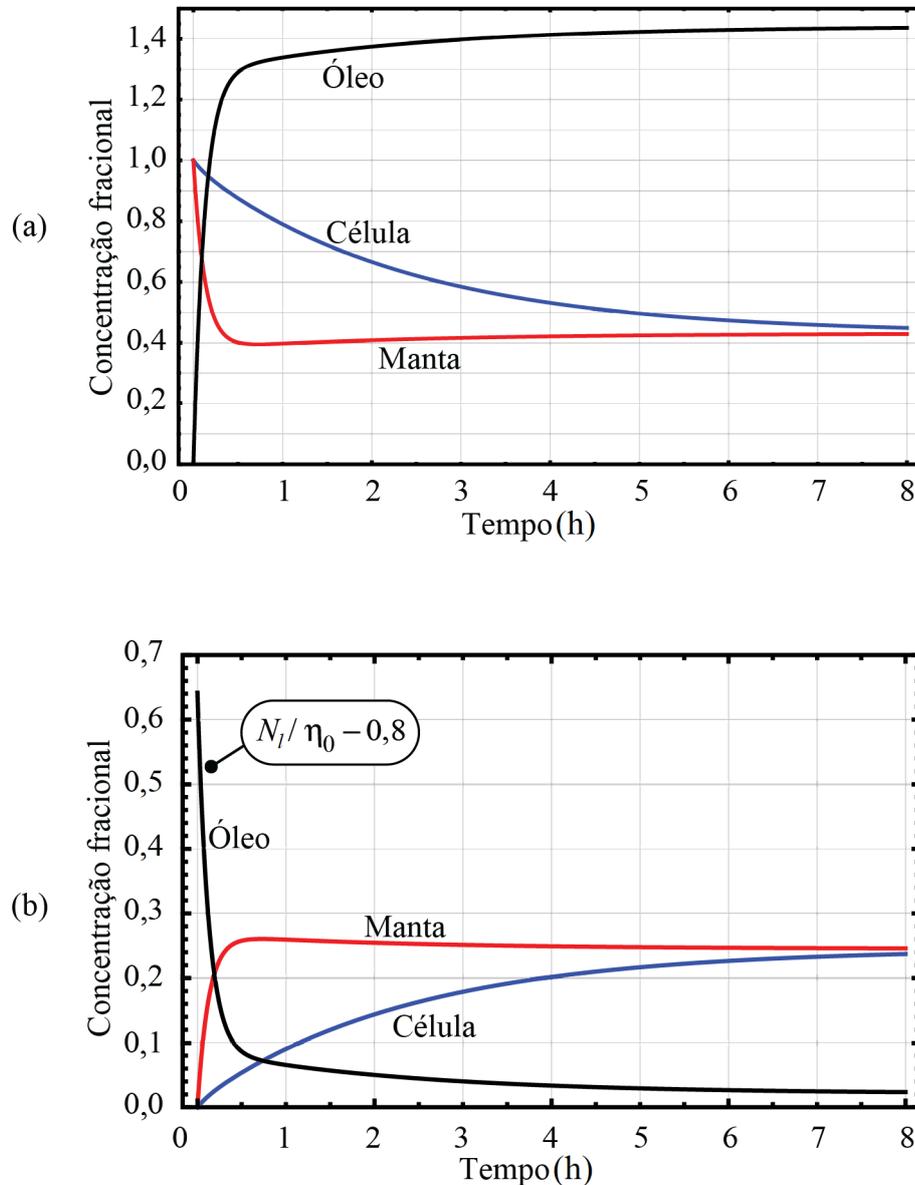
Fonte: Autoria própria.

na fase gasosa do reservatório tem um traço distinto daquele na cabeça sensora, pois como comentado antes, as constantes de taxa na interface líquido/gás do reservatório são maiores do que aquelas da interface líquido/gás da cabeça sensora. Esse traço característico, que seria observado na fase gasosa do reservatório, ofereceria uma segunda fonte de medida para ser levada em conta no processo de regressão de parâmetros.

As Figuras 44(a) e (b) mostram a previsão teórica para as variações das concentrações fracionais nas duas fases gasosas e na fase líquida. Como pode ser aí observado, na fase gasosa do reservatório, inicialmente, a concentração varia rapidamente e supera o valor de equilíbrio. O regime permanente é atingido após o equilíbrio de concentrações nas duas fases gasosas dos experimentos. Uma rápida variação é também observada na fase líquida, e após isso, a concentração nessa fase demora um longo tempo para atingir o equilíbrio. É importante observar também que em ambas as etapas — sorção e dessorção —, a concentração fracional na fase gasosa do reservatório já atinge um valor muito próximo do valor final em aproximadamente 30 min, o que leva aproximadamente 8 h para ocorrer na cabeça sensora.

Esses resultados são importantes e servem para mostrar que o procedimento empírico tradicional, geralmente adotado para medir constante de partição, pode levar a resultados incorretos, talvez com valores inferiores aos valores reais de equilíbrio. Fazendo agitação de uma amostra líquida para produzir a quantidade específica de gás para medição do coeficiente, pode levar a situações de não equilíbrio, pois múltiplas interfaces são formadas no processo. O sistema de duas fases tem então de ser deixado em repouso, com homogeneização da fase líquida, por um tempo, que depende das constantes de taxa. A técnica proposta nesta Tese pode ser uma forma precisa de medição do coeficiente de partição, pois, com acompanhamento em tempo real,

Figura 44 – Previsão teórica para a evolução no tempo das concentrações fracionais na etapa de: (a) Sorção e (b) Dessorção.



Fonte: Autoria própria.

tem-se a certeza que o regime permanente é atingido. A precisão da técnica, pode ser melhorada obviamente com um melhor controle de temperatura e pressão, e implementando uma estratégia de medição simultânea de mais de uma interface líquido/gás, interfaces essas, com áreas de troca molecular bem distintas. Com isso, dois traços da concentração fracional, com assinaturas bem específicas, podem ser obtidos, com potencial benefício para a melhoria de precisão no procedimento de regressão de parâmetros.

Os experimentos que foram analisados no Capítulo 4 foram realizados com o óleo estacionário no reservatório, e como consequência as constantes de taxa inferidas pelo modelo,

são valores efetivos limitados por difusão. Devido a isso, as constantes de taxa limitadas por difusão devem ser de fato menores do que aquelas medidas nos experimentos de sorção e desorção descritos neste capítulo. Uso de WMS na medição e análise de difusão de acetileno em óleo isolante é feita na Seção 5.2.

5.2 MEDIÇÃO DE CONSTANTE DE DIFUSÃO EM TEMPO REAL POR WMS PARA APLICAÇÕES EM DGA

Uma última contribuição relevante desta Tese é a proposta de uso de WMS para medição de constante de difusão em tempo real, e o modelamento desse efeito para regressão de parâmetros. A medição de constante de difusão de moléculas de interesse para DGA em óleo isolante é de importância, pois permite aprimorar os modelos de diagnóstico de falhas em equipamentos de alta tensão, inferir a qualidade do óleo, entre outros benefícios [129]. Na indústria de petróleo, por exemplo, o conhecimento preciso da constante de difusão de certas moléculas em óleo cru ou refinado é importante na determinação de desorção gasosa em reservatórios de petróleo [124].

Convencionalmente, a medição de difusão de moléculas em óleos ou misturas de hidrocarbonos, requer o emprego de alta pressão ou altas concentrações da molécula de interesse, na fase gasosa [124, 126]. Tendo em vista que a interface líquido-gás é afetada pela pressão da fase gasosa e esta varia à medida que ocorre o transporte molecular através da interface, discrepâncias nos valores medidos para a constante de difusão ocorrem em função da técnica de medida empregada [124].

Em boa parte das técnicas utilizadas para medição de constante de difusão, amostras da fase gasosa são coletadas em diferentes instantes de tempo e analisadas por cromatografia gasosa ou outras ferramentas analíticas [124]. No tocante à medição de coeficiente de difusão em tempo real, esta raramente é realizada. Observação de difusão em tempo real, quando empregada, é geralmente baseada em medição de volume de gás desorvido do óleo como função do tempo, à pressão constante, para inferir o parâmetro. Isso requer altas concentrações, para que se possa medir com precisão as variações de volume da fase gasosa [140].

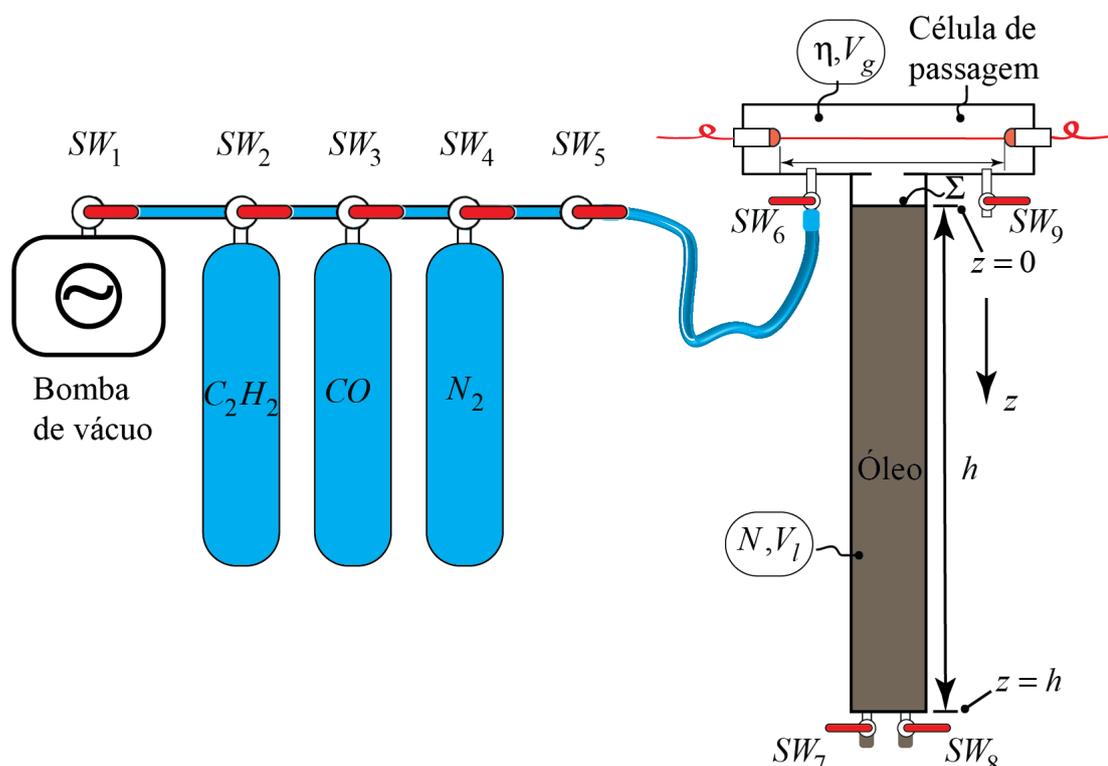
O emprego de WMS para medição de constante de difusão de moléculas de interesse em misturas de hidrocarbonos como em óleo isolante de equipamentos de alta tensão, ou mesmo em outras aplicações, é uma alternativa interessante às técnicas tradicionais. A medição é específica pois permite identificar apenas a molécula de interesse. Além disso, a medida não requer o emprego de altas pressões, ou seja, a pressão parcial do gás é muito pequena e a variação de concentração durante o experimento não produz variação significativa da pressão na fase gasosa. Finalmente, com WMS, a medição é conceitualmente simples, e é possível medir simultaneamente a constante de difusão de várias moléculas dissolvidas em uma mesma amostra, desde que se implemente um sistema multiespectral para monitoração.

Nos experimentos de sorção e dessorção descritos anteriormente neste capítulo, o meio líquido — óleo — foi mantido com distribuição uniforme da densidade de moléculas dissolvidas — acetileno —, de forma a eliminar possíveis efeitos de difusão no processo de troca molecular através da interface líquido/gás. Para medição de difusão, por outro lado, é necessário que o meio líquido, no qual a molécula encontra-se dissolvida, seja mantido em repouso. Além disso, é importante também que se tenha uma coluna do meio líquido com comprimento dimensionado de tal forma que o efeito de difusão da molécula dissolvida através da coluna possa ser detectado. Nas seções seguintes são descritos tanto a técnica de medição, quanto o modelamento do efeito para regressão de parâmetros.

5.2.1 Aparato experimental para medição de constante de difusão por WMS

A Figura 45 mostra o esquema experimental implementado para medição da constante de difusão de moléculas dissolvidas em óleo isolante, por WMS. Em relação ao aparato para medição de sorção e dessorção, da Figura 38, no presente arranjo, não se tem a bomba peristáltica, e no lugar do reservatório de 5 cm de comprimento, tem-se uma coluna longa de aproximadamente 50 cm de comprimento, onde fica armazenado o óleo isolante. Essa coluna é interconectada à célula de passagem da cabeça sensora, conforme indicado na Figura 45, e tem-se a mesma área Σ da interface líquido gás, como na montagem da Figura 38.

Figura 45 – Aparato experimental implementado para medição de difusão de moléculas em óleo isolante por WMS.



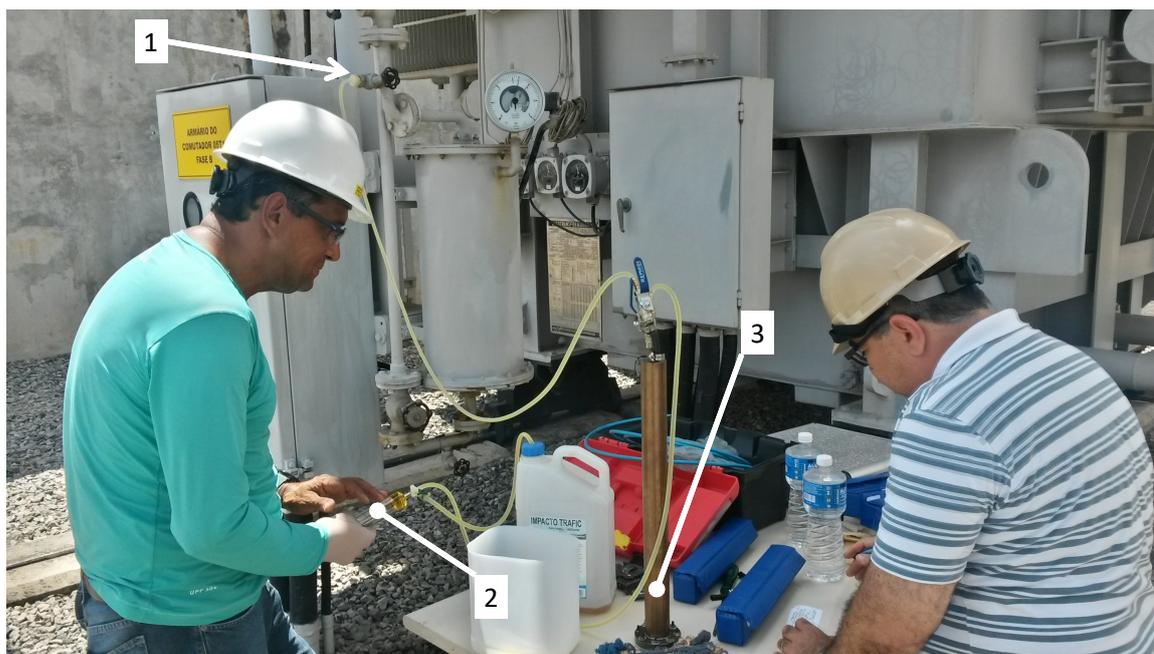
Fonte: Autoria própria.

A amostra de óleo isolante, utilizada neste experimento, foi coletada a partir do comutador de um transformador de alta tensão. Para essa coleta, foi fabricada uma tampa de alumínio para vedar, com emprego de um o-ring, a borda aberta da coluna cilíndrica. Esta foi transportada à subestação da Chesf para coleta da amostra. A Figura 46 mostra como foi realizada a coleta e indicam 1) o ponto de acesso ao transformador, 2) a seringa de coleta e 3) o reservatório de óleo de 50 cm de altura. Para a coleta da amostra, o óleo foi inserido na coluna via os tubos de entrada e saída através de 1). Em primeiro lugar foi coletado uma amostra de óleo diretamente desse acesso para a seringa de coleta de óleo padrão 2). Depois o reservatório do óleo, 3), é interconectado em 1) e uma amostra de óleo também é coletada após preenchimento total. É importante destacar que o reservatório do óleo inicialmente estava com vácuo.

Os parâmetros e configurações experimentais para medição da constante de difusão estão listados na Tabela 11, e as medições foram realizadas de acordo com o seguinte procedimento:

1. A tampa de alumínio foi removida da coluna e esta foi interconectada com a cabeça sensora da Figura 45.
2. A chave SW_6 foi aberta e foi feito vácuo manuseando a SW_1 .
3. A chave SW_1 foi fechada e a cabeça sensora foi preenchida com 1 atm de N_2 ao manusear a SW_4 .
4. As chaves SW_4 e SW_6 foram então fechadas e a fase gasosa ficou apenas em contato com o óleo através da interface de área Σ , ilustrada na Figura 45.

Figura 46 – Fotografia ilustrando o método de extração da amostra de óleo diretamente para a coluna de óleo em que 1) é o ponto de acesso ao transformador, 2) é a seringa de coleta de amostra e 3) é o reservatório de óleo de 50 cm de altura.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 11 – Parâmetros experimentais e de calibração dos experimentos de difusão.

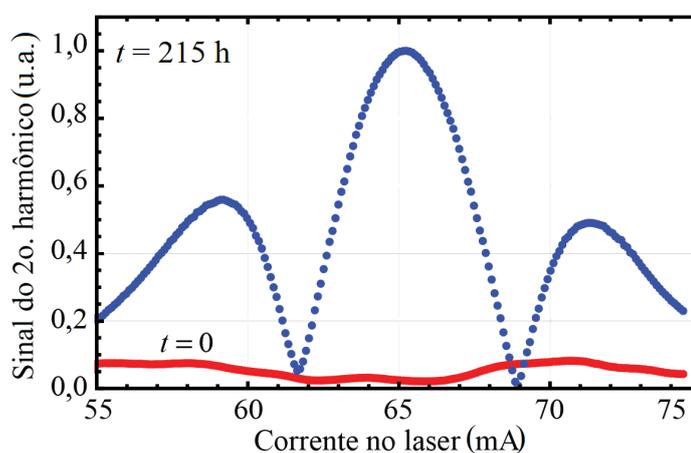
Parâmetro/Definição	Valor/Expressão
Concentração de C ₂ H ₂ na amostra, conforme dados Chesf, ppm	1.089
Concentração na fase gasosa, ppm	η
Sinal do 2º harmônico, mV	$S_{2\omega}$
Componente <i>dc</i> do comprimento de onda, nm	$\bar{\lambda}$
Componente <i>dc</i> da corrente do laser, mA	I
Relação de calibração $\bar{\lambda} \times I$	$\bar{\lambda} = 1531,3165 + 0,004I$
Relação de calibração $\eta \times S_{2\omega}$	$\eta = 9,75S_{2\omega}$
Temperatura média durante o experimento	21°C
Duração do experimento	276 horas
Número de amostras para o valor médio do sinal	201
Tempo de varredura	≈ 14 min

Fonte: Autoria própria.

- O sistema de aquisição de dados foi então programado para gravar o perfil do segundo harmônico da transmitância da célula a cada 15 min após a última amostra coletada de cada varredura.
- Tendo em vista o prognóstico de resposta mais lenta do sistema, em função do longo comprimento da coluna de óleo, o experimento rodou por um período de 276 horas ou aproximadamente 12 dias.
- A temperatura foi medida manualmente, para avaliar os efeitos de variações de temperatura decorrentes dos ciclos do ar condicionado do laboratório.

A dependência, com a corrente injetada, do sinal do segundo harmônico, em unidades arbitrárias, registrado em $t = 0$ e em $t = 215$ h é mostrado na Figura 47. Como é possível observar, no início do experimento, em $t = 0$, não há pico de segundo harmônico detectado. Por outro lado, para $t = 215$ h, o perfil característico do segundo harmônico é claramente

Figura 47 – Perfis do segundo harmônico associado à absorção de acetileno em $t = 0$ e $t = 215$ horas.



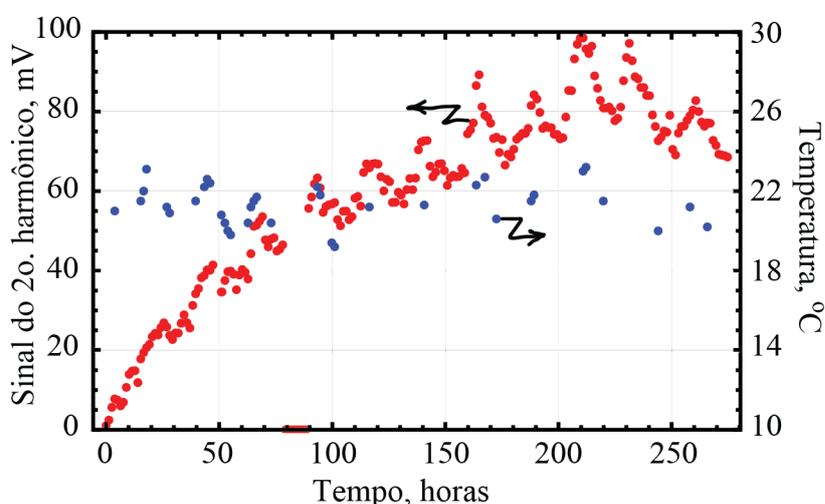
Fonte: Autoria própria.

identificado, e o valor de pico corresponde a uma concentração em fase gasosa de 975 ppm. A evolução temporal completa do perfil do segundo harmônico no decorrer das 276 horas de experimento pode ser examinada no vídeo da ref. [141].

A dependência temporal do valor de pico do perfil do segundo harmônico em conjunto com os valores medidos da temperatura do laboratório, em diferentes instantes de tempo é exibida na Figura 48. A curva contínua é apenas uma *spline* mostrando a tendência dos dados de temperatura, aí incluída para melhor clareza. Como pode ser observado na Figura 48, o valor de pico do segundo harmônico aumenta gradativamente, mas não o suficiente para atingir o regime permanente. Isso porquê, o traço aproximadamente exponencial da evolução temporal do 2º harmônico é ainda crescente no período de tempo de observação.

Além disso, a Figura 48, mostra que o traço do segundo harmônico exibe oscilações, como em medições anteriores. Essas oscilações, como comentado anteriormente, estariam associadas às variações de temperatura no laboratório provenientes dos ciclos de temperatura do sistema de refrigeração. Isso é comprovado com base no perfil da temperatura como função do tempo, mostrado na Figura 48. Como pode visto, as excursões de temperatura são diretamente correlacionadas às oscilações do valor de pico do segundo harmônico. É importante observar que a linha contínua indica em alguns casos vales ou picos fictícios, não associados a valores medidos, e que são apenas artefatos do processo de geração da *spline*. A temperatura durante o período de aproximadamente 12 dias, variou entre 19 e 23°C, correspondendo a um valor médio de 21°C. É importante observar que no gráfico da Figura 48, o valor máximo observado da concentração de acetileno na fase gasosa, com base na relação de calibração da Tabela 11, é de aproximadamente 975 ppm. Tendo em vista a concentração de acetileno na amostra de óleo, calibrada pela Chesf, de 1.089 ppm, conforme indicado na Tabela 11, isso indicaria uma

Figura 48 – Dependência temporal do valor de pico do segundo harmônico e da temperatura do laboratório para amostra de óleo com moléculas dissolvidas de acetileno.



Fonte: Autoria própria.

solubilidade muito pequena, em desacordo com os valores medidos no LSI e reportados na literatura. Essa diferença é discutida nas seções seguintes, em que se faz o modelamento e a regressão de parâmetros para os experimentos de difusão.

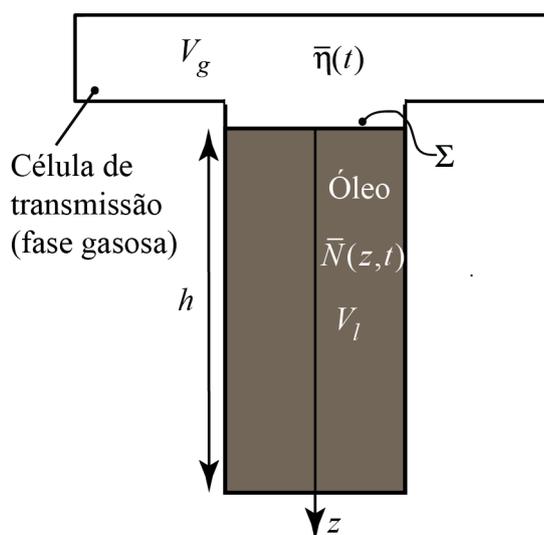
5.2.2 Modelamento do problema de difusão para a cabeça sensora

Para modelar o transporte através da interface óleo/gás, levando em conta o efeito de difusão, seja a construção geométrica da Figura 49, representativa do bloco composto pela coluna e cabeça sensora da Figura 45. Assume-se que o problema possa ser governado por um processo de difusão unidimensional no compartimento de óleo. Essa hipótese é justificável, tendo em vista que a dimensão longitudinal da coluna é muito maior do que a máxima dimensão da seção transversal. Um parâmetro de importância a ser considerado na análise é o tempo de difusão [120, 142]

$$t_D \equiv \frac{l^2}{D}, \quad (84)$$

que dá uma ideia do tempo típico em que uma distribuição de concentração de moléculas ou componentes, inicialmente não uniforme, atinge a distribuição aproximadamente uniforme em uma coluna de comprimento l . Para acetileno em meio gasoso, $D \approx 0,168 \text{ cm}^2/\text{s}$ [143], o que fornece um tempo de difusão $t_D \approx 15$ min para um comprimento $2l = 25,4$ cm, como é o caso da célula de passagem da cabeça sensora. Esse tempo é muito menor do que o tempo de difusão esperado no óleo [124], ou medido neste trabalho. Com base nisso, na análise a seguir, os efeitos de difusão na fase gasosa são desprezados.

Figura 49 – Construção geométrica para modelagem do problema de difusão da interface óleo gás do aparato da Figura 45.



Fonte: Autoria própria.

5.2.2.1 Obtenção do sistema de equações diferenciais

Assume-se, como nos modelamentos discutidos anteriormente, que a densidade inicial de moléculas específicas (no caso presente, acetileno) na fase líquida seja N_0 e que as densidades fracionais de moléculas nas fases gasosa e líquida sejam, respectivamente, $\bar{\eta}$ e $\bar{N}(z, t)$. A coluna de óleo tem profundidade h . A interface líquido/gás de área Σ está localizada em $z = 0$, e o fundo da coluna, em $z = h$. Como antes, os volumes das fases gasosa e líquida são V_g e V_l , respectivamente e as constantes de taxa de desorção e sorção, por unidade de área são, respectivamente, k e q . As constantes absolutas correspondentes, conforme definido nas Equações (14) e (15) são, respectivamente, $k' = \Sigma k$ e $q' = \Sigma q$.

No meio líquido, a concentração obedece a equação da difusão [120, 142], que para o presente problema, fica na forma

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2}. \quad (85)$$

Na interface líquido/gás, a equação de taxa relaciona as concentrações em $z = 0$, conforme a Equação (13), que adaptada ao presente problema, fica na forma

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = k' \bar{N}(0, t) - q' \bar{\eta}. \quad (86)$$

A conservação de massa implica que o fluxo de moléculas em $z = 0$, no sentido $-z$ — para o interior da célula de passagem —, devido à difusão, deve corresponder à taxa de variação da concentração de moléculas nessa célula, ou seja,

$$- \left(-\Sigma D \frac{\partial \bar{N}}{\partial z} \right) = V_g \frac{d\bar{\eta}}{dt}. \quad (87)$$

Observe que o sinal negativo fora dos colchetes no primeiro membro dessa expressão implica um fluxo de moléculas na direção $-z$. Inserindo a Expressão (86) na Expressão (87), fornece

$$D \frac{\partial \bar{N}}{\partial z} \Big|_{z=0} = [k' \bar{N}(0, t) - q' \bar{\eta}] V_g, \quad (88)$$

ou equivalentemente, com base nas relações (14) e (15), a Equação (88) fica na forma

$$D \frac{\partial \bar{N}}{\partial z} \Big|_{z=0} = [k \bar{N}(0, t) - q \bar{\eta}] V_g. \quad (89)$$

Usando a relação (24), para o coeficiente de partição, a Equação (89) pode ainda ser posta na forma

$$D \frac{\partial \bar{N}}{\partial z} \Big|_{z=0} = k [\bar{N}(0, t) - K \bar{\eta}] V_g. \quad (90)$$

Uma segunda condição de contorno deve ser especificada em $z = h$. Como há fluxo líquido nulo de moléculas em $z = h$, a condição de contorno é simplesmente

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial z} \Big|_{z=h} = 0. \quad (91)$$

Conforme já discutido anteriormente, no regime permanente, as concentrações fracionais assumem os valores de equilíbrio, governados pelo coeficiente de partição. Ou seja, no regime permanente, as concentrações fracionais são relacionadas por (23) e na fase gasosa, tem-se a relação (25), i.e., $\bar{\eta}_s = 1/(K + v_{gl})$ e $\bar{N}_s = K/(K + v_{gl})$, com v_{gl} dada por (31), i.e., $v_{gl} = V_g/V_l$.

5.2.2.2 Solução do sistema de equações por diferenças finitas

O sistema de equações diferenciais acopladas desenvolvido na seção anterior, sujeito às condições de contorno dadas por (90) e (91) pode ser resolvido numericamente por diferenças finitas. Para isso, a coordenada temporal é discretizada de acordo com

$$t = (j - 1) \delta t, \quad (92)$$

com $j = 1, 2, 3, \dots$. Semelhantemente, a coordenada z é subdividida em I intervalos, i.e.,

$$z = (i - 1) \delta z = (i - 1) h/I, \quad (93)$$

com $i = 1, 2, 3, \dots, I + 1$. A equação de taxa (86), fica discretizada na forma

$$\bar{\eta}_{j+1} = \eta_j + \delta t k' (\bar{N}_{1,j} - K \eta_j). \quad (94)$$

Para a equação da difusão, as formas discretizadas das derivadas parciais podem ser postas nas formas

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial t} \rightarrow \frac{1}{\delta t} (\bar{N}_{i,j+1} - \bar{N}_{i,j}), \quad (95)$$

e

$$\frac{\partial^2 \bar{N}}{\partial z^2} \rightarrow \frac{1}{\delta z^2} (\bar{N}_{i+1,j} - 2\bar{N}_{i,j} + \bar{N}_{i-1,j}). \quad (96)$$

Inserindo (95) e (96) em (85), fornece, após algumas manipulações,

$$\bar{N}_{i,j+1} = \left(1 - \frac{2D\delta t}{\delta z^2}\right) \bar{N}_{i,j} + \frac{D\delta t}{\delta z^2} (\bar{N}_{i+1,j} + \bar{N}_{i-1,j}). \quad (97)$$

A Equação (97) é a versão discreta da equação de difusão. O procedimento converge na condição em que o coeficiente do primeiro termo seja positivo, ou seja,

$$\delta t < \frac{\delta z^2}{2D}. \quad (98)$$

Assim, pode-se adotar como critério a relação

$$\delta t = \alpha \frac{\delta z^2}{2D}, \quad (99)$$

com $\alpha < 1$. Por exemplo, para $\alpha = 1/2$, e usando uma constante de difusão típica $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [124], tem-se $\delta t = 6250$ s. Observa-se que a escolha do número de subdivisões espaciais influencia diretamente o tempo de computação para a solução do conjunto de equações discretizadas. quanto maior o número de subdivisões, maior o tempo de computação. Neste trabalho adota-se $I = 100$, e com essa escolha, resultados consistentes foram obtidos.

5.2.2.3 Algoritmo de diferenças finitas

Para solução do sistema de equações discretizadas, define-se uma matriz coluna, de $(I + 1)$ elementos, representando os valores das concentrações fracionais ao longo da coluna, na j -ésima iteração, i.e.,

$$\tilde{N}_j = \left(\bar{N}_{1,j} \quad \bar{N}_{2,j} \quad \dots \quad \bar{N}_{I,j} \quad \bar{N}_{I+1,j} \right)^T. \quad (100)$$

Define-se uma sub-matriz dessa matriz, contendo $I - 1$ elementos, que correspondem aos valores das concentrações fracionais nas posições $i = 2$ a $i = I$ (fundo da coluna), i.e.,

$$\tilde{W}_j = \left(\bar{N}_{2,j} \quad \bar{N}_{3,j} \quad \dots \quad \bar{N}_{I-1,j} \quad \bar{N}_{I,j} \right)^T. \quad (101)$$

Com base na relação (99), a relação (97) pode ser posta na forma

$$\bar{N}_{i,j+1} = (1 - \alpha) \bar{N}_{i,j} + \frac{\alpha}{2} \left(\bar{N}_{i+1,j} + \bar{N}_{i-1,j} \right). \quad (102)$$

Esta última expressão é uma equação de iteração aplicável para $i = 2, 3, \dots, I$. Usando as Definições (100) e (101), a Equação (102) pode ser posta na forma matricial iterativa

$$\tilde{W}_{j+1} = \tilde{H} \tilde{W}_j \quad (103)$$

com a matriz $(I - 1) \times (I + 1)$, dada por

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \alpha/2 & (1 - \alpha) & \alpha/2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha/2 & (1 - \alpha) & \alpha/2 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha/2 & (1 - \alpha) & \alpha/2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha/2 & (1 - \alpha) & \alpha/2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \dots \\ \dots & \alpha/2 & (1 - \alpha) & \alpha/2 \end{pmatrix}. \quad (104)$$

Ou seja, com a relação matricial dada por (103), os valores de concentração fracionais internos à coluna são atualizados iterativamente, a menos dos elementos extremos \bar{N}_1 e \bar{N}_{I+1} . Estes dois são atualizados com base nas condições de contorno (90) e (91). Da Equação (90) pode-se escrever

$$\bar{N}_{1,j} = \frac{1}{\left(1 + \frac{V_g k \delta z}{D}\right)} \left(\bar{N}_{2,j} + \frac{V_g k K \delta z}{D} \bar{\eta}_j \right), \quad (105)$$

e da condição de contorno (91), tem-se

$$\bar{N}_{I+1,j} = \bar{N}_{I,j}. \quad (106)$$

Assim, na j -ésima iteração, os elementos $i = 2$ a $i = I$ do vetor \bar{N} são atualizados de acordo com a Equação matricial (103), ao passo que os elementos $i = 1$ e $i = I + 1$ são calculados com emprego das Equações (105) e (106). A concentração na fase gasosa é calculada iterativamente com emprego de (94). A Tabela 12 resume o pseudocódigo para o cálculo das funções $\bar{\eta}(t)$ e $\bar{N}(z, t)$.

5.2.3 Obtenção do coeficiente de difusão

O procedimento resumido na Tabela 12 foi implementado com emprego do software *Mathematica*. Para se proceder com a análise tem de se levar em conta uma observação importante já apontada na Seção 5.2.1. O nível de acetileno medido na fase gasosa, comparável ao valor na amostra de óleo, conforme informado pela Chesf, e listado na Tabela 11, indicaria um coeficiente de partição muito pequeno, em dissonância com valores reportados na literatura e medidos nos nossos experimentos de solubilidade em tempo real. É importante observar que o valor informado pela Chesf, é inferido a partir de uma medição em fase gasosa, com emprego do coeficiente de partição praticado pela empresa, em função de normas, que aparentemente, permanecem sendo usadas, independentemente dos tipos de óleo testados na empresa. Tendo em vista os altos níveis observados na fase gasosa do experimento de difusão, e tendo em vista que nossos experimentos de solubilidade permitiram inferir o valor do coeficiente de partição ($K = 3, 35$, conforme a Tabela 10), na presente análise, optou-se por empregar os valores obtidos tanto para K quanto para k , listados na Tabela 10.

Tabela 12 – Pseudocódigo para o cálculo das concentrações por diferenças finitas

Passo	Expressão
Inicializa variáveis	$\bar{\eta} = 0$ $I = 100$
	Define J_{max} tal que $t_{max} \approx t_D$
	$\tilde{N}_1 = \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{V_g k \delta z}{D}\right)} \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad \dots \quad 1 \quad 1 \right)^T$
	$\tilde{W}_1 = \left(1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad 1 \quad \dots \quad 1 \quad 1 \right)^T$
While $j < J_{max}$	Usa Equação (103) Usa Equação (105) Usa Equação (106)
Atualiza \tilde{N}	$\tilde{N}_{j+1} = \left(\bar{N}_{1,j+1} \quad \tilde{W}_{j+1} \quad \bar{W}_{I,j+1} \right)^T$
Atualiza $\bar{\eta}$	Usa (94)

Fonte: Autoria própria.

Com base nessas considerações, foi feito um procedimento de regressão não-linear, em que o fator de escala do segundo harmônico e o coeficiente de difusão foram ajustados, de forma que o valor previsto de regime permanente para a concentração fracional fosse aquele dado pela Equação (25) e a evolução temporal do sinal correspondesse àquela prevista pelo procedimento computacional. Os parâmetros utilizados nos cálculos (alguns já listados na Tabela 10) e o valor obtido para o coeficiente de difusão estão listados na Tabela 13.

A Figura 50 mostra a previsão do modelo teórico para a evolução temporal da concentração fracional de acetileno na fase gasosa, para os parâmetros listados na Tabela 13. Como pode ser visto, a curva de ajuste prevê muito bem a evolução temporal da concentração fracional. É importante observar que o coeficiente de difusão medido no experimento corresponde a um tempo de difusão, para a coluna de 48,8 cm de aproximadamente 31.250 h, ou seja, quase 3 anos e meio. O valor obtido para o coeficiente de difusão, listado na Tabela 13, em unidades SI, é $D = 2,22 \times 10^{-9} m^2/s$. Wang *et. al* [126], por exemplo, mediram coeficientes de difusão para a molécula de metano em óleo pesado com valores entre 6 e $10 \times 10^{-9} m^2/s$. Wang *et. al* [140], por outro lado, mediram coeficientes de difusão para a molécula de CO_2 em óleos com valores entre 1 e $4 \times 10^{-9} m^2/s$. Tendo em vista que o acetileno tem peso molecular intermediário entre essas duas moléculas, o valor obtido no presente trabalho é representativo do que seria esperado. Uma outra confirmação que o nosso valor medido é bem representativo do valor real da constante de difusão é o trabalho de Ye *et. al* [144], que fez simulações com computação de alto desempenho para calcular o coeficiente de difusão de várias moléculas de interesse para DGA, dissolvidas em esters e óleos minerais. Para acetileno os valores simulados em 21°C foram $D = 1,9 \times 10^{-9} m^2/s$ e $D = 4,5 \times 10^{-9} m^2/s$, para éster orgânico e óleo mineral, respectivamente. Um claro indicativo de que nossas medidas estão condizentes com o valor esperado para o coeficiente de difusão.

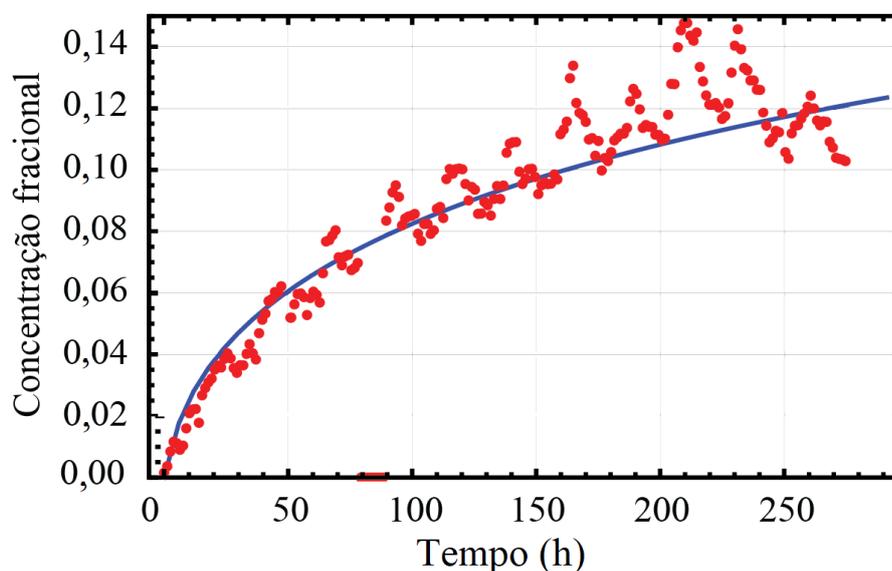
A Figura 51 mostra a distribuição espacial de concentração na fase líquida, que seria esperada, após decorridas 280 h (o tempo aproximado do experimento), do início do experimento.

Tabela 13 – Coeficiente de difusão de acetileno em óleo isolante e parâmetros utilizados no procedimento de regressão.

Parâmetro/Definição	Valor/Expressão
Volume da fase líquida V_l, cm^3	652,6
Volume da fase gasosa V_g, cm^3	372
Volume fracional v_{gl}, cm^2	0,57
Área da interface líquido/gás Σ, cm^2	13,38
Altura da coluna de óleo h, cm	48,8
Constante de partição K	3,35
Constante de dessorção por unidade de área $k, (h \times cm^2)^{-1}$ & $8,7 \times 10^{-3}$	
Constante de difusão $D, cm^2/h$	0,08

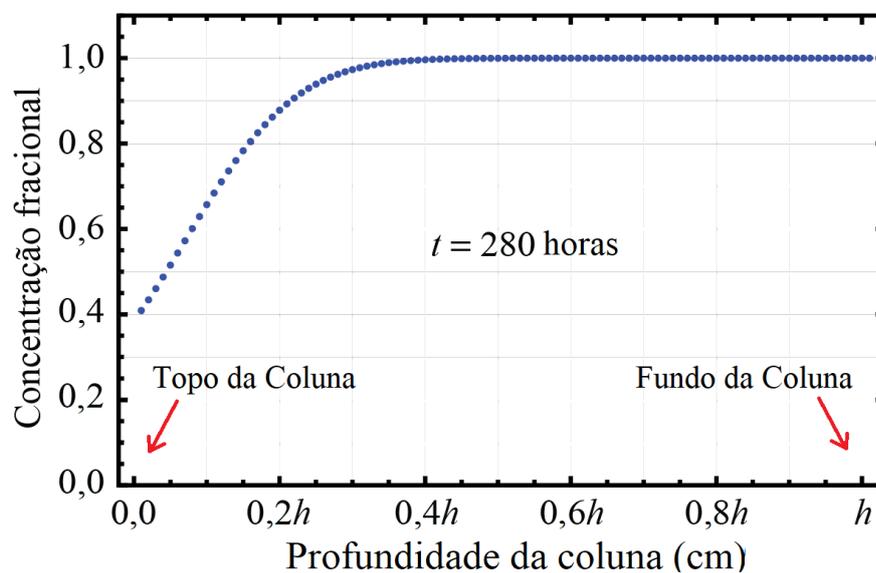
Fonte: Autoria própria.

Figura 50 – Evolução temporal da concentração fracional e previsão teórica, para os parâmetros da Tabela 13.



Fonte: Autoria própria.

Figura 51 – Distribuição espacial da concentração de acetileno na fase líquida, prevista após 280 horas do início do experimento.



Fonte: Autoria própria.

Como pode ser observado, a distribuição ainda é não uniforme, indicando que o processo de difusão de moléculas está em curso. Na ref. [141], mostra-se a evolução temporal da distribuição espacial de acetileno na fase líquida, simulada por um período de 18 meses, tempo esse em que a distribuição começaria a adquirir um perfil praticamente uniforme.

Em concluindo essa seção, observa-se que a técnica de WMS, conforme proposta nesta tese, é uma excelente ferramenta para medição da constante de difusão de moléculas em fase líquida, com potenciais aplicações não apenas em DGA para o setor elétrico, mas em outros setores, como o de alimentos e o de petróleo e gás. Uma limitação que se observou no caso do aparato experimental desenvolvido neste trabalho foi o longo tempo de realização do experimento. Apesar de o tempo de difusão ser da ordem de anos para a mistura analisada, na janela temporal de observação experimental, a análise permitiu inferir o valor do coeficiente de difusão, condizente com valores reportados em outros trabalhos. O tempo de observação experimental pode ser diminuído reduzindo o comprimento da coluna de fase líquida. Uma outra alternativa interessante de medição é na implementação da técnica no modo inverso, ou seja, em que uma concentração inicial é estabelecida na fase gasosa e se observa a evolução temporal da concentração fracional nessa fase. Melhorias no aparato são necessárias, pois, como notado antes, pode haver um pequeno grau de vazamento no sistema. Além disso, um sistema com maior imunidade a vazamentos e com controle preciso de temperatura e pressão no curso da medição, teria capacidade de fornecer resultados bem precisos quanto aos parâmetros medidos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta Tese contribuiu em modelar e caracterizar os processos de transporte e difusão molecular, avaliando tanto o tempo de resposta do sistema de detecção, quanto a caracterização da relação entre concentrações moleculares nas fases líquida e gasosa. A partir das estratégias descritas nesta Tese, contribuições se relacionam ao aprimoramento do sistema existente, análise do sistema de separação de fase e, por fim, caracterização do transporte molecular através de membranas.

6.1 CONCLUSÕES

No Capítulo 2, foi feita uma análise da literatura sobre o comportamento do isolamento interno de transformador de alta tensão e as formas avaliar a degradação. Alguns equipamentos comerciais que avaliam a degradação e empregam algum tipo de técnica óptica na detecção foram apresentados. Foi possível perceber que em primeiro lugar a técnica mais empregada é a cromatografia gasosa que é realizada em laboratório específico de análise físico-química necessitando de coleta do óleo. Em segundo lugar, os dispositivos comerciais empregam técnicas mistas (uma técnica óptica mais uma técnica extra como acústica, química, etc) e que é necessário um sistema inteiro por transformador para fazer detecção e aquisição dos dados. Isso pode ser bem prejudicial já que esse tipo de dispositivo é eletrônico e pode sofrer interferência eletromagnética do próprio transformador. Em terceiro lugar, esses equipamentos são altamente especializados, i.e., tem o propósito específico de medir concentrações gasosas provenientes de gases dissolvidos em óleo de transformadores de alta tensão. A partir dessas três características, um sistema de detecção óptico foi construído para realizar esse monitoramento. A proposta consiste em um módulo eletrônico que ficará isolado dos transformadores, um módulo óptico integrado por fibras ópticas e o módulo de separação de fases. Dois pontos importantes estão relacionados na escolha dessa proposta, monitorar mais de um transformador e que esse monitoramento seja em tempo real.

Ao analisar os critérios padrão para avaliar gases dissolvidos em óleo isolante de transformadores, ainda no Capítulo 2, alguns métodos específicos foram apresentados. O método de gás chave se destaca por possibilitar empregar técnicas de absorção óptica utilizando um laser com uma meia largura de linha muito menor que a largura de linha do gás chave, neste caso 1.000 vezes menor. Como mostrado ainda no Capítulo 2, os motivos para empregar a fonte com menor largura de linha com a WMS e a PSD relacionam-se em possibilidades de uma maior estabilidade aos agentes externos e redução do ruído na janela de detecção.

Como discutido, essa Tese focou no processo redução do ruído óptico e na caracterização do sistema de separação líquido-gás. Então, no Capítulo 3, além da descrição dos dispositivos que

compõem o sistema e da validação de componentes a partir de teses – que foi determinante para garantir a vedação da célula espectrométrica para cada experimento quanto para compatibilidade do filtro composto com o óleo isolante aqui utilizado –, a análise do sinal óptico através das conexões do sistema permitiu observar e avaliar impactos nas medidas. Grande parte das conexões eram realizadas por conectores do tipo FC-PC e foram substituídas por fusão entre as fibras ópticas. Essa mudança foi fundamental na redução do ruído óptico e já havia sido descrita em [111].

No trabalho desenvolvido nesta Tese, porém, houve uma necessidade de inserir um MUX para permitir a inserção de novos lasers no sistema. Mesmo com emendas, ainda existia um ruído óptico presente que interferia nas medidas dos segundos harmônicos. Foi verificada a existência de MH que exigiu inserir um isolador óptico entre a saída de cada laser e cada porta de entrada do MUX. Foi observado uma redução substancial do ruído óptico, que permitiu diminuir o limite de detecção do CO e C₂H₂. Foi possível detectar uma constante de atenuação de $\alpha \approx 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ com uma célula espectrométrica de passagem única de 25,4 cm comprimento. Então, além de um maior cuidado para realizar emendas por fusão, é preciso observar o efeito do sinal que é refletido por essas fusões e evitá-los.

A dinâmica molecular na célula espectrométrica foi descrita no Capítulo 4 a partir da proposição de modelos que envolvem equações de taxa entre fases líquida e gasosa com um ou dois elementos filtrantes. Isso implicou na elaboração de dois modelos: um com uma interface e outro com duas interfaces. Para obter a quantidade gasosa dissolvida em óleo a partir da medição do gás na fase gasosa foi empregada uma análise fenomenológica com a cinética das concentrações governada por equações de taxa. Duas considerações foram importantes para os modelos e é pertinente destacar aqui: 1. a densidade do gás dissolvido é uniforme no óleo e; 2. foram desprezados os efeitos de difusão na fase gasosa.

O modelo com uma interface demonstrou a solução da resposta temporal, $\bar{\eta}(t)$, e em regime permanente, $\bar{\eta}_s$. A partir desses resultados foi possível encontrar uma relação entre as constantes de sorção e dessorção e o coeficiente de partição tal que $q'/k' = K = \bar{N}_s/\bar{\eta}_s$. Além disso, esses resultados teóricos mostraram que tempo de resposta é inversamente proporcional às constantes q' e k' , que podem possuir valores diferentes e são diretamente proporcionais à uma área Σ , e do volume v_{gl} . Esse resultado não é citado na literatura especializada como, por exemplo, nas normas ASTMs estadunidenses ref. [55, 56] ou NBRs brasileiras ref. [77, 78], que relacionam apenas K de forma exclusivamente empírica.

Ao comparar modelo de uma interface com o experimento da ref. [20] sem o filtro, a diferença entre o $\bar{\eta}_s$ medido e do modelo foi $\approx \pm 7, 15\%$. Enquanto que, a comparação com o experimento empregando filtro foi de $\approx \pm 12, 5\%$. Apesar do resultado em regime permanente, o modelo não se mostrou uma boa estimativa da evolução temporal de $\bar{\eta}(t)$ do experimento. A inclusão do filtro acaba por criar uma interface gás-gás que influencia $\bar{\eta}(t)$ e é perceptível nas primeiras horas do experimento. Essa conclusão levou ao modelamento empregando duas

interfaces cuja solução consistiu resolver um sistema de duas equações acopladas. Para o modelo de duas interfaces foi possível constatar a influência da constante de taxa para o elemento filtrante em $\bar{\eta}(t)$. Ademais a diferença entre $\bar{\eta}_s$ experimental e do modelo com duas interfaces foi de $\approx \pm 4\%$. No trabalho da ref. [139] generaliza o problema para M interfaces e permite compor uma base teórica importante em sistemas com M membranas e/ou interfaces a fim de caracterizar ou medir coeficiente de partição e tempo de resposta em tempo real.

Para observar medidas em tempo real, experimentos de detecção gasosa em tempo real utilizando WMS foram realizados no Capítulo 5 para acompanhar solubilidade e medir difusão molecular. Dois experimentos foram realizados para acompanhar a solubilidade durante 24h, um de sorção e outro de dessorção. Ambos empregando C_2H_2 em óleo isolante de transformador. Durante a etapa de sorção foi encontrado $\bar{\eta}_s = 0,45$ enquanto que para etapa de dessorção $\bar{\eta}_s = 0,245$. O modelo teórico empregado para duas interfaces líquido-gás, com áreas distintas, e dadas pelas Equações (77) e (78), previu de forma ótima o experimento. O resultado teórico associado ao experimental estimaram o valor do coeficiente de partição em $K = 3,35$, ≈ 2 vezes maior da estimativa dada pela Equação (60).

Para medir difusão de C_2H_2 além de um experimento para detectar $\bar{\eta}(t)$ a partir de amostra real de óleo isolante retirada de um transformador de alta tensão, um modelo teórico demonstrou a relação entre $\bar{\eta}$ e o coeficiente de difusão D . A partir do modelo teórico foi possível determinar que o experimento, que durou 280 h, necessitaria de 31.250 h para atingir o regime permanente. Ainda sim, o coeficiente de difusão medido de $\approx 2,22 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ foi de acordo com resultados de experimentos e simulações computacionais que estimaram difusão de moléculas utilizadas em DGA em óleo mineral na literatura.

Dessa maneira, o sensor experimental foi capaz monitorar a quantidade de gás que estava presente em um reservatório gasoso em tempo real. Os modelos desenvolvidos nesta Tese compuseram um aspecto importante para compor medidas e determinar os parâmetros de solubilidade e difusão. As metodologias empregadas aqui são inovadoras por permitirem medir parâmetros em tempo real em diferentes áreas de monitoramento gasoso, não se limitando em gases dissolvidos em transformadores de alta tensão.

6.2 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, também relacionados aos processos de transporte, se propõe implementar mais um acesso ao reservatório de vidro e utilizar uma quantidade maior de óleo para que a fase líquida seja mais volumosa do que a fase gasosa. Mais um acesso possibilita manusear de modo mais simples a fase gasosa e criar experimentos com, por exemplo, duas interfaces líquido-gás com as fases gasosas preenchidas com gases diferentes. Esse estudo é importante pois permite compreender a influência de um gás na solubilidade de outro em interfaces distintas. Uma maior quantidade de óleo permite estudar o regime em que o volume do óleo é muito maior que o volume do gás, como em transformadores de alta tensão.

É importante notar que alguns aspectos precisam ser melhorados no sistema de medição de transporte e difusão molecular por WMS. O controle da vazão através do *manifold* e bomba de vácuo indicam uma perda de precisão para retirada e inserção de gases. Como ficou claro a existência de oscilações no valor medido para a concentração funcional é necessário desenvolver um sistema que monitore e correlacione temperaturas do óleo, da fase gasosa e do ambiente externo. Empregar um sistema mais hermético com poucas interconexões, de forma a garantir um maior tempo de estabilidade e sem troca gasosa entre o sistema e o ambiente externo, possibilita elaborar experimentos mais longos (durando alguns meses).

Além do estudo com óleos isolantes derivados de petróleo, para trabalhos futuros, é importante a análise do comportamento (degradação, solubilidade e difusão) de óleos isolantes vegetais. O estudo de degradação térmica do óleo novo, por exemplo, pode ser realizado por meio de uma bobina de tesla com seu centelhador em contato com o óleo. Esse procedimento possibilita acelerar o envelhecimento do óleo e acompanhar, em tempo real, os efeitos através da detecção dos gases. Pelo uso mais frequente de óleos isolantes vegetais acontecerem recentemente em transformadores de alta tensão, poucos estudos estão em desenvolvimento nessa área. Por fim, cria-se a possibilidade de desenvolver aplicações em outros setores, como na indústria alimentícia em que medir C_2H_4 e CO_2 é de grande importância no monitoramento de amadurecimento de fruta, com todo monitoramento podendo ser acompanhado em tempo real.

Uma síntese de propostas para trabalhos futuros:

- Implantação um sistema para medição de solubilidade e difusão com precisão.
- Controle de pressão, controle de temperatura e maior hermeticidade.
- Empregar células espectrométricas de múltiplas passagens para possibilitar detectar frações de ppm de densidade de moléculas.
- Para medição de difusão empregar formas de aumentar a rapidez da medida como por exemplo reduzir o tamanho da coluna.
- Realizar experimentos em que sejam simuladas as degradações do óleo com medidas em tempo real por WMS em um sistema mais preciso.
- Explorar possíveis aplicações em outras áreas (como por exemplo na indústria alimentícia e na agricultura).

6.3 ARTIGOS PUBLICADOS

6.3.1 Sobre otimização do sistema de detecção de gases

Artigos completos em anais de eventos:

- R. A. de Lima, V. H. Soares, e E. Fontana, “Otimização na detecção harmônica de monóxido de carbono para aplicações no setor elétrico.” *MOMAG – Simpósio Brasileiro de Micro-ondas e Optoeletrônica* 2016, pp. 1–5, 2016.
- R. A. de Lima, V. H. Soares, e E. Fontana, “Análise de Interferência Óptica em Experimentos de Detecção Harmônica de Monóxido de Carbono.” *MOMAG – Simpósio Brasileiro de Micro-ondas e Optoeletrônica* 2018, pp. 1–5, 2018.

Artigo em periódico:

- R. A. de Lima, V. H. Soares, J. F Martins-Filho e E. Fontana, “Tailoring a spectral line detection system for applications in dissolved gas analysis.” *Sensors and Actuators A: Physical* 293 (2019): 178-188.

6.3.2 Sobre transporte molecular através de membranas

Artigos em periódicos:

- E. Fontana e V. H. Soares, “Transport of Acetylene Through a Liquid-Gas Interface Measured by Wavelength Modulation Spectroscopy. *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications.*” *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, v. 14, p. SI-1-SI-14, 2015.
- E. Fontana, V. H. Soares, L. Urtiga e J. F. Martins-Filho, Fontana, Eduardo, et al. “Modeling Partition Dynamics Through Multiple Interfaces and Characterization by Wavelength Modulation Spectroscopy.” *Sensors and Actuators A: Physical* 316 (2020): 112339.

6.3.3 Sobre uso da WMS para detecção de difusão

Artigos em anais de eventos:

- V. H. Soares e E. Fontana, “Caracterização de Efeitos de Difusão no Transporte de Acetileno Através de Interface Óleo-Gás por Detecção Harmônica do Espectro Molecular.” *MOMAG 2016 – Simpósio Brasileiro de Micro-ondas e Optoeletrônica*, 2016, Porto Alegre. Anais do MOMAG 2016. São Paulo: Sociedade Brasileira de Micro-ondas e Optoeletrônica, 2016. v. 1. p. 1-6.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Milasch, *Manutenção de transformadores em líquido isolante*. Editora Blucher, 1984. Citado 11 vezes nas páginas 17, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 39.
- [2] W. Hillary, K. Jayarathna, L. Ranasinghe, S. Samarakoon, N. Rathnayake, J. Lucas, and R. Samarasinghe, “A tool for estimating remaining life time of a power transformer,” in *Engineering Research Conference (MERCOn), 2017 Moratuwa*, pp. 373–378, IEEE, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.
- [3] D. Martin, Y. Cui, T. Saha, N. Lelekakis, and J. Wijaya, “Life estimation techniques for transformer insulation,” in *Power Engineering Conference (AUPEC), 2013 Australasian Universities*, pp. 1–6, IEEE, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 17, 26 e 27.
- [4] R. Sanghi, “Chemistry behind the life of a transformer,” *Resonance*, vol. 8, no. 6, pp. 17–23, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.
- [5] L. Lima, *Transformadores reatores reguladores ferramentas para uma manutenção baseada em confiabilidade*. Editora Bagaco, 2005. Citado 10 vezes nas páginas 17, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 e 39.
- [6] J. S. N’cho, I. Fofana, Y. Hadjadj, and A. Beroual, “Review of physicochemical-based diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers,” *Energies*, vol. 9, no. 5, p. 367, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 33.
- [7] J. Scheirs, G. Camino, M. Avidano, and W. Tumiatti, “Origin of furanic compounds in thermal degradation of cellulosic insulating paper,” *Journal of applied polymer science*, vol. 69, no. 13, pp. 2541–2547, 1998. Citado na página 27.
- [8] A. Nedospasov, E. Isakaev, A. Tyufyaev, and M. Gadzhiev, “Influence of solitary gas bubbles on the electrical breakdown of transformer oil,” *Technical Physics*, vol. 60, no. 7, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 27.
- [9] I. Fofana, A. Bouaicha, M. Farzaneh, J. Sabau, D. Bussièrès, and E. Robertson, “Decay products in the liquid insulation of power transformers,” *IET Electric Power Applications*, vol. 4, no. 3, pp. 177–184, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 27.
- [10] T. K. Saha and P. Purkait, *Transformer Ageing: Monitoring and Estimation Techniques*. John Wiley & Sons, 2017. Citado 7 vezes nas páginas 17, 21, 22, 23, 24, 26 e 27.
- [11] N. A. Bakar, A. Abu-Siada, and S. Islam, “A review of dissolved gas analysis measurement and interpretation techniques,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 30, no. 3, pp. 39–49, 2014. Citado na página 17.

- [12] M. Dong, C. Zheng, S. Miao, Y. Zhang, Q. Du, Y. Wang, and F. K. Tittel, "Development and measurements of a mid-infrared multi-gas sensor system for co, co₂ and ch₄ detection," *Sensors*, vol. 17, no. 10, p. 2221, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 31.
- [13] C. S. Goldenstein, R. M. Spearrin, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Infrared laser-absorption sensing for combustion gases," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 60, pp. 132–176, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 31.
- [14] D. Popa and F. Udrea, "Towards integrated mid-infrared gas sensors," *Sensors*, vol. 19, no. 9, p. 2076, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 31.
- [15] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, and H. Ning, "A survey on gas sensing technology," *Sensors*, vol. 12, no. 7, pp. 9635–9665, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 34.
- [16] J. Hodgkinson and R. P. Tatam, "Optical gas sensing: a review," *Measurement Science and Technology*, vol. 24, no. 1, p. 012004, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 18, 31 e 34.
- [17] M. Bolshov, Y. A. Kuritsyn, and Y. V. Romanovskii, "Tunable diode laser spectroscopy as a technique for combustion diagnostics," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 106, pp. 45–66, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 18, 21 e 34.
- [18] J. Jiang, G.-M. Ma, H.-T. Song, C. Li, Y.-T. Luo, and H.-B. Wang, "Highly sensitive detection of methane based on tunable diode laser absorption spectrum," in *Instrumentation and Measurement Technology Conference Proceedings (I2MTC), 2016 IEEE International*, pp. 1–5, IEEE, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 18, 21 e 34.
- [19] J. Jiang, M. Zhao, G.-M. Ma, H.-T. Song, C.-R. Li, X. Han, and C. Zhang, "TDLAS-based detection of dissolved methane in power transformer oil and field application," *IEEE Sensors Journal*, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 18, 21, 34 e 38.
- [20] E. Fontana, L. M. Urtiga, and J. Martins-Filho, "Feasibility of the modulation spectroscopy technique for dissolved gas analysis of insulating oils of high voltage transformers," in *2007 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference*, pp. 229–233, IEEE, 2007. Citado 8 vezes nas páginas 18, 31, 35, 36, 42, 46, 70 e 104.
- [21] E. Fontana, L. M. Urtiga, and J. F. Martins-Filho, "Sensor system for fault detection of high voltage transformers," in *SENSORS, 2008 IEEE*, pp. 1368–1370, IEEE, 2008. Citado na página 18.
- [22] V. H. Soares, C. R. L. de Moraes, R. A. de Lima, E. Fontana, and J. F. Martins-Filho, "Contributions to the optimization of an optical sensor for acetylene and carbon monoxide," in *2011 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC 2011)*, pp. 632–636, IEEE, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 18, 31, 46 e 51.

- [23] E. Fontana and J. F. Martins Filho, “Sistemas sensores em desenvolvimento no grupo de fotônica do des-ufpe,” *Revista de Tecnologia da Informação e Comunicação*, vol. 1, no. 1, pp. 20–27, 2011. Citado na página 18.
- [24] R. A. Lima, V. H. Soares, and E. Fontana, “Progresso no desenvolvimento de um sistema de detecção harmônica de monóxido de carbono para aplicações no setor elétrico.” em, *MOMAG 2012*, pp. 1–6, 2012. Citado na página 18.
- [25] V. H. Soares, R. A. Lima, and E. Gomes, V B e Fontana, “Limite de detecção de acetileno em uma célula espectrométrica de 25,4 cm projetada para aplicações no setor elétrico,” *MOMAG 2014*, pp. 1–5, 2012. Citado 4 vezes nas páginas 18, 31, 36 e 42.
- [26] V. H. Soares and E. Fontana, “Caracterização do transporte de acetileno através de interface líquido-gas por detecção harmônica do espectro molecular,” *MOMAG 2014*, pp. 1–4, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [27] E. Fontana and V. H. Soares, “Transport of acetylene through a liquid-gas interface measured by wavelength modulation spectroscopy,” *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications (JMoe)*, vol. 14, pp. 1–14, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [28] R. A. de Lima and E. Fontana, “Single controller of dfb lasers for the simultaneous detection of multiple gases in the near infrared,” in *2015 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC)*, pp. 1–4, IEEE, 2015. Citado na página 18.
- [29] V. H. Soares and E. Fontana, “Caracterização de efeitos de difusão no transporte de acetileno através de interface óleo-gás por detecção harmônica do espectro molecular,” *MOMAG 2016*, pp. 1–4, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- [30] R. A. de Lima, V. H. Soares, and E. Fontana, “Otimização na detecção harmônica de monóxido de carbono para aplicações no setor elétrico,” *MOMAG 2016*, pp. 1–5, 2016. Citado na página 18.
- [31] R. A. De Lima and E. Fontana, “Development of a control and acquisition module for the harmonic detection of multiple spectral lines,” *Measurement Science and Technology*, vol. 28, no. 3, p. 035901, 2017. Citado na página 18.
- [32] R. A. de Lima, V. H. Soares, and E. Fontana, “Análise de interferência óptica em experimentos de detecção harmônica de monóxido de carbono para aplicações no setor elétrico,” *MOMAG 2018*, pp. 1–5, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 51.
- [33] R. A. de Lima, V. H. Soares, J. F. Martins-Filho, and E. Fontana, “Tailoring a spectral line detection system for applications in dissolved gas analysis,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 293, pp. 178–188, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 18, 31 e 57.

- [34] D.-s. Qu, Y.-j. Hong, G.-y. Wang, and M.-d. Wang, "The simulation and experiment research of harmonic signals based on wavelength modulation spectroscopy," in *Optical Measurement Technology and Instrumentation*, vol. 10155, p. 101551I, International Society for Optics and Photonics, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 18, 21 e 35.
- [35] F. Wang, S. Jia, Y. Wang, and Z. Tang, "Recent developments in modulation spectroscopy for methane detection based on tunable diode laser," *Applied Sciences*, vol. 9, no. 14, p. 2816, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 21.
- [36] B. Keays, "Sobriety monitoring system," Jan. 19 2016. US Patent 9,239,323. Citado na página 21.
- [37] H. G. E. Martin, H. Rödjegård, J.-Å. Henning, and P. Zyrianov, "Integrated breath alcohol sensor system," Nov. 21 2017. US Patent 9,823,237. Citado na página 21.
- [38] H. Dong, F. J. Zhang, F. Y. Wang, Y. Y. Wang, J. Guo, G. Kanhar, J. Chen, J. Liu, C. Zhou, M. Yan, *et al.*, "Simultaneous on-line monitoring of propofol and sevoflurane in balanced anesthesia by direct resistive heating gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 1506, pp. 93–100, 2017. Citado na página 21.
- [39] R. B. Aggio, B. de Lacy Costello, P. White, T. Khalid, N. M. Ratcliffe, R. Persad, and C. S. Probert, "The use of a gas chromatography-sensor system combined with advanced statistical methods, towards the diagnosis of urological malignancies," *Journal of breath research*, vol. 10, no. 1, p. 017106, 2016. Citado na página 21.
- [40] C. Steffens, E. Franceschi, F. Corazza, P. Herrmann Jr, and J. V. Oliveira, "Gas sensors development using supercritical fluid technology to detect the ripeness of bananas," *Journal of food engineering*, vol. 101, no. 4, pp. 365–369, 2010. Citado na página 21.
- [41] T. Jochum, L. Rahal, R. J. Suckert, J. Popp, and T. Frosch, "All-in-one: a versatile gas sensor based on fiber enhanced raman spectroscopy for monitoring postharvest fruit conservation and ripening," *Analyst*, vol. 141, no. 6, pp. 2023–2029, 2016. Citado na página 21.
- [42] S. Jafarinejad, "Odours emission and control in the petroleum refinery: a review," *Current Science Perspectives*, vol. 2, no. 3, pp. 78–82, 2016. Citado na página 21.
- [43] A. Mujahid and F. L. Dickert, "Monitoring automotive oil degradation: analytical tools and onboard sensing technologies," *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 404, no. 4, pp. 1197–1209, 2012. Citado na página 21.
- [44] J. Fan, F. Wang, Q. Sun, F. Bin, J. Ding, and H. Ye, "SOFC detector for portable gas chromatography: High-sensitivity detection of dissolved gases in transformer oil," *IEEE*

- Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 24, pp. 2854–2863, Oct 2017. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 31.
- [45] F. J. Holler, D. A. Skoog, and S. R. Crouch, *Princípios de análise instrumental*. Bookman, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 30.
- [46] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan, *Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning, 2010. Citado 4 vezes nas páginas 22, 30, 31 e 33.
- [47] X.-d. Wang and O. S. Wolfbeis, “Fiber-optic chemical sensors and biosensors (2015–2019),” *Analytical chemistry*, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 31.
- [48] L. Guan, X. Feng, G. Xiong, and J. Xie, “Application of dielectric spectroscopy for engine lubricating oil degradation monitoring,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 168, no. 1, pp. 22–29, 2011. Citado na página 22.
- [49] D. Jamaludin, S. A. Aziz, and N. Ibrahim, “Dielectric based sensing system for banana ripeness assessment,” *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 5, no. 3, p. 286, 2014. Citado na página 22.
- [50] W. Demtröder, *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation*, vol. 1. Springer Science & Business Media, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 22, 30, 31 e 33.
- [51] W. Demtröder, *Laser spectroscopy: experimental techniques*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2013. Citado 4 vezes nas páginas 22, 31, 33 e 38.
- [52] P. Maddaloni, M. Bellini, and P. De Natale, *Laser-based measurements for time and frequency domain applications: a handbook*. CRC Press, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 22, 31 e 33.
- [53] J. Hodgkinson and R. P. Tatam, “Optical gas sensing: a review,” *Measurement Science and Technology*, vol. 24, no. 1, p. 012004, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 22, 31 e 33.
- [54] Y. Leblanc, R. Gilbert, M. Duval, and J. Hubert, “Static headspace gas chromatographic determination of fault gases dissolved in transformer insulating oils,” *Journal of Chromatography A*, vol. 633, no. 1-2, pp. 185–193, 1993. Citado na página 22.
- [55] ASTM, “D2779-92 (2002),” *Standard test method for estimation of solubility of gases in petroleum liquids*, 2002. Citado 4 vezes nas páginas 22, 39, 60 e 104.
- [56] ASTM, “D3612-02 (2009),” *Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography*, 2009. Citado 6 vezes nas páginas 22, 30, 39, 60, 77 e 104.

- [57] J. Jalbert and R. Gilbert, “Comparison between headspace and vacuum gas extraction techniques for the gas chromatographic determination of dissolved gases from transformer insulating oils,” in *Electrical Insulation, 1994., Conference Record of the 1994 IEEE International Symposium on*, pp. 123–129, IEEE, 1994. Citado na página 22.
- [58] M. Duval, “New techniques for dissolved gas-in-oil analysis,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 19, no. 2, pp. 6–15, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 60.
- [59] “Optimus™ DGA monitor opt100.” Disponível em: <<https://www.vaisala.com/en/products/instruments-sensors-and-other-measurement-devices/instruments-industrial-measurements/opt100>>. Acesso em: 04/02/2018. Citado na página 22.
- [60] “GAS-guard 8 online dissolved gas analysis (DGA) sensor.” Disponível em: <<https://www.energy.siemens.com/us/en/services/power-transmission-distribution/transformer-lifecycle-management/online-dga-monitoring.htm>>. Acesso em: 04/02/2018. Citado na página 23.
- [61] “Kelman DGA 900.” Disponível em: <<https://www.gegridsolutions.com/md/catalog/DGA900.htm>>. Acesso em: 04/02/2018. Citado na página 23.
- [62] “Myrkos - portable DGA microgc.” Disponível em: <<https://www.morganschaffer.com/products.php?id=6>>. Acesso em: 04/02/2018. Citado na página 23.
- [63] M. B. C. Stocco, “Avaliação do potencial de aplicação de óleos vegetais como fluidos isolantes em transformadores de distribuição da rede elétrica,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- [64] P. R. R. d. Matos, “Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes,” Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.
- [65] L. E. Friedenberg and R. M. C. Santana, “Propriedades de óleos isolantes de transformadores e a proteção do meio ambiente,” *IX Simpósio internacional de qualidade ambiental*, pp. 1–12, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- [66] A. de Oliveira, G. Fernandes, R. dos Anjos, T. Silva, and E. Oliveira, “Isolamento elétrico de subestações: Evolução da tecnologia e tendências,” *12th Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmissiton (CLAGTEE 2017)*, pp. 1–6, 2017. Citado na página 23.
- [67] ASTM, “D3487 (2009),” *Standard Specification for Mineral Insulating Oil Used in Electrical Apparatus*, 2009. Citado na página 23.

- [68] H. G. Erdman, *Electrical insulating oils*, vol. 998. ASTM International, 1988. Citado 4 vezes nas páginas 23, 28, 29 e 30.
- [69] E. Yuliastuti, *Analysis of dielectric properties comparison between mineral oil and synthetic ester oil*. PhD thesis, Delft University of Technology, Mekelweg 2, 2628 CD Delft, Netherlands, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- [70] J. E. Thomas, *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Interciência, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.
- [71] M. V. Real, *Metodologia e critérios de análise de alternativas energéticas para o transporte rodoviário no Brasil com o foco sustentabilidade*. PhD thesis, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes)–Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005. Citado na página 24.
- [72] M. A. Fahim, T. A. Al-Sahhaf, and A. S. Elkilani, *Introdução ao refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Campus, 2012. Citado na página 24.
- [73] A. Teymouri and B. Vahidi, “CO₂/CO concentration ratio: A complementary method for determining the degree of polymerization of power transformer paper insulation,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 33, no. 1, pp. 24–30, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- [74] E. O. d. Santos, “Determinação do grau de polimerização em papel isolante através da espectroscopia no infravermelho próximo e calibração multivariada,” Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- [75] C. T. F. D1.01.10, “Ageing of cellulose In mineral-oil insulated transformers,” CIGRE brochure no. 323, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- [76] P. E. Malaquias, *Estudo da degradação do papel isolante através de ensaios de envelhecimento*. PhD thesis, Universidade de Campinas, Campinas, SP, 2017. Citado na página 25.
- [77] NBR, “7070 (2006),” *Guia para Amostragem de Gases e Óleo em Transformadores e Análise dos Gases Dissolvidos*, vol. 7070, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 104.
- [78] NBR, “7274 (1999),” *Interpretação da Análise dos Gases de Transformadores em Serviço, projeto de revisão da NBR*, vol. 7274, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 104.
- [79] IEEE, “IEEE STD C57.104-2008,” *IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil-Immersed Transformers*, pp. 1–36, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 30.
- [80] IEC, “60599,” *Guide for the interpretation of dissolved gas analysis and gas-free*, p. 2007, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 30.

- [81] H. M. McNair, J. M. Miller, and N. H. Snow, *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- [82] N. A. Bakar, A. Abu-Siada, and S. Islam, “A review of dissolved gas analysis measurement and interpretation techniques,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 30, pp. 39–49, May 2014. Citado na página 30.
- [83] Z. Wu, L. Zhai, X. He, and Q. Yu, “High-limit detection and accurate analysis of acetylene in transformer oil gases with a tunable laser-based photoacoustic spectrometer,” *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, vol. 50, no. 2, pp. 210–216, 2014. Citado na página 31.
- [84] Z. Mao and J. Wen, “Detection of dissolved gas in oil–insulated electrical apparatus by photoacoustic spectroscopy,” *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 31, no. 4, pp. 7–14, 2015. Citado na página 31.
- [85] K. Nagapriya, S. Sinha, R. Prashanth, S. Poonacha, G. Chaudhry, A. Bhattacharya, N. Choudhury, S. Mahalik, and S. Maity, “Laser calorimetry spectroscopy for ppm-level dissolved gas detection and analysis,” *Scientific reports*, vol. 7, p. 42917, 2017. Citado na página 31.
- [86] L. Wang, L. Wang, Y. Zhang, J. Pan, S. Li, X. Sun, B. Zhang, and H. Peng, “Weaving sensing fibers into electrochemical fabric for real-time health monitoring,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 42, p. 1804456, 2018. Citado na página 31.
- [87] T. Yoshizawa, *Handbook of optical metrology: Principles and Applications*. CRC Press, 2017. Citado na página 31.
- [88] Z. Ding, C. Wang, K. Liu, J. Jiang, D. Yang, G. Pan, Z. Pu, and T. Liu, “Distributed optical fiber sensors based on optical frequency domain reflectometry: A review,” *Sensors*, vol. 18, no. 4, p. 1072, 2018. Citado na página 31.
- [89] D. Fischer, A. Hertwig, U. Beck, D. Negendank, V. Lohse, M. Kormunda, and N. Esser, “Dependence of the optical constants and the performance in the spree gas measurement on the thickness of doped tin oxide over coatings,” *Applied Surface Science*, vol. 421, pp. 480–486, 2017. Citado na página 31.
- [90] J. Nürnberg, C. G. Alfieri, Z. Chen, D. Waldburger, N. Picqué, and U. Keller, “An unstabilized femtosecond semiconductor laser for dual-comb spectroscopy of acetylene,” *Optics express*, vol. 27, no. 3, pp. 3190–3199, 2019. Citado na página 31.
- [91] B. Kühnreich, M. Höh, S. Wagner, and V. Ebert, “Direct single-mode fibre-coupled miniature white cell for laser absorption spectroscopy,” *Review of scientific instruments*, vol. 87, no. 2, p. 023111, 2016. Citado na página 31.

- [92] Y. Zhao, A. S. Wexler, F. Hase, Y. Pan, and F. M. Mitloehner, “Detecting nitrous oxide in complex mixtures using fir spectroscopy: Silage gas,” *Journal of Environmental Protection*, vol. 7, no. 12, p. 1719, 2016. Citado na página 31.
- [93] M. Dong, C. Zheng, S. Miao, F. Song, and Y. Wang, “A mid-infrared carbon monoxide sensor system using wideband absorption spectroscopy and a single-reflection spherical optical chamber,” *Infrared Physics & Technology*, vol. 85, pp. 450–456, 2017. Citado na página 31.
- [94] B. Li, C. Zheng, H. Liu, Q. He, W. Ye, Y. Zhang, J. Pan, and Y. Wang, “Development and measurement of a near-infrared CH₄ detection system using 1.654 μm wavelength-modulated diode laser and open reflective gas sensing probe,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 225, pp. 188–198, 2016. Citado na página 31.
- [95] S. Al-Jalali and M. S. El-Daher, “A set up to detect the absorption lines of atmospheric gas molecules,” *Journal of Optics*, vol. 46, no. 2, pp. 122–131, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 34.
- [96] Y. Guo and L. Sun, “Biconic white multipass cell design based on a skew ray-tracing model,” *Applied optics*, vol. 56, no. 27, pp. 7586–7595, 2017. Citado na página 31.
- [97] P. Atkins, J. De Paula, and R. Friedman, *Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry*. Oxford University Press, 2009. Citado na página 31.
- [98] A. E. Siegman, *Lasers*, ch. 4, pp. 176–220. University Science Books, 1986. Citado 3 vezes nas páginas 31, 32 e 61.
- [99] E. Hecht, *Optics*. Pearson Education India, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [100] E. Fontana, “EE985 fundamentos de Óptica e propagação de luz,” Disponível em <<https://www.ufpe.br/fontana/ee985>>. Acesso: em 26 abril de 2020. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [101] J. M. Stone and W. Wintringham, “Radiation and optics,” *Physics Today*, vol. 17, p. 86, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 32.
- [102] “Hitran online,” Disponível em <<https://hitran.org>>. Acesso: em 26 julho de 2017. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- [103] I. Gordon, L. Rothman, C. Hill, R. Kochanov, Y. Tan, P. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K. Chance, B. Drouin, J.-M. Flaud, R. Gamache, J. Hodges, D. Jacquemart, V. Perevalov, A. Perrin, K. Shine, M.-A. Smith, J. Tennyson, G. Toon, H. Tran, V. Tyuterev, A. Barbe, A. Császár, V. Devi, T. Furtenbacher, J. Harrison, J.-M. Hartmann, A. Jolly, T. Johnson, T. Karman, I. Kleiner, A. Kyuberis, J. Loos, O. Lyulin, S. Massie, S. Mikhailenko, N. Moazzen-Ahmadi, H. Müller, O. Naumenko, A. Nikitin, O. Polyansky,

- M. Rey, M. Rotger, S. Sharpe, K. Sung, E. Starikova, S. Tashkun, J. V. Auwera, G. Wagner, J. Wilzewski, P. Wcisło, S. Yu, and E. Zak, “The HITRAN2016 molecular spectroscopic database,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 203, pp. 3–69, dec 2017. Citado na página 32.
- [104] A. Kosterev, “Cap 07: Photo-acoustic spectroscopy,” in *Laser Spectroscopy for Sensing*, pp. 208–234, Elsevier, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 38.
- [105] K. Zhang, S. Liu, S. Chen, Q. Zhao, L. Zhang, X. Li, W. Wang, and Y. Wu, “Optical humidity detection based on tunable diode laser absorption spectroscopy,” in *Second International Conference on Photonics and Optical Engineering*, vol. 10256, p. 102561Q, International Society for Optics and Photonics, 2017. Citado na página 34.
- [106] W. Liang, Y. Bi, Q. Zhou, X. Dong, and T. Lv, “Developing CH₄ detection limit at $\lambda = 1.654 \mu\text{m}$ by suppressing optical interference fringes in wavelength modulation spectroscopy,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, pp. 2614–2620, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- [107] A. Hartmann, R. Strzoda, R. Schrobenauser, and R. Weigel, “Ultra-compact TDLAS humidity measurement cell with advanced signal processing,” *Applied Physics B*, vol. 115, no. 2, pp. 263–268, 2014. Citado na página 34.
- [108] R. Yang, X. Dong, Y. Bi, and T. Lv, “A method of reducing background fluctuation in tunable diode laser absorption spectroscopy,” *Optics Communications*, vol. 410, pp. 782–786, 2018. Citado na página 34.
- [109] S. Kassi and A. Campargue, “Cavity ring down spectroscopy with $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ sensitivity,” *The Journal of chemical physics*, vol. 137, no. 23, p. 234201, 2012. Citado na página 34.
- [110] Y. Shi, *Herriott Cell and Robert Cell-based Multipass Optical Delay Devices for Binary White Cell-based True-Time Delay Systems*. PhD thesis, The Ohio State University, 2013. Citado na página 34.
- [111] V. H. Soares, “Otimização de um sensor óptico para detecção específica de gases dissolvidos em óleo de transformador,” Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, PE, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 35, 42, 51, 56 e 104.
- [112] H. Chang, J. Chang, P. Wang, and C. Zhu, “Comparison of preprocessing technique of second harmonic detection with tunable diode laser,” *Optical and Quantum Electronics*, vol. 48, no. 3, p. 211, 2016. Citado na página 35.
- [113] J. A. Silver, “Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods,” *Applied optics*, vol. 31, no. 6, pp. 707–717, 1992. Citado na página 38.

- [114] R. S. Brown, I. Kozin, Z. Tong, R. D. Oleschuk, and H.-P. Loock, “Fiber-loop ring-down spectroscopy,” *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 23, pp. 10444–10447, 2002. Citado na página 38.
- [115] K. Atherton, G. Stewart, and B. Culshaw, “Cavity ring-down in a fibre amplifier loop and combination with wavelength modulation spectroscopy [gas detection],” in *Optical Fiber Sensors Conference Technical Digest, 2002. Ofs 2002, 15th*, pp. 581–584, IEEE, 2002. Citado na página 38.
- [116] H. H. Alali, *Fiber loop ringdown gas flow and humidity sensors*. Mississippi State University, 2014. Citado na página 38.
- [117] H. Alali and C. Wang, “Fiber loop ringdown humidity sensor,” *Applied optics*, vol. 55, no. 31, pp. 8938–8945, 2016. Citado na página 38.
- [118] K. H. Michaelian, *Photoacoustic IR spectroscopy: instrumentation, applications and data analysis*. John Wiley & Sons, 2010. Citado na página 38.
- [119] G. Karaiskakis and D. Gavril, “Determination of diffusion coefficients by gas chromatography,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1037, no. 1-2, pp. 147–189, 2004. Citado na página 38.
- [120] E. L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, 2009. Citado 3 vezes nas páginas 38, 95 e 96.
- [121] S. R. Upreti, *Experimental measurement of gas diffusivity in bitumen: results for CO₂, CH₄, C₂H₆, and N₂*. Calgary, 2000. Citado na página 38.
- [122] T. Schmidt, T. H. Leshchyshyn, and V. R. Puttagunta, “Diffusivity of carbon dioxide into athabasca bitumen,” Jan 1982. Citado na página 38.
- [123] T. Nguyen, S. Ali, *et al.*, “Effect of nitrogen on the solubility and diffusivity of carbon dioxide into oil and oil recovery by the immiscible wag process,” *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 37, no. 02, 1998. Citado na página 38.
- [124] M. R. Riazi, “A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 14, no. 3-4, pp. 235–250, 1996. Citado 4 vezes nas páginas 38, 90, 95 e 97.
- [125] J. Jalbert, R. Gilbert, and P. Tetreault, “Simultaneous determination of dissolved gases and moisture in mineral insulating oils by static headspace gas chromatography with helium photoionization pulsed discharge detection,” *Analytical chemistry*, vol. 73, no. 14, pp. 3382–3391, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.

- [126] Y. Zhang, C. Hyndman, and B. Maini, “Measurement of gas diffusivity in heavy oils,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 25, no. 1-2, pp. 37–47, 2000. Citado 4 vezes nas páginas 38, 39, 90 e 100.
- [127] A. Fayazi, S. Kryuchkov, and A. Kantzas, “Evaluating diffusivity of toluene in heavy oil using nuclear magnetic resonance imaging,” *Energy & Fuels*, vol. 31, no. 2, pp. 1226–1234, 2017. Citado na página 39.
- [128] N. Snow and G. Bullock, “Novel techniques for enhancing sensitivity in static headspace extraction-gas chromatography,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1217, no. 16, pp. 2726–2735, 2010. Citado na página 39.
- [129] J. Jalbert, R. Gilbert, and M. El Khakani, “Comparative study of vapor-liquid phase equilibrium methods to measure partitioning coefficients of dissolved gases in hydrocarbon oils,” *Chromatographia*, vol. 56, no. 9-10, pp. 623–630, 2002. Citado 5 vezes nas páginas 39, 64, 71, 77 e 90.
- [130] Anritsu, “Datasheets: Laser 1567(gb5a016) and laser 1531(d17731),” Disponível em <<https://www.anritsu.com/en-AU/sensing-devices>>. Acesso: em 26 abril de 2020. Citado na página 41.
- [131] Thorlabs, “7265 dual phase dsp lock-in amplifier,” Disponível em <<https://www.ameteki.com/products/lock-in-amplifiers/7265-dual-phase-lock-in-amplifier>>. Acesso: em 26 abril de 2020. Citado na página 43.
- [132] Thorlabs, “DET410 - high speed InGaAs Photo Detector, 70Mhz BW, 700 to 1800nm.” Disponível em:<<https://www.thorlabs.com/thorproduct.cfm?partnumber=DET410>>. Acesso em: 04/05/2016. Citado na página 44.
- [133] G. R. Gray and R. Roy, “Bistability and mode hopping in a semiconductor laser,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 8, pp. 632–638, Mar 1991. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 53.
- [134] R. Tkach and A. Chraplyvy, “Regimes of feedback effects in 1.5- μm distributed feedback lasers,” *Journal of Lightwave Technology*, vol. 4, pp. 1655–1661, November 1986. Citado na página 53.
- [135] B. C. Garrett, G. K. Schenter, and A. Morita, “Molecular simulations of the transport of molecules across the liquid/vapor interface of water,” *Chemical Reviews*, vol. 106, no. 4, pp. 1355–1374, 2006. PMID: 16608184. Citado na página 60.
- [136] H. S. Fogler, *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 4a. Edição LTC, 2012. Citado na página 61.

- [137] V. H. Soares and E. Fontana, “Caracterização de efeitos de difusão no transporte de acetileno através de interface Óleo-gás por detecção harmônica do espectro molecular,” *MOMAG 2016*, vol. 1, no. 1, pp. 1–6, 2016. Citado na página 64.
- [138] G. B. Arfken, H. J. Weber, and F. E. Harris, “Chapter 20 - integral transforms,” in *Mathematical Methods for Physicists (Seventh Edition)* (G. B. Arfken, H. J. Weber, and F. E. Harris, eds.), pp. 963 – 1046, Boston: Academic Press, seventh edition ed., 2013. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 68.
- [139] E. Fontana, V. H. Soares, L. Urtiga, and J. F. Martins-Filho, “Modeling partition dynamics through multiple interfaces and characterization by wavelength modulation spectroscopy,” *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 316, p. 112339, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 69 e 105.
- [140] L. S. Wang, Z. X. Lang, and T. M. Guo, “Measurement and correlation of the diffusion coefficients of carbon dioxide in liquid hydrocarbons under elevated pressures,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 117, no. 1-2, pp. 364–372, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 90 e 100.
- [141] V. H. Soares and E. Fontana, “Diffusion of dissolved acetylene molecules through a transformer oil column measured by WMS,” Disponível em <<https://www.youtube.com/watch?v=38uAxujeKVg>>. Acesso: em 17 Abril de 2020. Citado 2 vezes nas páginas 94 e 101.
- [142] J. Crank, *The mathematics of diffusion*. Oxford university press, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 95 e 96.
- [143] Y. L. Hoo, W. Jin, H. L. Ho, and D. N. Wang, “Measurement of gas diffusion coefficient using photonic crystal fiber,” *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 15, pp. 1434–1436, Oct 2003. Citado na página 95.
- [144] W. Ye, J. Hao, Y. Chen, M. Zhu, Z. Pan, and F. Hou, “Difference analysis of gas molecules diffusion behavior in natural ester and mineral oil based on molecular dynamic simulation,” *Molecules*, vol. 24, no. 24, 2019. Citado na página 100.